



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA

TESIS TITULADA:

“INFLUENCIA DE LA MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN
EN LA RESPUESTA ÓPTICA DE NANOALEACIONES
DE ORO-PLATA”

QUE PRESENTA:

Martin Alfonso Ibarias Alfaro

ASESORES DE TESIS:

Asesor Externo: Dra. Ana Lilia González Ronquillo

Asesor Interno: Dra. Estela de Lourdes Juárez Ruiz



PUEBLA DE ZARAGOZA

VERANO 2014

Dedicatoria

Quiero dedicar el siguiente trabajo a todas aquellas personas que directa e indirectamente contribuyeron para que yo pudiese culminar mis estudios de licenciatura, y en especial, a todas aquellos que me apoyaron para que yo desarrollara este trabajo.

Desde el fondo de mi ser, quiero Dedicar este trabajo a Dios, quien me dio la vida y quien desde mi infancia se ha encargado de alimentar mi espíritu y mi mente mediante aquellos seres queridos quienes fueron y son mis mentores, profesores, maestros, amigos ó más que una familia para mí.

Especialmente, A mis señores padres, Carlos y Lulu, quienes han sido aquellas personitas que siempre me han querido, cuidado y amado; y quienes me inculcaron el amor y pasión por el conocimiento, la cultura y por la vida misma sin dejar a un lado el crecimiento y cultivo espiritual, el cual siempre me procuraron con valores, enseñanzas de cariño, de respeto, y de amor a los demás...
Los amo.

También me gustaría dedicar este trabajo a mis dos hermanos Carlos y Diana, los cuales siempre me han acompañado desde antes que yo pudiera verlos con mis ojos..., desde antes que pudiera platicar, discutir o reír con ellos.

A mis dos abuelas, Conchi que siempre me ha cuidado, procurado y mimado de la misma manera que mis padres. Y a mi abuelita Viky, a quien llevo en mis recuerdos con mucho cariño por todas sus enseñanzas y muestras de afecto hacia mí.

Finalmente pero No menos importantes, quiero dedicar este trabajo a mis profesores, y especialmente a mis dos asesoras Ana y Estela, porqué sin ellas, este trabajo no hubiera podido iniciarse y mucho menos terminarse.

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento es para todas aquellas personas que hicieron posible la realización de este trabajo desde todos los puntos de vista, principalmente a los académicos que me ayudaron directamente a la realización del proyecto de tesis:

A la Dra. Ana Lilia González Ronquillo por todos los conocimientos en física e investigación compartidos durante la realización de mi trabajo, por su paciencia, por su entusiasmo, pero principalmente por todo el tiempo invertido para que yo aprendiera cosas nuevas y para que en conjunto pudiésemos terminar este trabajo.

A la Dra. Estela de Lourdes Juárez Ruiz por la constante supervisión durante la realización del trabajo, por haber estado siempre al tanto y en disposición de atender mis preocupaciones referentes al proyecto en general; además, por todo el tiempo invertido y por compartir muchos de sus conocimientos conmigo.

A la Dra. Mercedes Portillo Sampedro, quien me dio la oportunidad de vincularme con el Instituto de Física de la BUAP para realizar un proyecto de tesis.

A todos mis profesores de la Licenciatura, por todos los conocimientos en matemáticas, física, ciencias de la salud e ingeniería compartidos, además de los consejos y apoyo ofrecido.

Un agradecimiento especial al Dr. Alejandro Ramírez Páramo, M.C. Marco Bello Ramírez, Dr. Luis Méndez Bognanni y al c.Dr. Richard Torrealba Meléndez, quienes fueron los que impulsaron mi interés en las áreas de matemáticas, salud y óptica.

A los miembros de mi jurado: Dr. Eladio Flores Mena, Dr. Tomás Díaz Becerril y al Dr. Salvador Alcántara Iniesta, quienes atendieron mis dudas y sugirieron mejoras y correcciones al trabajo y a la presentación del mismo; además, también les agradezco todos los consejos que me compartieron.

A la VIEP-BUAP, por el apoyo económico al proyecto y la beca que me proporcionó para distintos fines relacionados al proyecto y a la tesis.

Al cuerpo académico de Materiales Avanzados por el apoyo que me otorgó mientras se desarrolló el proyecto de tesis.

Resumen

El Au y la Ag son dos metales nobles que a escala nanométrica han sido ampliamente explotados en beneficio de diversas áreas de la medicina, biología, química, etc. Su importancia radica en la viabilidad de excitar en ellos plasmones de superficie (PS) a longitudes de onda del visible. En el caso de nanopartículas (NPs) monometálicas hechas de estos materiales, existe gran variedad de literatura dedicada al estudio de sus propiedades físicas y químicas, por lo que actualmente se entiende bien cómo influyen el tamaño y la forma de la NP sobre sus propiedades ópticas.

En el caso de nanoaleaciones de Au y Ag (NA Au-Ag) la concentración porcentual de cada material es relevante en la determinación de su respuesta óptica, tal como se ha observado en resultados experimentales. Por otro lado, existen varios estudios teóricos para modelar la función dieléctrica de NAs Au-Ag a distintas concentraciones de un material y otro.

En el presente trabajo mostramos simulaciones numéricas de los espectros de extinción de NAs de formas poliedrales y esféricas con diferentes concentraciones porcentuales de Au y Ag, derivadas de la aproximación de dipolo discreto y la Teoría de Mie. El cubo, cuboctaedro, icosaedro y el decaedro de Marks son las formas poliedrales consideradas. También presentamos un análisis detallado de cómo el medio que rodea a la NA afecta la posición e intensidad de los plasmones de superficie. Por último, se muestra un análisis detallado de las funciones dieléctricas para cada concentración porcentual de Au-Ag y como estas influyen en la respuesta óptica de una NA.

Índice

Resumen

1. Introducción	1
1.1. Antecedentes.....	3
1.1.1 Nanopartículas monometálicas de Au y Ag.....	3
1.1.2 Nanoaleación de Au-Ag.....	4
1.2. Planteamiento del problema.....	5
1.3. Objetivos.....	6
1.3.1. Objetivo General.....	6
1.3.2. Objetivos Particulares.....	6
1.4. Justificación.....	6
2. Fundamentos teóricos	7
2.1. El fenómeno de plasmón de superficie.....	7
2.2. Absorción y dispersión de una onda EM por un objeto.....	8
2.3. Ecuaciones de Maxwell.....	9
2.4. Función Dieléctrica.....	11
2.4.1. Contribución Intrabanda: Modelo de Drude.....	11
2.4.2. Modelo de Drude-Kreibig: Corrección de tamaño.....	13
2.4.3. Contribución interbanda.....	15
2.4.4. Modelado de la función dieléctrica de una nanoaleación.....	15
2.5. Teoría de Mie.....	17
2.5.1. Eficiencias de absorción, dispersión y extinción de una NP esférica.....	19
2.5.2. Aproximación dipolar o estática.....	20
2.5.3. Software MiePlot.....	22
2.6. Aproximación de dipolo discreto (DDA).....	22
2.6.1. Ecuaciones fundamentales de DDA y secciones transversales.....	23
2.6.2. Polarizabilidad de Clausius-Mossotti.....	25
2.6.3. Código numérico DDSCAT 7.3.....	29
3. Resultados y Discusión	31
3.1. Respuesta óptica de NAs esféricas.....	31
3.1.1. Respuesta óptica con y sin efectos disipativos.....	32
3.1.2. Respuesta óptica de NAs esféricas en diferentes medios.....	35
3.2. Respuesta óptica de NAs de morfología poliedral.....	41
3.2.1. Cubo.....	42
3.2.1.1. Cubo en diferentes medios.....	44
3.2.2. Cuboctaedro.....	45

3.2.2.1. Cuboctaedro en diferentes medios.....	46
3.2.3. Icosaedro.....	48
3.2.3.1. Icosaedro en diferentes medios.....	49
3.2.4. Decaedro de Marks.....	51
3.3. Comparación de las 5 Morfologías.....	52
3.4. Análisis de morfología poliedral sin efectos disipativos.....	54
3.4.1. Cubo.....	55
3.4.2. Cuboctaedro.....	56
3.5. Función dieléctrica: contribución interbanda, intrabanda y total de una NA de Au y Ag.....	59
3.5.1. Función dieléctrica de una NP compuesta de 100% Ag.....	59
3.5.2. Función dieléctrica de una NP compuesta de 100% Au.....	62
3.5.3. Función dieléctrica de una NA compuesta de 60% Ag y 40% Au.....	63
3.5.4. Función dieléctrica de una NA compuesta de 20% Ag y 80% Au.....	64
3.5.5. Un máximo que no es una RPS.....	64
4. Conclusiones	66
Referencias	
Anexos	
Glosario	

1. Introducción

A lo largo del tiempo los científicos y tecnólogos han enfocado sus esfuerzos en el estudio y desarrollo de sistemas a escalas cada vez menores e involucrados en diversas áreas y especialidades. Derivado de ello, se ha logrado gran cantidad de beneficios para el ser humano y la naturaleza.

Cabe destacar la ciencia y tecnología a escala nanométrica, donde el objeto de interés se caracteriza por tener al menos una de sus dimensiones en el rango de 1 a 100 nanómetros (1 nanómetro equivale a 10^{-9} m). A estos campos de conocimiento se les denomina nanociencia y nanotecnología, respectivamente. Entre sus objetivos, buscan desarrollar nanomateriales y nanoestructuras con propiedades ópticas, térmicas, electrónicas, entre otras propiedades físicas y químicas, excepcionales, inclusive mejores que las de los materiales o aleaciones a escala macroscópica. Se pretende que esos nuevos materiales sirvan en el desarrollo de aplicaciones y nuevas tecnologías.

Es importante destacar la contribución de la nanociencia en la electrónica, donde gracias a ella, se han podido desarrollar nuevos y mejores dispositivos electrónicos a partir del uso de materiales nanoestructurados con mejores propiedades físicas y químicas. Un ejemplo de ello, es el desarrollo de guías de ondas y transistores a escala nanométrica. Por ejemplo, respecto al desarrollo de guías de ondas y antenas, se han utilizado nanoalambres de metal con propiedades que mejoran la propagación de luz a través de éstos gracias a la reducción de pérdidas óhmicas y reducción significativa del decaimiento por radiación. También, se han utilizado nanoalambres específicamente de plata, nanoalambres decorados con nanopartículas (NPs) de plata y otros terminados con una sola nanopartícula (NP), esto con el fin de reducir las dimensiones físicas de componentes optoelectrónicos, nano ópticos y para aplicaciones de microscopía de alta resolución [1].

Otro ejemplo son los avances en la miniaturización de los dispositivos electrónicos, donde a la fecha, ya se ha logrado poner un solo átomo de fósforo como dopante dentro de un dispositivo epitaxial de silicio para crear un transistor de un solo átomo. Este transistor opera a temperaturas del helio líquido y las mediciones de transporte de electrones en milikelvins confirman la presencia de niveles cuánticos en el espectro de energía en el átomo de fósforo [2].

Por otro lado, la nanotecnología trabajando en conjunto con la ingeniería biomédica y biotecnología, ha incursionado también en aplicaciones biomédicas, enfocándose particularmente en el desarrollo de tecnologías para mejorar el diagnóstico, tratamiento y creación de productos o dispositivos médicos, en particular, para atacar diferentes afecciones y patologías. Por mencionar algunas de estas, se encuentran algunos tipos de cáncer, Alzheimer, diabetes, y otras. En este ámbito, las nanociencias han contribuido enormemente desarrollando nanomateriales biocompatibles.

Respecto al tratamiento y detección temprana del cáncer, se puede mencionar el trabajo publicado por Maëlle Perfézou y colaboradores. Ellos mencionan que las NPs de oro entregan señales ópticas lo suficientemente potentes en las células por lo que se pueden utilizar en biosensores electroquímicos para biomarcadores de cáncer o células tumorales. Además pueden ser funcionalizadas para mejorar su capacidad de unirse y señalar la presencia de proteínas. Pueden ser recubiertas con anticuerpos, antígenos, enzimas específicas para una proteína, receptores expuestos en la superficie de las células tumorales o con biomarcadores específicos de cáncer [3].

Con lo anterior hacemos énfasis en la importancia actual que tiene el estudio de los nanomateriales. En particular, los ejemplos mencionados, involucran el aprovechamiento de las propiedades de las NPs metálicas, esto es debido a que presentan propiedades importantes de absorción o dispersión de energía electromagnética (EM) gracias al fenómeno de plasmón de superficie (PS), el cual se describirá más adelante. Por lo anterior a estas NPs, también se les llama NPs plasmónicas.

La utilidad de las NPs plasmónicas en el desarrollo de sensores, imagen, fotodiagnóstico y optoelectrónica se ha traducido en un fuerte interés hacia el desarrollo de métodos de síntesis sencillos para su preparación y el estudio de sus propiedades físicas y químicas desde el punto de vista teórico y experimental. En laboratorio, se ha logrado la síntesis o crecimiento de NPs de Au y Ag de forma cúbica, icosaedrales, decaedrales, octaedrales, y otras. NPs de Au cúbicas presentan un color rojizo, mientras que las octaedrales pueden verse en tonalidades de rosa; esto es un claro ejemplo de cómo la forma o morfología influye en las propiedades ópticas de la NP.

Más aún, las propiedades de las NPs plasmónicas las hacen ideales en varias tecnologías, incluyendo la mejora de la fluorescencia en los sensores, sondas nanobiosensoras, dispositivos fotónicos y nanoguías de onda.

Por otro lado, NPs compuestas por dos metales (bimetálicas) están siendo estudiadas a fondo por las ventajas únicas que ofrecen sobre sus contrapartes de un solo metal. Por ejemplo, en la actividad catalítica y la selectividad mejorada, ajuste fino de las propiedades ópticas, el magnetismo, la entrega de genes, y en dispositivos electrónicos [4].

Respecto a las propiedades físicas y químicas de las NPs bimetálicas se ha observado que son una combinación de las propiedades que caracterizan cada material que la compone. Sin embargo, a la fecha no se tiene una clara idea de esta relación, por ello es importante realizar estudios que ayuden a entender con mayor claridad los fenómenos observados.

En este trabajo, se realizó el cálculo teórico y numérico de la respuesta óptica de NPs bimetálicas de Ag-Au en arreglo de aleación, tomando en cuenta la influencia del

medio ambiente circundante y concentración de un material y otro. Además, cabe destacar que nosotros hicimos el estudio para NPs de diferentes formas poliedrales y no solamente de esféricas.

En la siguiente sección se hablará un poco acerca de algunos trabajos teóricos y experimentales de NPs monometálicas y bimetálicas que se han realizado a lo largo del tiempo, los cuales nos sirvieron como base para plantear nuestra investigación.

1.1. Antecedentes

1.1.1 Nanopartículas monometálicas de Au y Ag

Existen muchos trabajos en los que se habla de las diferentes morfologías que se presentan en las NPs metálicas, desde esferas y cubos, hasta estrellas y cubos truncados. En la figura (1) podemos ver micrografías de NPs metálicas de alrededor de 100 nm, donde se observan algunas de las distintas formas que se han logrado sintetizar.

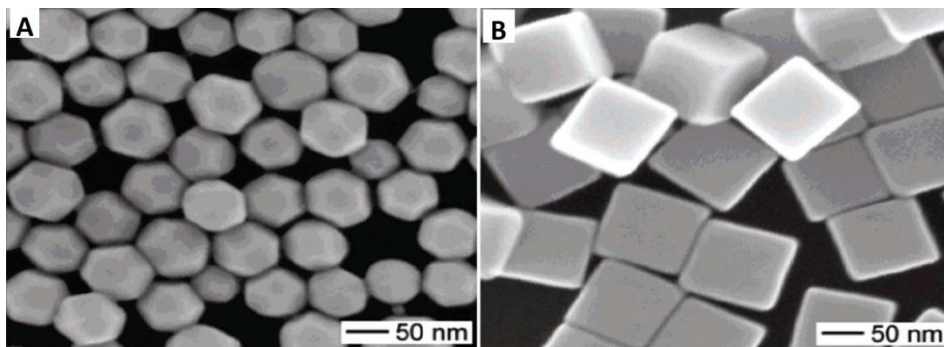


Figura 1: Micrografías SEM de NPs metálicas de alrededor de 100 nm de tamaño. En A se observan cubos truncados. En B se puede ver cubos perfectos. Figura tomada de tesis doctoral de A. L. González [5].

Además de los esfuerzos en desarrollar mejores métodos de síntesis de NPs metálicas, existe gran interés en calcular la respuesta óptica mediante métodos de simulación teóricos y numéricos. Algunos de los métodos de simulación numérica que más se han utilizado para calcular respuesta óptica de NPs metálicas son la teoría de Mie principalmente, diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD), Time-Dependent Local-Density Approximation (TDLDA) y aproximación de dipolo discreto (DDA por sus siglas en inglés).

Por ejemplo, en trabajos recientes publicados por A. L. González y C. Noguez, se ha reportado el uso de DDA como un método que logra aproximar bien la respuesta óptica de NP de diferentes morfologías compuestas por algunos metales nobles como Ag, Au y Cu [5] [6] [7]. Además, de estos estudios previos, es importante mencionar que básicamente los esfuerzos de los investigadores se han centrado en conocer todo

acerca de los PS de estas NPs, en particular, conocer los factores que provocan las distintas posiciones de las frecuencias de resonancia de los PS.

En general, estos y otros trabajos más, han demostrado que las posiciones donde se logra excitar a los plasmones o resonancias dependen principalmente de la forma y el tamaño de la NP, además del medio ambiente donde ésta se encuentre.

Así como existen trabajos sobre el estudio de propiedades ópticas y electrónicas de NPs de un solo metal, existen muchos acerca de NPs bimetálicas.

1.1.2 Nanoaleación de Au-Ag

Como se mencionó anteriormente, una NP bimetálica, es aquella que está formada por 2 metales; por lo tanto, una nanoaleación (NA) es una NP bimetálica, la cual está formada por un cúmulo compuesto por átomos de un metal y otro, los cuales están mezclados entre sí [8]. El ordenamiento de dichos átomos puede ser de forma ordenada, o desordenada como se muestra en la figura (1.1).

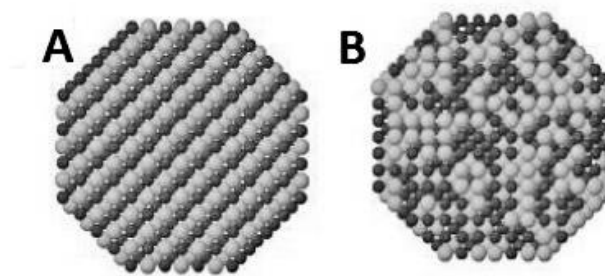


Figura 1.1: Esquema representativo del ordenamiento de los átomos en una NA o NP bimetálica del tipo mezclada. En A se observa un patrón ordenado. En B se observa un patrón desordenado. Imagen adaptada de la referencia [8].

En este trabajo se analiza la respuesta óptica de NPs bimetálicas del tipo mezcladas, sin enfocarse en el orden específico de los átomos en su interior.

Al igual que en las NPs de un solo metal, en las NAs los esfuerzos de los investigadores se centran en estudiar los distintos factores que influyen en su respuesta óptica y en desarrollar nuevos y mejores métodos de síntesis de las mismas.

Algunos ejemplos de trabajos experimentales previos sobre NAs son como el publicado en el 2009 por Kevin J. Major et al. Aquí mencionan que los métodos más comunes para sintetizar NAs son los basados en síntesis química en fase líquida, como correducción, reducción sucesiva y descomposición térmica. En particular, ellos desarrollaron un método fotoquímico que básicamente consiste en la colocación de una solución sobre un sustrato, a la cual se le hace incidir luz de xenón de cierta potencia durante cierto tiempo para producir las NAs Ag-Au [4].

Otro ejemplo se puede ver en el trabajo realizado por Belotelov VI et al. en el 2006, donde se comparan resultados obtenidos por simulación numérica con experimentales. En este trabajo, los investigadores lograron sintetizar NAs esféricas de Ag-Au, y midieron sus espectros de extinción [9]. De igual forma, utilizando la teoría de Mie y la función dieléctrica de una NA como una combinación lineal de las funciones dieléctricas de Ag y Au, simularon numéricamente la respuesta óptica de sus NAs en función de la concentración de Au y compararon con el experimento, encontrando que para NAs de poco más de 5nm de tamaño, el espectro teórico y experimental era prácticamente el mismo y, además, que conforme el porcentaje de Ag aumenta, el espectro se desplaza hacia longitudes de onda menores.

A la par del desarrollo de métodos experimentales cada vez mejores, grupos de investigadores teóricos tratan de desarrollar nuevos modelos y teorías que ayuden a validar y a entender las observaciones experimentales. Por ejemplo en el año 2000, E. Cottancin et al. [10], sintetizaron NA de 50% de Ag y 50% de Au de entre 2 nm y 3nm de diámetro, a las cuales les midieron sus espectros de absorción por medio de un espectrofotómetro UV-Vis, encontrando que la resonancia del plasmón de la NA se encontraba en una posición intermedia entre la resonancia de Ag y la resonancia de Au puros. Además ellos encontraron que conforme el tamaño de la NA iba aumentando, el PS se desplazaba hacia frecuencias mayores, o bien, hacia longitudes de onda menores. Posteriormente, debido al pequeño tamaño de las NAs que ellos sintetizaron, pudieron utilizar TDLDA para calcular el espectro numéricamente, tomando en cuenta una función dieléctrica efectiva compuesta de un porcentaje Ag y Au. Finalmente, al comparar sus resultados teóricos con los experimentales, encontraron espectros similares.

Por otro lado, otros estudios hechos un año antes por Link et al., [11], demostraron que conforme el porcentaje de Ag iba aumentando en una NA de Ag-Au de alrededor de 10 nm de diámetro, la resonancia se iba desplazando hacia longitudes de onda menores, resultados similares a los reportados por Belotelov VI en 2006 que ya mencionamos anteriormente.

Los resultados anteriores son la principal motivación de nuestro trabajo, el cual se centra en conocer la respuesta óptica de una NA, en función de su forma, composición y medio donde se encuentra inmersa.

1.2. Planteamiento del problema

Para aplicaciones tecnológicas y de otra índole se busca tener sistemas cuya frecuencia de resonancia del PS se pueda ajustar a lo largo del espectro del visible. Por lo tanto, es de nuestro interés calcular la respuesta óptica de sistemas de los que se sabe responden dentro del espectro visible como lo son las NA. Este hecho nos lleva a formular las siguiente interrogante:

¿Cómo influye la morfología, composición y medio ambiente en la respuesta óptica de una NA de Ag-Au de 5 nm de radio?

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Determinar la influencia de la morfología y composición en la respuesta óptica de NAs de Au-Ag, así como los efectos del medio ambiente circundante sobre las mismas.

1.3.2. Objetivos Particulares

- Modelar la función dieléctrica de NAs de Au-Ag de 5nm de radio para 11 concentraciones porcentuales de cada metal.
- Calcular las eficiencias ópticas de NAs de Au-Ag de morfología esférica por medio de la Teoría de Mie.
- Analizar los datos obtenidos para la morfología esférica respecto a la concentración porcentual y seleccionar concentraciones representativas para ser utilizadas en cálculos de morfología poliedral.
- Calcular las eficiencias ópticas de NAs de Au-Ag de distintas formas poliedrales (cubo, icosaedro, cuboctaedro y decaedro de Marks) por medio del método de Aproximación de Dipolo Discreto.
- Calcular la respuesta óptica de las NAs para distintos medios circundantes con su respectivo índice de refracción.
- Analizar la influencia de la concentración porcentual, forma e índice de refracción del medio circundante sobre las eficiencias ópticas obtenidas de NAs esféricas y poliedrales.

1.4. Justificación

Las NPs plasmónicas bimetálicas son fundamentales en el desarrollo de dispositivos y aplicaciones electrónicas, además para coadyuvar al desarrollo de la ingeniería biomédica y biotecnología. Por lo tanto, el estudio y análisis de las propiedades ópticas de dichas NPs desde un punto de vista teórico y numérico es importante. De esta manera, se conocerán y entenderán mejor sus características y se podrán desarrollar nuevas técnicas para ayudar a los científicos experimentales en la síntesis, caracterización y manipulación de éstas, para posteriormente darles una aplicación.

Por otro lado, un licenciado en electrónica posee los conocimientos y ha desarrollado habilidades en programación, matemáticas, electromagnetismo, y óptica suficientes para poder abordar un estudio y análisis teórico y numérico de NPs bimetálicas. Aunado a esto, los conocimientos básicos en creación y manipulación de dispositivos electrónicos y biomédicos adquiridos durante esta licenciatura, le proporcionan al

egresado, la capacidad de orientar la investigación en NPs bimetálicas hacia dichas aplicaciones.

2. Fundamentos teóricos

2.1. El fenómeno de plasmón de superficie

En un átomo metálico existen dos tipos de electrones, los que están ligados al núcleo y los de valencia. Cuando dicho átomo está en presencia de otro átomo metálico, se sienten atraídos entre sí liberando sus electrones de valencia y formando un enlace del tipo metálico. Esos electrones de valencia que fueron liberados ahora se moverán libremente sobre todo el material y por consiguiente, se convertirán en electrones libres, o bien, electrones de conducción. Por tanto, en un material metálico se presentan dos tipos de electrones, los ligados al núcleo y los electrones libres o de conducción.

Una de las propiedades físicas que presentan las NPs metálicas es la respuesta que entregan al hacer incidir luz sobre ellas. Cuando se hace incidir una onda EM de cierta frecuencia sobre una NP metálica esférica, para cierto instante de tiempo t_0 , los electrones de conducción se acercarán hacia los bordes de la NP alineándose en sentido contrario del campo eléctrico incidente, y los núcleos y electrones ligados a éste se quedan inmóviles formando un fondo positivo; esto provocará la formación de un dipolo eléctrico en las cercanías de la superficie de la NP. Para otro instante de tiempo t , el campo eléctrico cambiará de dirección, re direccionando la posición del conjunto o nube de electrones como se observa en la figura (2). Esto se puede ver como una oscilación colectiva de electrones de conducción y se conoce como el plasmón de superficie dipolar.

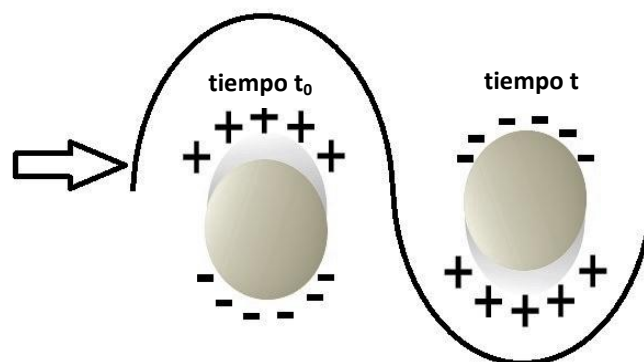


Figura 2: Esquema representativo del ordenamiento de la nube de electrones de conducción bajo la presencia de una onda EM externa.

A la oscilación colectiva de la nube de electrones de conducción o distribuciones de carga que aparecen ante la excitación del campo eléctrico de cierta frecuencia se le conoce como plasmón de superficie.

No obstante esto ocurre solamente a ciertos valores de frecuencias o longitudes de onda. A la frecuencia a la cual el PS logra ser excitado se le conoce como resonancia del plasmón de superficie (RPS).

Por lo general NPs metálicas de morfologías redondeadas y de tamaños pequeños (<20nm) presentan una respuesta únicamente dipolar, pero otras más grandes ó de formas menos redondeadas presentan la aparición de diferentes distribuciones de cargas de orden multipolar. En NPs grandes se observa lo anterior debido a que su tamaño ya es considerable respecto a la longitud de onda del campo eléctrico incidente y en NPs de formas muy distintas a la esfera es debido a su asimetría [5].

2.2. Absorción y dispersión de una onda EM por un objeto

Un objeto cualquiera compuesto por cargas eléctricas responde a la interacción de una onda EM incidente, absorbiendo o dispersando parte de la energía de dicha onda. Un esquema de este fenómeno se puede ver en la figura (2.1).

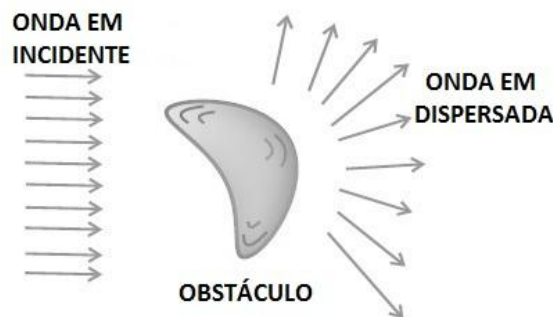


Figura 2.1: Esquema general de la interacción de un objeto con una onda EM incidente, donde el objeto dispersa parte del campo que incide sobre él.

Para poder saber qué parte de esa energía es dispersada y cuánto es absorbida, es necesario tener una descripción física de la onda EM incidente, del objeto y del medio ambiente circundante a éste.

La descripción física de una onda EM se obtiene a partir de la ecuación de onda EM, la cual para nuestro trabajo se toma como una onda plana debido a que la NP es muy pequeña y cualquier frente de onda lo percibe como un frente plano. En lo que respecta al medio ambiente, basta con saber el índice de refracción real de éste. Finalmente en lo que respecta a nuestro objeto o NP en cuestión, se requiere modelar una función dieléctrica que dependa de la frecuencia del campo incidente.

Para modelar la función dieléctrica de una NP metálica hay que tener en cuenta que existen electrones ligados y de conducción en un metal. Dichos electrones pueden sufrir saltos o cambios entre sus niveles de energía, es decir, saltar desde un nivel de energía hacia otro de mayor o menor energía. A estos cambios se les conoce como transiciones electrónicas.

Por tanto, en una NP metálica existen transiciones asociadas a cada tipo de electrón, las llamadas interbanda que son las provocadas por los electrones ligados al núcleo al pasar de una banda a otra, y las transiciones intrabanda que son las transiciones de los electrones libres (de conducción) que consisten en transiciones entre niveles de energía dentro de una misma banda. Teniendo esto en mente, es posible modelar una función dieléctrica correcta que considere estas transiciones [12].

Por otro lado, se sabe que NPs monometálicas de menos de 40nm absorben la energía incidente y la dispersión es prácticamente despreciable [6]. El fenómeno de absorción se debe a la excitación de los PS, en otras palabras a la oscilación de electrones de conducción y el fenómeno de dispersión se debe mayormente a efectos de radiación emitida por los electrones acelerados y generación de campos de depolarización, situación que en NP muy pequeñas no se da [6].

En el presente trabajo estamos interesados en el estudio de la respuesta óptica de una NA isotrópica, homogénea y de 5 nm de radio, para la cual, los efectos de dispersión son despreciables, como ya ha sido mencionado anteriormente.

La metodología a seguir contempla el modelado de una función dieléctrica que describa las propiedades electrónicas de la NA. Para obtener la respuesta óptica, en este trabajo se utiliza la Teoría de Mie y DDA, pero ambos métodos para calcular las respuestas ópticas involucran conocer los campos eléctricos y magnéticos dentro y fuera del objeto a analizar, por tanto es necesario apoyarse de la teoría electromagnética para desarrollar el problema.

2.3. Ecuaciones de Maxwell

Las ecuaciones de Maxwell en su forma diferencial que rigen a la teoría electromagnética se pueden expresar de la siguiente manera en el sistema CGS:

Ley de Gauss

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0, \quad (2.1)$$

Ley de Gauss para campo magnético (Inexistencia del monopoló magnético)

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0, \quad (2.2)$$

Ley de inducción de Faraday-Lenz

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad (2.3)$$

Ley de Ampere

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (2.4)$$

donde \vec{E} y \vec{H} son los campos eléctrico y magnético respectivamente y \vec{j} es el flujo eléctrico. Las expresiones anteriores se pueden expresar en términos de la frecuencia, permitividad eléctrica y permeabilidad magnética, no obstante no se expresaron así para mostrar las generalidades del modelo de Drude más adelante.

Partiendo de la ley de inducción de Faraday, ecuación (2.3), multiplicamos por el operador rotacional a ambos lados:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{H}), \quad (2.5)$$

Tomando en cuenta la ley de Ampere, ecuación (2.4), reescribimos la ecuación (2.5):

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{4\pi}{c} \vec{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right), \quad (2.6)$$

Considerando al campo eléctrico como un campo que oscila con la dependencia temporal: $\vec{E} = E_0 e^{-i\omega t}$, reescribimos el lado derecho de la ecuación (2.6):

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\vec{E}_0 e^{-i\omega t}), \quad (2.7)$$

o bien:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} + \frac{\omega^2}{c^2} (\vec{E}_0 e^{-i\omega t}). \quad (2.8)$$

Por otro lado, considerando que el flujo de corriente es: $\vec{j} = \sigma \vec{E}$, entonces su derivada es: $\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} = \sigma(-i\omega)(E_0 e^{-i\omega t})$ y la ecuación (2.8) se expresa como:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \frac{i\omega 4\pi\sigma}{c^2} \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}, \quad (2.9)$$

o bien:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E} \left(\frac{i4\pi\sigma}{\omega} + 1 \right). \quad (2.10)$$

Ahora trabajando con el lado izquierdo de la ecuación (2.10) y aplicando la siguiente identidad vectorial: $\nabla \times (\nabla \times A) = \nabla(\nabla \cdot A) - \nabla \cdot (\nabla A)$, tenemos:

$$\nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla \cdot (\nabla \vec{E}) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E} \left(1 + \frac{i4\pi\sigma}{\omega} \right), \quad (2.11)$$

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 + \frac{i4\pi\sigma}{\omega} \right) \vec{E} = 0. \quad (2.12)$$

La ecuación (2.12) es la ecuación de onda para el campo eléctrico. De manera similar se obtiene la ecuación de onda para el campo magnético, la cual se expresa de la siguiente manera:

$$\nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 . \quad (2.13)$$

Siendo k la magnitud del vector de propagación de la onda EM y $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$, donde:

$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$: ϵ es la permitividad eléctrica del material, ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío y ϵ_r es la permitividad eléctrica relativa.

$\mu = \mu_0 \mu_r$: μ es la permeabilidad magnética del material, μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío y μ_r es la permeabilidad magnética relativa.

Además para los materiales en consideración (Ag y Au) la $\mu_r = 1$, esto es debido a que son materiales no magnéticos y también se considera la igualdad $\frac{1}{c^2} = \mu_0 \epsilon_0$.

A continuación mostraremos como el término entre paréntesis de la ecuación (2.12) se relaciona con la función dieléctrica del material donde se propaga la onda EM.

2.4. Función Dieléctrica

Como se mencionó anteriormente, para modelar la función dieléctrica es necesario tener en cuenta en parte las contribuciones intrabanda de los electrones libres y las contribuciones interbanda de los electrones ligados. Para el modelado de la contribución interbanda tenemos que conocer primero la expresión para los electrones intrabanda, la cual se describirá a continuación.

2.4.1. Contribución Intrabanda: Modelo de Drude

El modelo de Drude surge para describir la conductividad eléctrica y térmica en un metal y fue propuesto en 1900 por Paul Drude [13].

Su modelo toma como referencia a la teoría cinética de los gases, y modela a los electrones de conducción en un metal como una nube de electrones, donde cada electrón se mueve libremente en el material hasta sufrir una colisión elástica que por simplicidad, se considera que es con un ión. El tiempo que tarda en colisionar un electrón se le conoce como tiempo de relajación y es expresado por la letra τ . Por otro lado el camino libre medio se define como la distancia que recorre un electrón entre una colisión y otra y se expresa por l_d .

Con ayuda del modelo de Drude es posible escribir la ecuación (2.12) como:

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \vec{E} = 0 , \quad (2.14)$$

donde

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i4\pi\sigma}{\omega}, \quad (2.15)$$

$\varepsilon(\omega)$ es la función dieléctrica que depende de la frecuencia y de la conductividad eléctrica del material. Cuando la conductividad eléctrica se produce bajo la presencia de un campo externo \vec{E}_{ext} alterno se define como:

$$\sigma_{AC} = \frac{\eta e^2 \tau}{m(1-i\omega\tau)}, \quad (2.16)$$

donde:

η : es la densidad de electrones libres, que es el número de electrones por unidad de volumen ($1/\text{cm}^3$).

m : es la masa del electrón que es igual a $9.10 \times 10^{-28} \text{g}$.

e : es la carga del electrón igual a $-1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ (SI) ó $-4.803 \times 10^{-10} \text{statC}$ (CGS).

ω : es la frecuencia de oscilación de \vec{E}_{ext} .

El valor de τ de la ecuación (2.16) se expresa de la siguiente manera:

$$\tau = \frac{m}{\rho \eta e^2}, \quad (2.17)$$

donde ρ es la resistividad del material medida experimentalmente y tiene unidades de $\Omega \cdot \text{cm}$ (SI) ó en segundos (CGS).

Los tiempos de relajación a temperatura ambiente (273 Kelvin) para Au y Ag son los mostrados en la tabla (2) [13].

Elemento	Tiempos de relajación (τ) medidos a 273 K
Au	$3.0 \times 10^{-14} \text{ s}$
Ag	$4.0 \times 10^{-14} \text{ s}$

Tabla 2: Tiempos de relajación medidos a temperatura ambiente. Valores tomados de Ascroft y Merring, Solid State Physics [13].

Entonces, ya conocidos los valores de conductividad y tiempos de relajación, se puede tomar la ecuación (2.16) y sustituirla en (2.15):

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i4\pi}{\omega} \left(\frac{\eta e^2 \tau}{m} \right), \quad (2.18)$$

se puede ver que en (2.18) está involucrada la frecuencia de plasma ω_p al cuadrado, que se define como:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}. \quad (2.19)$$

Esta frecuencia de plasma es una frecuencia de oscilación de la nube de electrones de conducción y es constante, además tiene los siguientes valores para Au y Ag en bulto:

Elemento	$\hbar\omega_p$ (eV)
Au	8.55
Ag	9.6

Tabla 2.1: Frecuencias de plasma del Au y la Ag.

Ahora, sustituyendo la frecuencia de plasma en la ecuación (2.18), se obtiene:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i\tau\omega_p^2}{\omega(1-i\omega\tau)}, \quad (2.20)$$

reescribiendo la ecuación anterior tenemos:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i^2\omega_p^2}{\omega\tau(1-i\omega\tau)}. \quad (2.21)$$

Finalmente de (2.21) obtenemos la función dieléctrica para la contribución intrabanda que modeló Drude:

$$\varepsilon(\omega)_{Drude} = \varepsilon(\omega)_{intra} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau})}. \quad (2.22)$$

Un caso particular es si estamos a frecuencias muy altas, donde observaremos que en (2.18) $\omega\tau \gg 1$:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi n e^2}{m\omega^2}, \quad (2.23)$$

y nuestra función dieléctrica quedará de la siguiente manera:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (2.24)$$

La ecuación (2.24) sirve para modelar un metal a altas frecuencias, lo cual puede ser de interés para aplicaciones que involucren altas energías, no obstante para nuestro problema, no es de interés.

2.4.2. Modelo de Drude-Kreibig: Corrección de tamaño

La función dieléctrica para modelar a los electrones intrabanda del modelo de Drude no toma en cuenta efectos de tamaño. Cuando tenemos una NP pequeña, los

electrones pueden sufrir otro tipo de colisiones que no solo se asocian a iones, sino también con las mismas paredes del material. Es así cuando surge otro modelo que toma en cuenta el radio de la NP.

El modelo para la contribución intrabanda de una NP metálica con corrección fue desarrollado por Kreibig [14]. Él mostró en su trabajo que las colisiones que sufrían los electrones intrabanda dependían del tamaño de la NP. En su modelo se considera que un electrón libre se mueve entre el fondo positivo de iones sufriendo colisiones con éstos en un tiempo τ como en el modelo de Drude, pero esos electrones de igual manera tardan poco tiempo en recorrer todo el material, colisionando además con las paredes de éste. Esta segunda colisión también es una constante de amortiguamiento que está relacionada con un tiempo de relajación mediante la ecuación de velocidad clásica: $\vec{v} = \frac{d}{t}$, donde el inverso de t es la segunda constante de relajación.

La ecuación que planteó para modelar la contribución intrabanda se expresa de la manera siguiente:

$$\varepsilon(\omega, a)_{intra} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau + i\bar{v}_f/a)} \quad , \quad (2.25)$$

donde a es el radio de la NP y \bar{v}_f es la velocidad de Fermi.

La \bar{v}_f que aparece en el modelo de Kreibig es una velocidad asociada a un electrón libre. Esta velocidad se obtiene a partir de la expresión de la energía total de una partícula libre en ausencia de energía potencial:

$$E_{particula} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad , \quad (2.26)$$

y de la expresión para la energía cinética clásica:

$$E_{cinet} = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 = \frac{(m\vec{v})^2}{2m} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad , \quad (2.27)$$

donde

p : es el impulso o momento lineal.

\vec{k} : es el vector de momento ó de onda y su magnitud al cuadrado está expresada como:

$$|\vec{k}|^2 = (\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2})^2 = \vec{k}^2 \quad , \quad (2.28)$$

Por tanto, la $E_{particula}$ depende de los valores de \vec{k} . Al graficar dichos valores en el espacio k_x, k_y, k_z , obtendremos superficies esféricas de energía constante, donde estarán contenidos todos los valores de energía ocupados por los electrones libres en un material respetando el principio de exclusión de Pauli, es decir, considerando el spin del electrón, tendremos dos electrones con la misma energía, uno con spin up y

otro con spin down. Por otro lado, el máximo valor de energía ocupado por los electrones, se le conoce como el nivel de Fermi o energía de Fermi y se expresa: E_{fermi} . Entonces, en términos de esta energía, la ecuación (2.26) puede ser reescrita como:

$$E_{fermi} = \frac{\hbar^2 \vec{k}_f^2}{2m} = \frac{\vec{p}_f^2}{2m}. \quad (2.29)$$

Comparando las ecuaciones (2.29) y (2.27) podemos definir la \vec{v}_f como:

$$\vec{v} = \vec{v}_f = \sqrt{\frac{\hbar^2 \vec{k}_f^2}{m^2}} = \frac{\hbar \vec{k}_f}{m}. \quad (2.30)$$

Los valores de velocidad de Fermi para Au y Ag son los siguientes:

Elemento	Velocidad de Fermi (μ/s)
Au	1.41×10^{12}
Ag	1.4×10^{12}

Tabla 2.2: Velocidad de Fermi para Au y Ag [15].

2.4.3. Contribución interbanda

Por otro lado, Kreibig también demostró que la función dieléctrica interbanda es muy independiente del tamaño debido a que los electrones ligados al núcleo no se mueven libremente sobre el material y por lo tanto no sufren colisiones.

Dada la consideración anterior, es posible modelar la contribución interbanda a partir de los datos de la función dieléctrica del material en bulto, $\varepsilon(\omega)_{bulto}$, y de la función dieléctrica intrabanda del modelo de Drude, ecuación (2.22):

$$\varepsilon(\omega)_{inter} = \varepsilon(\omega)_{bulto} - \varepsilon(\omega)_{Drude}, \quad (2.31)$$

o bien:

$$\varepsilon(\omega)_{inter} = \varepsilon(\omega)_{bulto} - \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau})} \right). \quad (2.32)$$

La ecuación (2.32), es la expresión para la contribución interbanda de la función dieléctrica.

2.4.4. Modelado de la función dieléctrica de una nanoaleación

Una vez obtenida la función dieléctrica con corrección de tamaño para la contribución intrabanda y la función dieléctrica para la contribución interbanda, es posible modelar la función dieléctrica total para una NP de 5nm de radio de la siguiente forma:

$$\varepsilon(\omega, a)_{NP} = \varepsilon(\omega)_{inter} + \varepsilon(\omega, a)_{intra}, \quad (2.33)$$

o bien:

$$\varepsilon(\omega, a)_{NP} = \varepsilon(\omega)_{bulto} - \varepsilon(\omega)_{Drude} + \varepsilon(\omega, a)_{intra}, \quad (2.34)$$

sustituyendo las ecuaciones (2.25) y (2.32) en (2.34), expresamos $\varepsilon(\omega, a)_{NP}$ como:

$$\varepsilon(\omega, a)_{NP} = \varepsilon(\omega)_{bulto} - 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau + i\nu_f/a)}, \quad (2.35)$$

o bien:

$$\varepsilon(\omega, a)_{NP} = \varepsilon(\omega)_{bulto} + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau + i\nu_f/a)}. \quad (2.36)$$

La ecuación (2.36) es la función dieléctrica que describe las propiedades electrónicas de una partícula de dimensiones de nanómetros tomando en cuenta contribuciones interbanda e intrabanda.

Una vez obtenida la expresión para la función dieléctrica de una NP, podemos modelar la de una NA, la cual hemos propuesto como una función dieléctrica efectiva compuesta por un porcentaje de Au y otro de Ag, la cual depende de las funciones dieléctricas de Au y Ag por separado:

$$\varepsilon_{NA} = \chi\varepsilon_{Au} + (1 - \chi)\varepsilon_{Ag}, \quad (2.37)$$

donde χ es el porcentaje de Au en la NA, y ε_{Au} y ε_{Ag} son modeladas usando la ecuación (2.36) considerando sus respectivos valores de $\vec{\nu}_f$, τ y ω_p . Los valores de la función dieléctrica de bulto tanto de Au como de Ag han sido tomados de los valores experimentales medidos por Johnson y Christy [16]. Además obsérvese que los valores de χ en la ecuación (2.37) deben variar de 0 a 1. Cuando $\chi=0$, representamos la función dieléctrica de una NP de Ag y cuando $\chi=1$ la de una de Au.

Finalmente, como un caso particular, estudiamos el sistema cuando no hay efectos disipativos, en el cual, las constantes de amortiguamiento de la contribución intrabanda se hacen tender a cero. Para entender mejor esto, hay que recordar que los tiempos de relajación que están en la expresión (2.25) de la contribución intrabanda, están definidos por tiempos de colisión de los electrones. Dichas colisiones hacen que los electrones pierdan energía, agregando efectos disipativos al sistema.

Para observar más claramente en qué consiste hacer que el sistema no presente efectos disipativos y por qué consideramos hacer esto, reescribiremos la ecuación (2.36) de la siguiente manera:

$$\varepsilon(\omega, a)_{NP} = \varepsilon(\omega)_{bulto} + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{bulto})} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i(\gamma))}, \quad (2.38)$$

donde

$$\gamma_{bulto} = 1/\tau.$$

$$\gamma = \gamma_{bulto} + v_f/a.$$

Las constantes γ_{bulto} y γ son las constantes de amortiguamiento, donde γ describe los efectos disipativos de los electrones intrabanda.

Entonces para que el sistema no presente efectos disipativos, tomamos un valor muy pequeño de γ igual a 0.0001, y de esa manera, al no haber disipación de energía de parte de los electrones, las RPS serán más intensas, permitiéndonos observar claramente la posición de éstas [5].

2.5. Teoría de Mie

En 1908 Gustav Mie desarrolló una teoría con el fin de entender la absorción y dispersión que presentaba una solución coloidal de partículas de oro [17]. Él desarrolló la solución a las ecuaciones de Maxwell considerando partículas esféricas, isotrópicas y homogéneas.

Básicamente el problema se reducía a conocer los campos eléctricos y magnéticos dentro y fuera del objeto, tal y como se muestra en la figura (2.2).

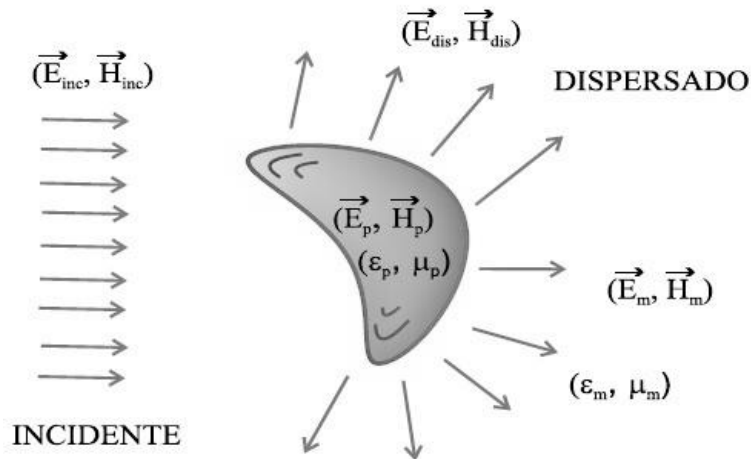


Figura 2.2: Los $\vec{E}_{inc}, \vec{H}_{inc}$ son los campos incidentes, \vec{E}_p, \vec{H}_p son los campos que se producen dentro de la NP, $\vec{E}_{disp}, \vec{H}_{disp}$ son los campos que dispersa y \vec{E}_m, \vec{H}_m son los campos totales en el medio que rodea al objeto, es decir, la suma de los campos incidente y dispersado.

Los campos incidentes tienen la forma de una onda plana:

$$\begin{aligned}\vec{E}_{inc} &= \vec{E}_0 e^{(ik \cdot x - \omega t)} \\ \vec{H}_{inc} &= \vec{H}_0 e^{(ik \cdot x - \omega t)} .\end{aligned}\quad (2.39)$$

En general los campos en la figura (2.2) deben satisfacer las ecuaciones de Maxwell (2.1)-(2.4) y las ecuaciones de onda (2.12) y (2.13).

Por otro lado, los campos también deben ser continuos en la frontera entre el medio y la NP, por tanto deben satisfacer las siguientes condiciones de frontera:

$$\begin{aligned}[\vec{E}_m(x) - \vec{E}_p(x)] \times \hat{n} &= 0 \\ [\vec{H}_m(x) - \vec{H}_p(x)] \times \hat{n} &= 0 ,\end{aligned}\quad (2.40)$$

donde \hat{n} es el vector normal que apunta hacia afuera de la superficie de la NP. Estas condiciones de frontera son los requerimientos para que las componentes tangenciales de E y H sean continuas entre los medios distintos.

Así pues, el problema se reduce a conocer dichos campos dentro y fuera de la NP para después calcular la energía EM que es transferida o que atraviesa a todos los puntos de la NP. Para conocer dicha energía es necesario calcular el vector de Poyting, cuyo módulo representa la intensidad instantánea de energía electromagnética que fluye a través de una unidad de área perpendicular a la dirección de propagación de la onda electromagnética. El vector de Poyting para campos complejos y armónicos se define como:

$$\vec{S} = Re(\vec{E}) \times Re(\vec{H}) .\quad (2.41)$$

Además, considerando las condiciones de frontera (2.40), podemos obtener la expresión de la energía en la frontera partícula-medio como:

$$\int \vec{S}_p \cdot \hat{n} dA = \int \vec{S}_m \cdot \hat{n} dA ,\quad (2.42)$$

donde las integrales de (2.42) son sobre superficies cerradas de área A , y \hat{n} es el vector normal a la superficie, el cual determinará la orientación de dicha superficie.

Más aun, si el área A envuelve al volumen V que es el de la NP, la potencia EM neta que atravesará a dicha superficie será:

$$P = - \int_A \vec{S} \cdot \hat{n} dA .\quad (2.43)$$

Si la potencia es positiva, nos indicará que la NP está absorbiendo energía.

Finalmente es importante tener en cuenta que el vector de Poyting nos da una intensidad instantánea, que para nuestros fines de longitudes de onda entre el ultravioleta (400 nm) y el infrarrojo (800 nm), variará rápidamente debido a las altas frecuencias ($\approx 375\text{-}750$ Thz) que éstas implican. Por tanto, se debe considerar el vector de Poyting promediado y sustituirlo en la ecuación (2.43). El vector de Poyting promediado se expresa como sigue:

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}^*), \quad (2.44)$$

y la correspondiente potencia:

$$P = - \int_A \langle \vec{S} \rangle \cdot \hat{n} dA. \quad (2.45)$$

2.5.1. Eficiencias de absorción, dispersión y extinción de una NP esférica

Una vez conocidas las potencias incidente, dispersada y absorbida, es posible calcular las eficiencias de absorción, dispersión y extinción, donde la extinción es la suma de la absorción y la dispersión.

La potencia incidente se puede definir de la siguiente manera:

$$P_{inc} = AI_{inc}, \quad (2.46)$$

donde A es el área de la sección transversal de la NP y la I_{inc} es la irradiancia o intensidad de la onda EM incidente.

Por otro lado las potencias absorbida y extinguida se definen de la siguiente manera:

$$P_{abs} = C_{abs}I_{inc}, \quad (2.47)$$

$$P_{dis} = C_{dis}I_{inc}, \quad (2.48)$$

donde C_{abs} y C_{dis} son constantes de proporcionalidad llamadas secciones transversales de absorción y dispersión respectivamente.

Las eficiencias de extinción, dispersión y absorción se definen de la siguiente manera:

$$Q_{abs} = \frac{P_{abs}}{P_{inc}} = \frac{C_{abs}}{A}, \quad (2.49)$$

$$Q_{dis} = \frac{P_{dis}}{P_{inc}} = \frac{C_{dis}}{A}, \quad (2.50)$$

$$Q_{ext} = \frac{P_{ext}}{P_{inc}} = \frac{C_{ext}}{A} = Q_{abs} + Q_{dis}. \quad (2.51)$$

Gustav Mie calculó C_{dis} y C_{ext} , los cuales expresó de la siguiente manera:

$$C_{dis} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (2.52)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\}, \quad (2.53)$$

con \vec{k} como vector de onda EM: $k=2\pi N_{med}/\lambda$, y los coeficientes a_n y b_n expresados así:

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n\psi'_n(mx)}, \quad (2.54)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)}, \quad (2.55)$$

donde ψ_n, ξ_n son las funciones de Riccati-Bessel, el apóstrofo (') indica derivada de la función respecto del argumento entre paréntesis, x es el parámetro de tamaño y m la razón entre los índices de refracción de la NP y del medio: $x = ka = \frac{2\pi a N_{med}}{\lambda}$, $m = \frac{N_{NP}}{N_{med}}$ con a el radio de la NP.

Una vez obtenidas las eficiencias de extinción y dispersión, se obtiene la eficiencia de absorción con la siguiente expresión: $Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{dis}$.

2.5.2. Aproximación dipolar o estática

La teoría propuesta por Mie nos permite calcular todos los términos de la eficiencia extinción al evaluar la sumatoria con N de 1 a infinito que aparece en la ecuación (2.53). No obstante como se mencionó en la sección 2.1, se sabe que para NP de tamaños muy pequeños (<20nm), basta con evaluar la sumatoria únicamente para el valor $N=1$, esto es porque una NP muy pequeña comparada con la longitud de onda incidente, no siente las variaciones del campo (figura 2.3), en otras palabras, siente un campo EM estático, por lo que solo se excitará el modo dipolar o modo estático.

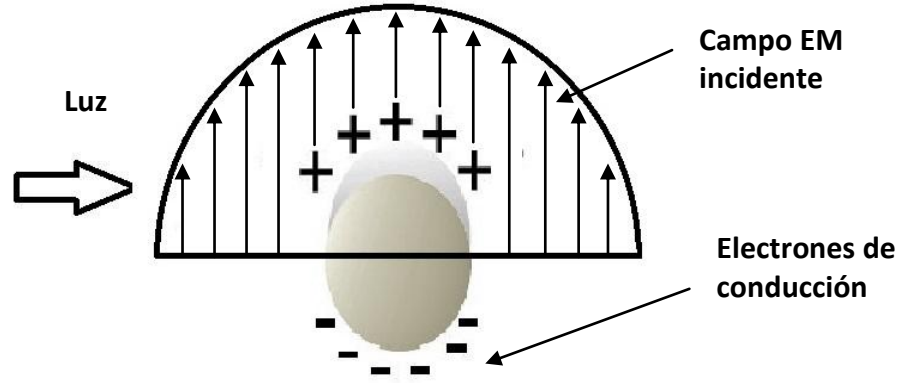


Figura 2.3: Este es un esquema representativo del ordenamiento de la nube de electrones de conducción bajo la presencia de una onda EM externa. La nube de electrones da lugar a un arreglo dipolar debido a que la NP es muy pequeña comparada con la longitud de onda incidente.

Al evaluar la ecuación (2.53) en los primeros términos de la serie y al dividirla por $A=\pi a^2$, se obtiene una expresión para la Q_{ext} de la siguiente forma:

$$Q_{ext} = 4xIm \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \left[1 + \frac{x^2}{15} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \frac{m^4 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right] \right\} + \frac{8}{3} x^4 Re \left\{ \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \right\}. \quad (2.56)$$

Además hay una expresión para Q_{dis} , por lo que de $Q_{ext} - Q_{dis}$, se obtiene Q_{abs} , la cual bajo la consideración de que es una NP muy pequeña en comparación con la longitud de onda incidente, es:

$$Q_{abs} = 4xIm \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\}. \quad (2.57)$$

Y dado que en una NP pequeña domina más la absorción que la dispersión, entonces tenemos $Q_{ext} = Q_{abs}$. Expresando Q_{ext} en términos de la función dieléctrica de la NP y del medio donde se encuentra tenemos:

$$Q_{ext} = 4xIm \left\{ \frac{\epsilon_{esf} - \epsilon_{med}}{\epsilon_{esf} + 2\epsilon_{med}} \right\}. \quad (2.58)$$

Comparemos ahora la ecuación anterior con las soluciones a los problemas del potencial fuera de una esfera inmersa en un medio bajo la influencia de un campo eléctrico uniforme y estático y al del potencial producido por un dipolo puntual. Al resolver ambos problemas e igualar ambos potenciales, se puede obtener una expresión para el momento dipolar, el cual es de la forma:

$$\vec{p} = \epsilon_{med} \alpha \vec{E}_0, \quad (2.59)$$

donde la polarizabilidad α de la esfera está expresada como:

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_{esf} - \epsilon_{med}}{\epsilon_{esf} + 2\epsilon_{med}}. \quad (2.60)$$

Entonces Q_{ext} se puede escribir como:

$$Q_{ext} = \frac{4x}{A} \text{Im}\{\alpha\}, \quad (2.61)$$

la ecuación (2.61) es por lo tanto una aproximación que considera un campo estático, en otras palabras, es la expresión de la aproximación dipolar.

De (2.60) se puede ver que Q_{ext} tenderá a infinito cuando en la polarizabilidad $\epsilon_{esf} \approx -2\epsilon_{med}$, situación que también se observa en (2.58). Cuando esto suceda se tendrá una resonancia, la llamada resonancia dipolar de la partícula esférica.

Físicamente, esto equivale a lo mostrado en la figura (2.3), donde se logra excitar a la nube de electrones de conducción de una NP esférica originando una mayor acumulación de cargas en los bordes formando un dipolo eléctrico.

2.5.3. Software MiePlot

Para calcular las eficiencias de extinción, dispersión y de absorción numéricamente, se utilizó el software de uso libre MiePlot 4.3.04 desarrollado por Philip Leaven [18].

Básicamente, los parámetros que se deben configurar en el programa, son indicar el índice de refracción del medio, el intervalo de longitud de onda, la escala deseada (lineal o logarítmica), el radio de la NP e insertar el archivo que describa las propiedades electrónicas (función dieléctrica) en términos de un índice de refracción complejo dependiente de la frecuencia.

Una vez configurados estos parámetros, se ejecuta MiePlot, que al cabo de unos segundos entrega un archivo de texto con el índice de refracción complejo, Q_{ext} , Q_{abs} y Q_{dis} .

2.6. Aproximación de dipolo discreto (DDA)

La aproximación de dipolo discreto también llamada aproximación de dipolos acoplados es una teoría flexible para estudiar absorción y dispersión de radiación electromagnética por objetos con tamaños comparables a la longitud de onda de la radiación incidente, especialmente cuando son de forma no esférica [19].

Fue introducida en 1973 por Purcell y Pennypacker y básicamente consiste en aproximar la respuesta óptica del objeto por un arreglo de puntos polarizables o dipolos, los cuales bajo la presencia de una onda electromagnética incidente generarán un momento dipolar.

2.6.1. Ecuaciones fundamentales de DDA y secciones transversales

DDA primero discretiza al objeto sólido en N entidades polarizables tal y como se muestra en la figura (2.4):

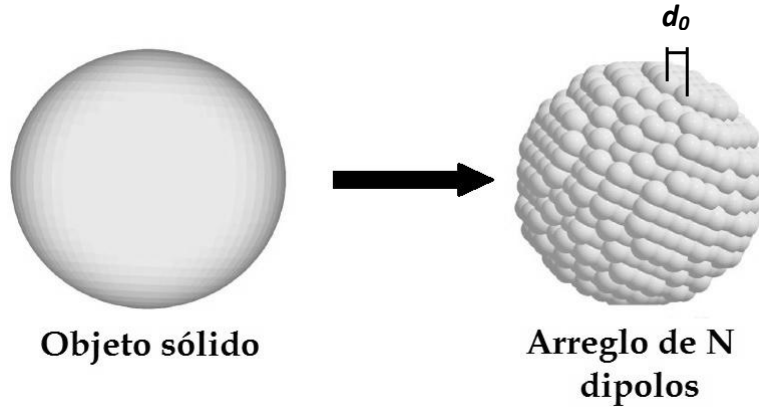


Figura 2.4: Representación simbólica por esferas de la discretización de un objeto sólido en N entidades dipolares.

donde la distancia de separación entre una entidad y la más próxima es d_0 . Cada una de estas entidades se les puede ver como un dipolo, los cuales, al hacerles incidir una onda EM, generan un momento dipolar expresado de la siguiente manera:

$$\vec{p}_i = \vec{\alpha}_i \cdot \vec{E}_{i,loc}, \quad (2.62)$$

donde $\vec{\alpha}_i$ y $\vec{E}_{i,loc}$ son el tensor de polarizabilidad y el campo local en la i -ésima posición respectivamente. Este campo local es expresado de la siguiente manera:

$$\vec{E}_{i,loc} = \vec{E}_{i,inc} + \vec{E}_{i,ind}, \quad (2.63)$$

donde $\vec{E}_{i,inc}$ es el campo incidente aplicado sobre el objeto y $\vec{E}_{i,ind}$ es el campo inducido que actúa sobre el i -ésimo dipolo y que es debido a los demás $N-1$ dipolos que componen a nuestra NP.

El campo incidente se considera como una onda plana:

$$\vec{E}_{i,inc} = \vec{E}_0 e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r}_i - i\omega t)}, \quad (2.64)$$

donde \vec{E}_0 es el vector de amplitud del campo y \vec{k} es el vector de onda. El campo $\vec{E}_{i,inc}$ será diferente en cada dipolo.

El campo inducido se expresa en términos de la interacción dipolar y se expresa de la siguiente manera:

$$\vec{E}_{i,ind} = -\sum_j A_{ij} \cdot \vec{p}_j, \quad i \neq j, \quad (2.65)$$

donde $-(A_{ij} \cdot \vec{p}_j)$ es el campo eléctrico en la posición i debido al dipolo que se encuentra en la posición j y esta dado por:

$$A_{ij} \cdot \vec{p}_j = \frac{e^{ikr_{ij}}}{r_{ij}^3} \left\{ k^2 \vec{r}_{ij} \times (\vec{r}_{ij} \times \vec{p}_j) + \frac{(1-ikr_{ij})}{r_{ij}^2} [r_{ij}^2 \vec{p}_j - 3\vec{r}_{ij}(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_j)] \right\}, \quad (2.66)$$

donde $k=\omega/c$ y representa a la magnitud del vector de onda del campo incidente, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ es el vector de desplazamiento del i -ésimo dipolo al j -ésimo dipolo y r_{ij} denota su magnitud.

Así pues, podemos sustituir la ecuación (2.66) en la (2.65) y la (2.65) en la (2.62) del momento dipolar para obtener una expresión para los N momentos dipolares, la cual será un sistema de $3N$ ecuaciones complejas acopladas:

$$\vec{p}_i = \vec{\alpha}_i \cdot (\vec{E}_{i,inc} - \sum_{j=1}^N A_{ij} \cdot \vec{p}_j), \quad i=1, \dots, N, \quad (2.67)$$

Finalmente, la constante de proporcionalidad de extinción se define de la siguiente forma:

$$C_{ext} = \frac{k}{|\vec{E}_{inc}|^2 \epsilon_0} \sum_{i=1}^N \text{Im}\{\vec{E}_{inc}^* \cdot \vec{p}_i\}, \quad (2.68)$$

donde \vec{E}_{inc}^* es el complejo conjugado del campo incidente \vec{E}_{inc} . Finalmente de la ecuación (2.51) obtenemos la eficiencia de extinción.

Esta es la manera en la que se obtiene la respuesta óptica de una NP no esférica, pero tal y como se vio para NP esféricas, es importante tener una expresión adecuada para la polarizabilidad del sistema y la polarizabilidad asociada a cada dipolo.

Draine encontró en 1933 la polarizabilidad para una malla cúbica de puntos polarizables la cual definió como la relación de dispersión de la red ó polarizabilidad LDR (Lattice Dispersion Relation):

$$\alpha^{LDR} = \frac{\alpha^{CM}}{1 + \alpha^{CM} [b_1 + b_2 \epsilon + b_3 S \epsilon] (k^2/d)}, \quad (2.69)$$

donde α^{CM} es la polarizabilidad de Clausius Mossotti, $S = \sum_j (a_j e_j)^2$, a_j y e_j son los vectores unitarios que definen la dirección de propagación y de polarización respectivamente, ϵ es la función dieléctrica y los valores de las constantes son: $b_1=1.8915316$, $b_2=0.1648469$ y $b_3=1.7700004$. Esta polarizabilidad varía conforme a la posición del dipolo i -ésimo.

Veamos a continuación como se obtiene una expresión para la polarizabilidad de Clausius-Mossotti.

2.6.2. Polarizabilidad de Claussius-Mossotti

La expresión de Claussius Mossotti relaciona la función dieléctrica con la polarizabilidad eléctrica para estructuras cristalinas [20]. Se deduce a partir del análisis de la interacción de un campo eléctrico con un conjunto de átomos en un material, donde dicho campo genera un ordenamiento de las cargas en cada átomo formando un dipolo eléctrico.

Para entender la relación de Claussius Mossotti, es necesario conocer uno de los fenómenos principales involucrados, que es el de un potencial eléctrico producido por un dipolo, es decir, dos cargas iguales pero de signo contrario separadas por una distancia d como se muestra en la figura (2.5):

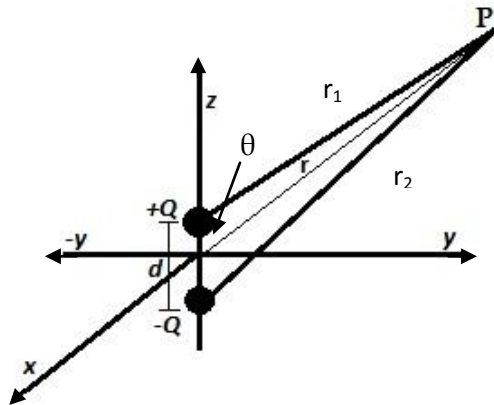


Figura 2.5: Esquema de un dipolo eléctrico donde P es el punto donde se desea conocer el potencial, $+Q$ y $-Q$ son las cargas positiva y negativa respectivamente, d la distancia de separación entre ellas, r_1 y r_2 las distancias de separación entre las cargas y el punto P .

Se sabe que el potencial en cualquier punto P debido a una carga puntual Q situada en el origen está dado por la expresión:

$$V = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.70)$$

donde r es la distancia de separación entre el punto y la carga.

Por tanto el potencial dado por el arreglo dipolar que se muestra en la figura (2.5) es:

$$V = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right] = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2} \right]. \quad (2.71)$$

Dado que las mediciones en la vida real son a distancias muy grandes en comparación con el tamaño de un átomo o el de una NP, se considera que el campo medido en el

punto P es en la llamada región de campo lejano, es decir: $r \gg d$, por lo que se considera la aproximación: $r_2 - r_1 \approx d \cos \theta$ y $r_2 r_1 = r^2$. Por lo tanto, la ecuación (2.71) se expresa:

$$V = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{d \cos \theta}{r^2} \right]. \quad (2.72)$$

Por otro lado $d \cos \theta = \vec{d} \cdot \hat{a}_r$, donde \hat{a}_r es el vector unitario en la dirección radial, y el momento dipolar está definido por $\vec{p} = Q\vec{d}$, por lo que ahora tenemos:

$$V = \frac{\vec{p} \cdot \hat{a}_r}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \quad (2.73)$$

Entonces la ecuación (2.73) es la expresión del potencial eléctrico producido por un dipolo eléctrico y medido a una distancia r .

Ahora veamos que sucede en una esfera metálica de radio R, donde de igual forma las cargas se alinean formando un dipolo bajo la presencia de un campo eléctrico uniforme. Para este problema consideraremos el caso cuando la distancia desde donde mediremos el potencial es menor o igual al radio de la esfera ($R \geq r$). Dada la consideración que en una esfera las cargas forman un dipolo eléctrico con momento dipolar \vec{p} , podemos retomar la ecuación (2.73) y reescribirla en términos del momento dipolar por unidad de volumen para una esfera, el cual se expresa de la siguiente manera:

$$\vec{p} = Vol_{esf} \vec{P} = \frac{4\pi}{3} R^3 \vec{P}, \quad (2.74)$$

donde \vec{P} es el vector de polarización que se describirá más adelante.

Sustituyendo la ecuación (2.74) en (2.73) y considerando que $\hat{a}_r = \frac{\vec{r}}{r}$, tenemos:

$$V = \frac{\left(\frac{4\pi}{3} R^3 \vec{P} \right) \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0 r^2 r}, \quad (2.75)$$

sabemos que el producto punto de $\vec{P} \cdot \vec{r} = Pr \cos \theta$, entonces:

$$V = \frac{(R^3) Pr \cos \theta}{3\epsilon_0 r^3}. \quad (2.76)$$

De la ecuación (2.76), es posible obtener la ecuación del potencial en el borde de la esfera, es decir, en la región cuando la distancia r es igual al radio R de la esfera. Considerando lo anterior y además que la coordenada $Z = r \cos \theta$, reescribimos el potencial:

$$V_{esf} = \frac{PZ}{3\epsilon_0}. \quad (2.77)$$

La ecuación (2.77) es una expresión para el potencial producido por una esfera metálica bajo un campo eléctrico uniforme, el cual es medido desde la superficie de la misma. Además, el campo eléctrico en el punto donde se mide el potencial se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$\vec{E} = -\nabla V, \quad (2.78)$$

que al aplicarla en la expresión (2.77), se obtiene:

$$\vec{E}_{esf} = -\left(\frac{P}{3\epsilon_0}\right)\hat{a}_z = -\left(\frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}\right), \quad (2.79)$$

donde \vec{P} es la polarización que apunta en sentido del vector unitario \hat{a}_z .

Así pues, para continuar con nuestro problema, tomamos en cuenta las definiciones para la polarización y momentos dipolares microscópicos y macroscópicos, las cuales enlistamos a continuación:

Polarizabilidad ó momento dipolar por unidad de volumen: $\vec{P} = \frac{\vec{p}}{V}$.

Momento dipolar de una entidad individual: $\vec{p} = \alpha\vec{E}_{inc}$.

Polarización de un conjunto de entidades dipolares, donde N es el número de entidades: $\vec{P} = N\vec{p}$.

Polarización de un dieléctrico lineal:

$$\vec{P} = \epsilon_0\chi_e\vec{E}_{mac}, \quad (2.80)$$

donde $\chi_e = \epsilon_r - 1$ es la susceptibilidad eléctrica del material que depende de las propiedades microscópicas de éste y de condiciones externas como la temperatura; \vec{E}_{mac} es el campo total o macroscópico que se define como:

$$\vec{E}_{mac} = \vec{E}_{inc} + \vec{E}_{Ndip}, \quad (2.81)$$

donde \vec{E}_{Ndip} es el campo debido a la polarización que provoca \vec{E}_{inc} sobre los N dipolos. \vec{E}_{Ndip} también es llamado campo de depolarización debido a que es un campo que tiende a oponerse a la polarización del material debida al campo incidente.

Ahora, bajo la consideración de que en un material tenemos N átomos que se pueden ver como N dipolos con polarización \vec{P} , podemos partir de la ecuación (2.79) y sustituirla en (2.81) y obtener:

$$\vec{E}_{mac} = \vec{E}_{inc} - \frac{1}{3\epsilon_0}\vec{P}, \quad (2.82)$$

para N esferas tenemos:

$$\vec{E}_{mac} = \vec{E}_{inc} - \frac{1}{3\epsilon_0} N \vec{p}, \quad (2.83)$$

donde cada átomo tiene un momento dipolar individual en términos de la polarizabilidad:

$$\vec{E}_{mac} = \vec{E}_{inc} - \frac{1}{3\epsilon_0} N \alpha \vec{E}_{inc}. \quad (2.84)$$

Ahora, la ecuación anterior para el \vec{E}_{mac} puede ser sustituida en la polarización de un dieléctrico lineal de la ecuación (2.80):

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \left(1 - \frac{1}{3\epsilon_0} N \alpha\right) \vec{E}_{inc}, \quad (2.85)$$

sustituyendo el valor de la polarización de las N entidades dipolares y la expresión del momento dipolar de una entidad individual:

$$N \alpha \vec{E}_{inc} = \epsilon_0 \chi_e \left(1 - \frac{1}{3\epsilon_0} N \alpha\right) \vec{E}_{inc}, \quad (2.86)$$

y así obtenemos una expresión para la susceptibilidad:

$$\chi_e = \frac{N \alpha / \epsilon_0}{1 - \frac{N \alpha}{3 \epsilon_0}}. \quad (2.87)$$

Podemos trabajar un poco con la ecuación anterior y así obtener una expresión para la polarizabilidad de N átomos:

$$\chi_e - \frac{\chi_e N \alpha}{3 \epsilon_0} = \frac{N \alpha}{\epsilon_0}, \quad (2.88)$$

despejando la polarizabilidad:

$$\alpha = \frac{\chi_e}{\frac{\chi_e N}{3 \epsilon_0} + \frac{N}{\epsilon_0}}, \quad (2.89)$$

o bien:

$$\alpha = \frac{\chi_e / N}{\frac{\chi_e}{3 \epsilon_0} + \frac{1}{\epsilon_0}}. \quad (2.90)$$

Y sustituyendo la expresión $\chi_e = \epsilon_r - 1$, finalmente obtenemos:

$$\alpha = \frac{\frac{3\epsilon_0}{N}(\epsilon_r - 1)}{(\epsilon_r + 2)} \quad (2.91)$$

La ecuación (2.91) es la relación de Clausius Mossotti, donde el valor de ϵ_r es una función dieléctrica que depende de la frecuencia del campo incidente.

2.6.3. Código numérico DDSCAT 7.3

A continuación, consideramos importante mencionar cómo se calcula la solución a las ecuaciones involucradas en la teoría de DDA. Para resolver las ecuaciones (2.66), (2.67) y (2.68), hacemos uso del software DDSCAT 7.3.

DDSCAT es un código en fortran 77 y desarrollado por B.T. Draine y P.J. Flatau para llevar a cabo cálculos de las eficiencias ópticas usando DDA [19]. El código está disponible al público de forma gratuita, además de la guía de usuario donde se dan todos los detalles para su instalación, requisitos computacionales, formato para los archivos de entrada y salida. En particular la versión 7.3 de DDSCAT es la última actualización disponible y está desarrollada en Fortran 90, que a diferencia de las versiones anteriores, permite meter el valor del índice de refracción del medio ambiente circundante por separado y ya no desde la función dieléctrica. De esta manera, se pueden calcular eficiencias ópticas en distintos medios sin necesidad de modificar nuestros archivos de entrada de la función dieléctrica.

Los puntos principales que hay que considerar para poder correr una simulación de un objeto son los siguientes:

- Asignación de memoria para la generación del objeto.
- Archivo donde se indican las coordenadas (x,y,z) de los N dipolos empleados para describir la geometría del objeto. Para las morfologías de interés del presente trabajo se utilizaron los códigos escritos por A. L. González y C. Noguez disponibles en la red [21].
- Indicar el número de dipolos que se desea asignar en la generación del objeto.
- Indicar el nombre del archivo donde está la función dieléctrica del material.
- Tolerancia al error y número de iteraciones permitidas hasta encontrar el valor deseado, que para los fines del presente trabajo fue de 1×10^{-5} y 300 respectivamente.
- Intervalo de longitud de onda y el número de puntos entre dicho intervalo.
- Índice de refracción del medio en el que se encuentra el objeto.
- Radio efectivo del objeto, el cual se considera como el radio de una NP esférica del tamaño que se desea, en este caso, de 5 nm.

- Polarización de la onda incidente. Para el presente trabajo no es relevante si la onda se propaga a lo largo del eje X o el eje Y debido a la simetría de las NAs.
- Orientación del objeto. Para las morfologías estudiadas consideramos una sola orientación debido a que tienen morfologías casi esféricas.

3. Resultados y discusión

Todos nuestros cálculos de eficiencias ópticas fueron para NAs de Ag-Au, NPs de Ag y NPs de Au de 5nm de radio. Se consideraron diferentes concentraciones porcentuales de un metal y otro y distintos medios circundantes como lo son el vacío, agua, tolueno, zafiro y dióxido de titanio (TiO₂). Además, como se mencionó anteriormente, los cálculos fueron realizados para diferentes morfologías poliedrales y la esférica.

3.1. Respuesta óptica de NAs esféricas

En primera instancia, analizamos la respuesta óptica de NAs y NPs esféricas inmersas en vacío (índice de refracción $n=1$), tomando en cuenta dos casos:

- El primero contempló el uso de la ecuación (2.38) para modelar la NA de Ag-Au, la cual toma en cuenta todos los efectos disipativos que las colisiones de los electrones intrabanda agregan al sistema. Como se mencionó anteriormente, los efectos disipativos se ven reflejados en las constantes de amortiguamiento γ_{bulto} y γ en la contribución intrabanda, cuyos respectivos valores son mostrados en la tabla (3).

Elemento	γ_{bulto}	γ
Au	1.6367x10 ¹⁴	4.4367 x10 ¹⁴
Ag	2.7419x10 ¹³	3.0741 x10 ¹⁴

Tabla 3: Constantes de amortiguamiento para Au y Ag [22]

- El segundo caso es el llamado "sin efectos disipativos", el cual como se explicó en la sección anterior, nos permite ubicar mejor la posición de los RPS.

Para todos los casos se consideraron once distintas concentraciones porcentuales de un metal y otro:

Concentración de Au	Concentración de Ag
100%	0%
90%	10%
80%	20%
70%	30%
60%	40%
50%	50%
40%	60%
30%	70%
20%	80%
10%	90%
0%	100%

Tabla 3.1: Distintas concentraciones porcentuales de un metal y otro en una NA.

También analizamos la respuesta óptica de las NAs cuando se encuentran inmersas en diferentes medios líquidos y sólidos tomando en cuenta los efectos disipativos y algunas concentraciones porcentuales representativas.

A continuación mostramos como para NPs y NAs de 5nm de radio la Q_{ext} es prácticamente igual a la Q_{abs} , ya que la Q_{dis} es prácticamente cero. Esto se corroboró en todos nuestros cálculos de morfología esférica y poliedral.

En la figura (3) mostramos dos de nuestros primeros cálculos representativos de las eficiencias Q_{ext} , Q_{abs} y Q_{dis} obtenidas para una NP esférica compuesta de 100% Ag y una NA de 80% Ag, ambas inmersas en vacío. Aquí se puede notar claramente como la Q_{dis} es cero (del orden de 10^{-4}), y como las Q_{ext} y Q_{abs} son prácticamente iguales. Por tanto, podemos enfocarnos en analizar únicamente las eficiencias de extinción.

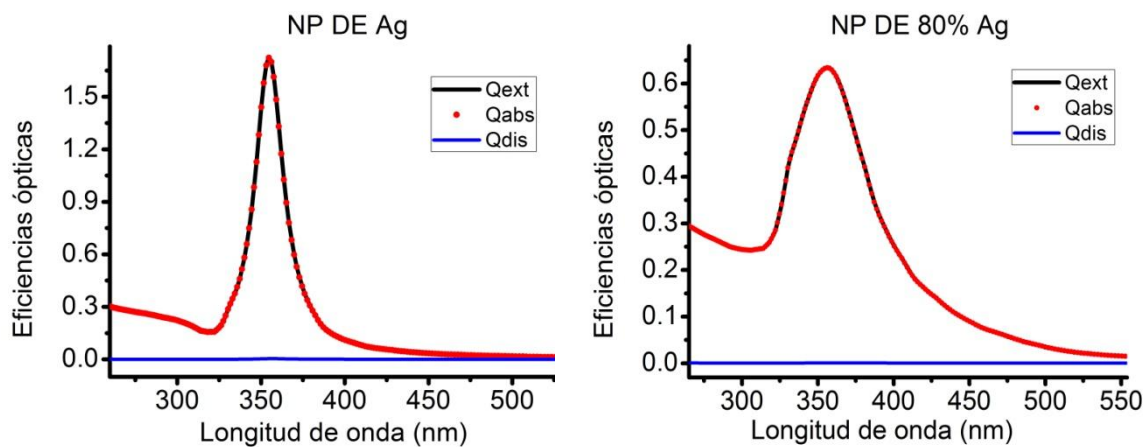


Figura 3: Extinción, absorción y dispersión de una NP esférica de 100% Ag, a la izquierda, y de una NA esférica de 80% Ag y 20% Au a la derecha.

3.1.1. Respuesta óptica con y sin efectos disipativos

Analicemos entonces las eficiencias de extinción de NAs esféricas en vacío considerando efectos disipativos. En la figura (3.1) podemos ver las RPS correspondientes a NAs con 11 diferentes concentraciones porcentuales de Ag y Au. Del lado izquierdo de la figura (3.1) se observan los espectros de las NAs donde domina la concentración de Ag, y del lado derecho los espectros de las NAs donde la concentración de Ag es menor.

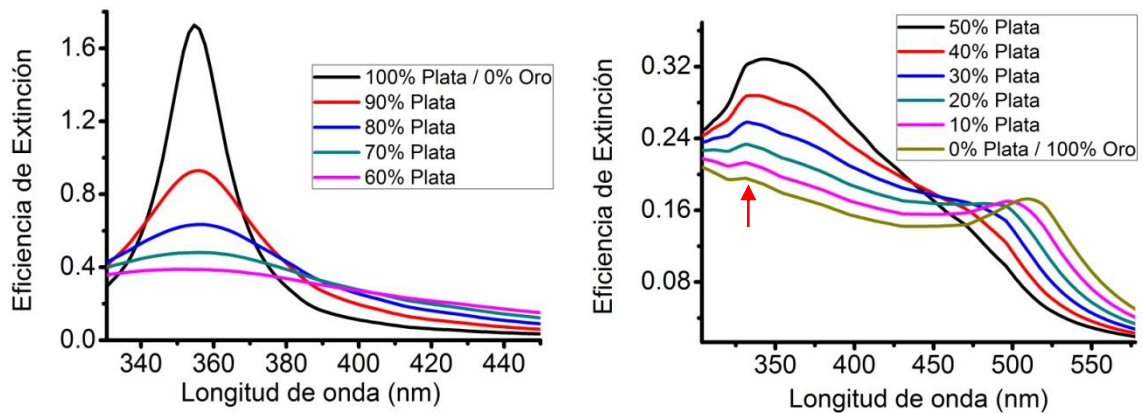


Figura 3.1: Espectro de extinción de NAs esféricas para 11 concentraciones porcentuales de Ag y Au.

A simple vista lo que se observa en la figura (3.1) es que los PS asociados a concentraciones mayores de Ag son más intensos y menos anchos que los asociados a concentraciones predominantes de Au, además, puede verse como al ir disminuyendo la concentración de Ag, el plasmón principal va corriéndose hacia el rojo (longitudes de onda mayores) y haciéndose menos intenso hasta convertirse en un plasmón de Au caracterizado por una baja intensidad.

Ahora analicemos las gráficas mostradas en la figura (3.2) correspondientes a las Q_{ext} sin efectos disipativos.

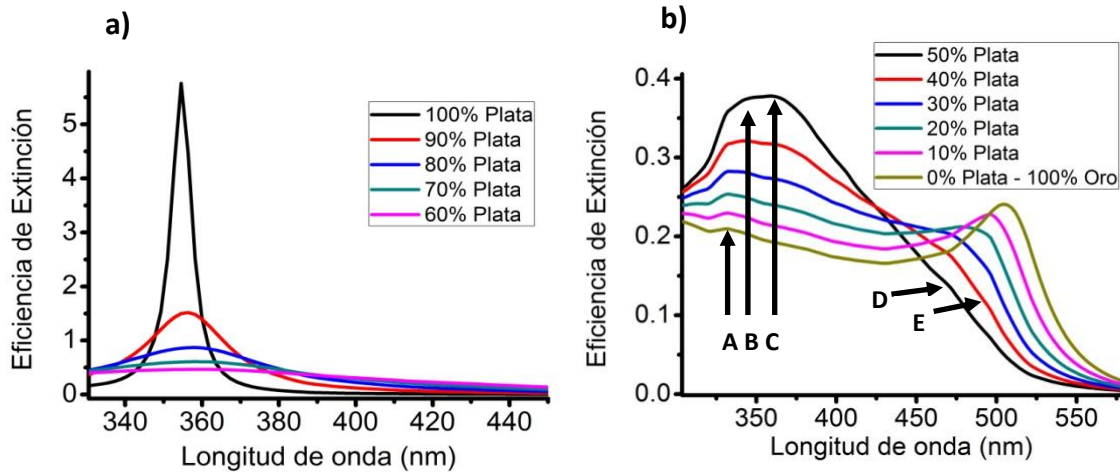


Figura 3.2: Respuesta óptica de NAs esféricas en vacío sin efectos disipativos: a) eficiencias de NAs con mayor concentración de Ag y b) eficiencias de las de menor concentración de Ag.

En las gráficas de la figura (3.2) se puede observar como los espectros son muy parecidos a los del primer caso donde se consideran los efectos disipativos, y parece ocurrir solo un cambio en la intensidad del mismo, no obstante, en la gráfica b) del lado derecho identificamos algunas diferencias en las líneas espectrales, apreciándose algunos bordes, protuberancias o picos que hemos señalado con las letras A, B, C, D y

E, los cuales indican máximos relativos. En la tabla (3.2) indicamos las longitudes de onda donde se ubican los máximos relativos para cada concentración. Tabulamos las posiciones de los picos a partir del análisis de los espectros calculados considerando efectos disipativos y sin ellos. Los espacios en blanco indican que ese pico no se observa para esa concentración, por ejemplo, el pico A que se observa en 334 nm para la concentración de 40% Ag no se aprecia en el espectro de concentración 100 % Ag. Además, con el símbolo "--" denotamos que ese pico se aprecia en la línea espectral generando un espectro más ancho, pero no es posible identificar su posición de manera precisa. Los picos denotados como A, B o C se encuentran en el intervalo de longitudes de onda entre el violeta y el azul del espectro visible, mientras que los picos D y E están en la región del verde-amarillo.

Concentración de la NA (C)		Máximos relativos (nm)									
% Ag	% Au	Con Efecto Disipativo					Sin Efectos Disipativos				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
100	0		355					355			
90	10		356					356			
80	20		356					358			
70	30		356					358			
60	40		352					358			
50	50	--	343	--	--	--	--	342	358	--	
40	60	334	342	--	≈472	≈496	332	342	358	≈471	≈495
30	70	334	--		≈476	495	332	342	--	≈472	≈495
20	80	≈331	--		--	≈496	≈332	--		≈479	≈495
10	90	≈331				498	≈332	--			496
0	100	≈331				508	≈332				504

Tabla 3.2: Posición de los picos observados en las líneas espectrales de NAs esféricas inmersas en vacío considerando efectos disipativos y sin ellos. El signo "--" indica que no es posible determinar la posición de ese pico, el espacio en blanco indica que no se ve ese pico.

Los espectros sin efectos disipativos nos permitieron identificar con mayor facilidad la posición de los picos observados, además para algunos casos fue posible reconocer otros picos que no son observados en el caso con efectos. Basándonos en los datos tabulados para el caso sin efectos disipativos podemos concluir que la posición del pico A no depende de la concentración de Ag en la NA, algo similar ocurre para el pico C. Sin embargo, conforme la concentración de Ag aumenta el pico B se ve corrido ligeramente hacia el rojo por aproximadamente 13 nm, esto ocurre al pasar de C= 30% Ag a una C=100% Ag. Los picos D y E se observan principalmente cuando las concentraciones de Au son importantes, a mayor concentración de Au ambos picos se corren hacia el rojo por aproximadamente 8 nm y 9 nm, respectivamente. Sin embargo, el pico D deja de apreciarse para C= 90 % Au y C=100 % Au.

Cabe mencionar que para entender el origen físico de tales picos fue necesario hacer un análisis profundo del comportamiento de las funciones dieléctricas de cada concentración, separando las contribuciones interbanda e intrabanda. Dicho análisis se detalla en otra sección y por el momento adelantamos que los picos B y E los asociamos a plasmones de superficie, el resto de los picos se deben a efectos combinados de electrones interbanda e intrabanda.

De los datos tabulados, también fue posible observar que para ciertas concentraciones no hay cambios relevantes en las posiciones de los picos, lo que nos permitió discriminar algunas concentraciones y tomar variaciones porcentuales de 20 en 20.

3.1.2. Respuesta óptica de NAs esféricas en diferentes medios

De los resultados anteriores, seleccionamos las siguientes 6 concentraciones representativas:

Concentración de Ag	Concentración de Au
100%	0%
80%	20%
60%	40%
40%	60%
20%	80%
0%	100%

Tabla 3.3: Concentraciones representativas para analizar la influencia de diferentes medios circundantes.

Consideramos el caso en que la NA está inmersa en un medio con un índice de refracción real, por lo que el medio no absorbe (no hay coeficiente de absorción en $\tilde{n} = n + ik$). Tomamos en cuenta materiales con índice de refracción diferente: agua, tolueno, zafiro y TiO_2 . En la tabla (3.4) se indican los índices de refracción de cada material.

Material	Índice de refracción
Vacío/Aire	1/1.0003
Agua	1.33
Tolueno	1.5
Zafiro	1.77
TiO_2	2.5

Tabla 3.4: Diferentes medios considerados y su respectivo índice de refracción real.

Como se puede apreciar de la tabla (3.4), el índice de refracción del aire y el vacío son prácticamente iguales, por lo que nos daremos la libertad de no hacer diferencia cuando la partícula está en un medio u otro.

Después de aclarado lo anterior, se obtuvieron las eficiencias de extinción para cada medio y se hizo una comparación de todos con el vacío.

En la figura (3.3) se puede observar la respuesta óptica de las NAs esféricas en función de los medios ambientes circundantes de interés.

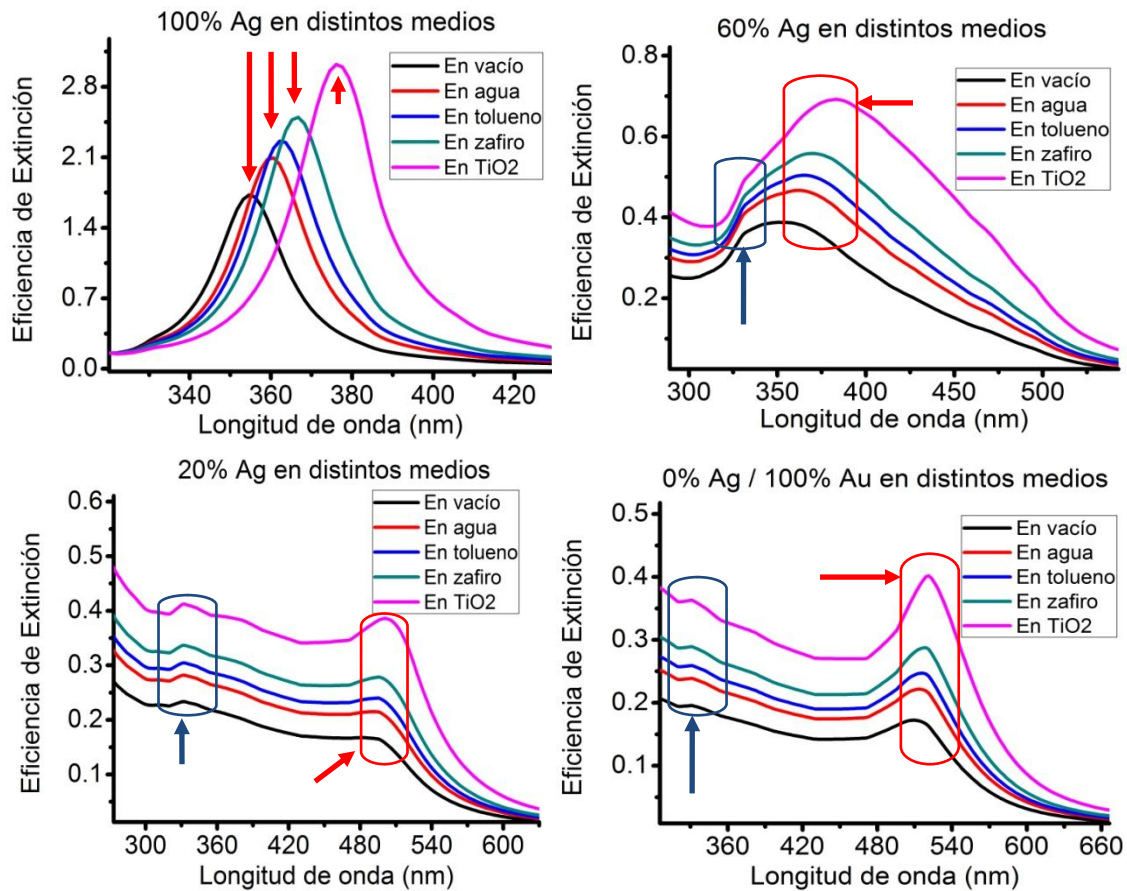


Figura 3.3: En la gráfica superior izquierda se muestra la respuesta óptica de una NP hecha 100% de Ag inmersa en 5 diferentes medios, la superior derecha una NA con 60% Ag, la inferior izquierda una de 20% Ag y la inferior derecha una NP compuesta 100% de Au.

Se nota claramente que conforme aumenta el índice de refracción del medio, aumenta la intensidad del espectro y ocurre un desplazamiento de éste hacia el rojo. Además, debido al aumento de intensidad, fue más fácil identificar la posición de la resonancia del plasmón.

Del análisis realizado a las funciones dieléctricas de las NAs a las distintas concentraciones sabemos que el máximo observado en los espectros, indicado con flecha roja, corresponde a efectos de absorción por parte de los electrones libres (plasmón de superficie), mientras que el pico indicado con flecha azul corresponde a efectos de absorción por parte de los electrones interbanda.

De manera particular, para el caso 20% Ag, tanto en vacío como en agua, resulta confuso identificar la posición de la resonancia del plasmón de Au; situación contraria que ocurre para TiO₂, zafiro y tolueno. De igual forma, para esta concentración se nota

un pico en la posición cerca de 331 nm (flecha azul) y de intensidad similar al pico ubicado cerca de los 500 nm (flecha roja). A pesar de ser ambos picos de intensidades similares, tienen distinto origen físico. Más adelante se discutirá la explicación posible a ambos picos encontrando que el pico cercano a los 500 nm corresponde al plasmón de superficie de la NA.

En la tabla (3.5) se encuentran los valores de las RPS para las distintas concentraciones y los diferentes medios.

Concentración Porcentual		Índice de refracción del medio	Resonancia (nm)	Intensidad (Qext)
% Ag	% Au			
100	0	1- Vacío	355	1.72
		1.33- Agua	361	2.0
		1.5-Tolueno	362	2.25
		1.77- Zafiro	367	2.49
		2.5- TiO ₂	376	3.0
80	20	1	356	0.63
		1.33	362	0.76
		1.5	365	0.83
		1.77	370	0.91
		2.5	381	1.14
60	40	1	352	0.38
		1.33	362	0.46
		1.5	365	0.50
		1.77	369	0.55
		2.5	383	0.69
40	60	1	342	0.28
		1.33	342	0.34
		1.5	342	0.36
		1.77	343	0.40
		2.5	377	0.49
20	80	1	≈496	≈0.16
		1.33	≈496	≈0.21
		1.5	496	0.23
		1.77	496	0.27
		2.5	500	0.38
0	100	1	508	0.17
		1.33	513	0.22
		1.5	515	0.24
		1.77	519	0.28
		2.5	521	0.40

Tabla 3.5: RPS de NAs esféricas con distintas concentraciones porcentuales de Au y Ag inmersas en diferentes medios. El símbolo "≈" indica que no se alcanza a distinguir claramente la posición de la resonancia del plasmón.

Finalmente del análisis anterior para las NAs esféricas, concluimos lo siguiente:

- En las concentraciones donde tenemos RPS en la región entre el verde y amarillo (40%, 30%, 20%, 10% y 0% Ag), se observa como conforme la cantidad de Ag va disminuyendo desde una NA de 40% Ag hasta una de 0% de ésta, la posición del RPS sufre un desplazamiento hacia el rojo, esto para una NA esférica inmersa en vacío.
- Se observa la presencia de diferentes máximos relativos en posiciones cercanas a las RPS de las distintas NAs, los cuales corresponden a transiciones interbanda e intrabanda tanto de la Ag como del Au, lo cual se explicará más detalladamente en la siguiente sección.
- Respecto al índice de refracción, se observa que en todas las NAs (11 concentraciones), las RPS sufren un aumento en su intensidad conforme el índice de refracción aumenta, además de un ensanchamiento y un corrimiento hacia longitudes de onda mayores. Este comportamiento se observa más claramente en la tabla (3.6) y la figura (3.4).

Índice de refracción	Intensidad de la Q_{ext}					
	100% Ag	80 % Ag	60% Ag	40% Ag	20% Ag	0 % Ag
1	1.72	0.63	0.38	0.28	≈0.16	0.17
1.33	2.0	0.76	0.46	0.34	≈0.21	0.22
1.5	2.25	0.83	0.50	0.36	0.23	0.24
1.77	2.49	0.91	0.55	0.40	0.27	0.28
2.5	3.0	1.14	0.69	0.49	0.38	0.40

Tabla 3.6: Dependencia entre la intensidad de la respuesta óptica de una NA y el índice de refracción del medio.

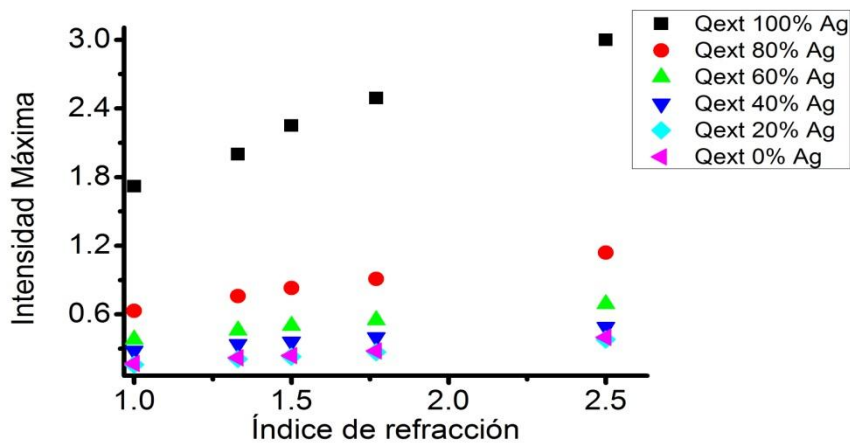


Figura 3.4: Gráfica de la dependencia de la intensidad de las Q_{ext} con respecto al índice de refracción del medio.

Al ajustar los datos presentados en la tabla (3.6) encontramos una relación lineal entre el índice de refracción N del medio y la intensidad de la Q_{ext} para cada concentración, las cuales se muestran en la tabla (3.7).

Concentración	Intensidad de Q_{ext} en función de N
C=100% Ag	$Q_{ext}(N)= 0.8572 N + 0.9033$
C=80% Ag	$Q_{ext}(N)= 0.3353 N + 0.3108$
C=60% Ag	$Q_{ext}(N)= 0.2037 N + 0.1860$
C=40% Ag	$Q_{ext}(N)=0.1379 N + 0.1515$
C=20% Ag	$Q_{ext}(N)= 0.1463 N + 0.013$
C=0% Ag (100% Au)	$Q_{ext}(N)= 0.1531 N + 0.0139$

Tabla 3.7: Ecuaciones que describen el cambio en intensidad de las Q_{ext} de una NA de Ag-Au esférica para diferentes concentraciones en función de distintos índices de refracción del medio circundante N.

Por otro lado, en cuanto a las posiciones de las RPS en función del índice de refracción encontramos los siguientes resultados:

Índice de refracción	RPS (nm)					
	100% Ag	80% Ag	60% Ag	40% Ag	20% Ag	0% Ag
1	355	356	352	342	≈496	508
1.33	361	362	362	342	≈496	513
1.5	362	365	365	342	496	515
1.77	367	370	369	343	496	519
2.5	376	381	383	377	500	521

Tabla 3.8: Dependencia entre la posición del RPS de una NA respecto el índice de refracción del medio circundante a esta.

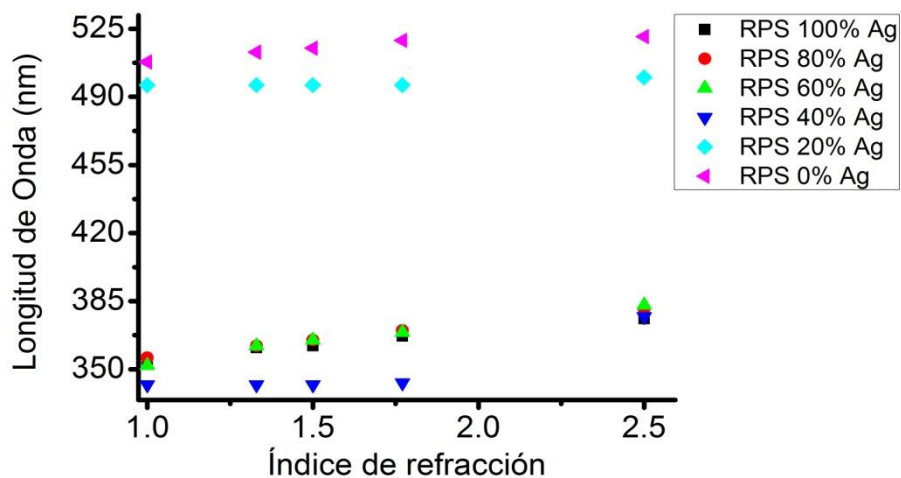


Figura 3.5: Gráfica de la dependencia de la posición de las RPS a diferentes concentraciones con respecto al índice de refracción del medio.

Al igual que en las intensidades, se hizo un ajuste de los datos para encontrar una ecuación que pudiese predecir el desplazamiento de las RPS de una NA esférica en función de diferentes índices de refracción del medio. Las relaciones que se encontraron indican una dependencia polinomial. Los resultados se muestran en la tabla (3.9).

Concentración	Posición de la RPS en función de N
C=100% Ag	$RPS(N) = 20.2579 N - 2.1 N^2 + 0.106 N^3 + 336.86$
C=80% Ag	$RPS(N) = 5.9816 N + 8.7393 N^2 - 2.0418 N^3 + 343.33$
C=60% Ag	$RPS(N) = 147.5033 N - 74.8216 N^2 + 13.8492 N^3 + 265.4850$
C=40% Ag	$RPS(N) = 125.5063 N - 45.6350 N^2 + 23.8523 N^3 + 288.2570$
C=20% Ag	$RPS(N) = 18.4033 N - 13.5991 N^2 + 3.2680 N^3 + 487.9229$
C=0% Ag (100% Au)	$RPS(N) = -16.9648 N + 23.9118 N^2 - 5.9569 N^3 + 507.0455$

Tabla 3.9: Ecuaciones que describen el desplazamiento de las RPS de una NA de Ag-Au esférica para distintas concentraciones en función de diferentes índices de refracción del medio circundante N.

Finalmente, cabe mencionar que los cálculos para tolueno, zafiro y TiO₂ nos entregan espectros más angostos e intensos en la región que corresponde a grandes longitudes de onda, lo cual nos permite poder localizar claramente las resonancias.

Como conclusión general, se puede decir que para todas las concentraciones estudiadas encontramos que conforme aumenta el índice de refracción, hay un desplazamiento en la posición de resonancia del plasmón hacia el rojo, y un aumento gradual de la intensidad del mismo.

3.2. Respuesta óptica de NAs de morfología poliedral

Después de hacer el análisis para las NAs esféricas, se pudo concluir de primera instancia que la presencia tanto de Ag como de Au en la NA provocan la aparición de máximos relativos en las posiciones cercanas a las RPS de 100% Ag y de 100% Au, los cuales son debido tanto a contribuciones intrabanda como interbanda de ambos materiales. Este comportamiento es analizado a detalle a lo largo de esta sección.

Por otro lado, se pudo observar que los cambios entre los espectros de una concentración y la más próxima no eran tan grandes y además que un aumento en el índice de refracción del medio provoca un incremento en intensidad, ensanchamiento y corrimiento hacia el rojo del espectro.

Todo lo anterior nos permitió, de la misma manera como se hizo para la NA esférica, tomar concentraciones e índices de refracción representativos que nos asegurasen cambios notables en las eficiencias de extinción de las NAs de morfología poliedral.

Las configuraciones que se eligieron fueron las siguientes:

- Para NAs en vacío, concentraciones porcentuales de 100%, 60%, 20% y 0% Ag, esta última equivalente a 100% de Au.
- Para el caso de NAs inmersas en distintos medios, solo se eligieron concentraciones de 20% y 60% de Ag e índices de refracción correspondientes al vacío=1, agua=1.33 y tolueno=1.5.

Para el análisis de las NAs poliedrales se tomaron en cuenta 4 formas diferentes: cubo, cuboctaedro, icosaedro y decaedro de Marks, todas considerando un volumen equivalente al de una esfera de radio de 5 nm. Estas morfologías se muestran en la figura (3.6). Además de las distintas formas, se utilizaron las configuraciones anteriormente enlistadas. Los resultados fueron comparados detalladamente con la NA esférica para el caso cuando se encuentra inmersa en vacío. Los del caso cuando se encuentra en distintos medios fueron analizados por separado.

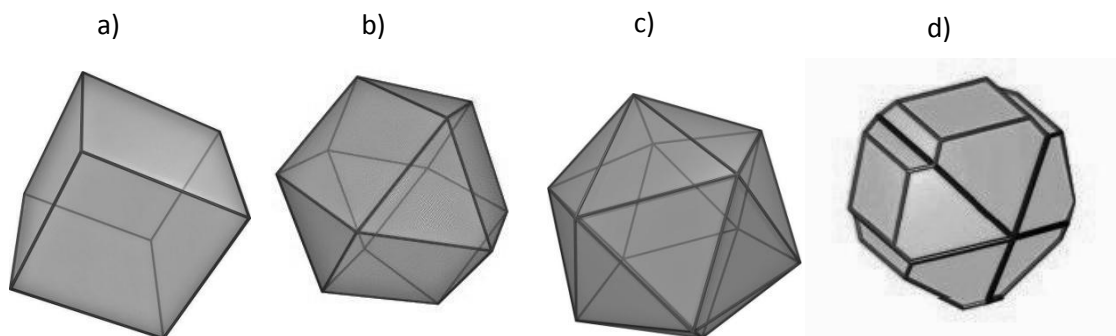


Figura 3.6: Morfologías consideradas en nuestro estudio de NAs: a) cubo, b) cuboctaedro, c) Icosaedro y d) decaedro de Marks.

3.2.1. Cubo

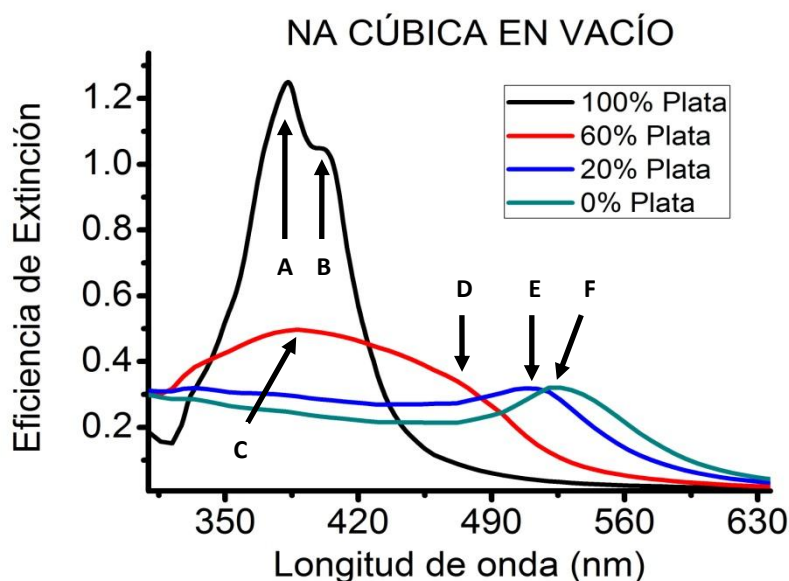


Figura 3.7: Espectro de extinción de una NA cúbica en vacío para 4 concentraciones porcentuales representativas.

En la figura (3.7) se pueden observar las RPS de las NAs de morfología cúbica en vacío, las cuales muestran espectros claramente asociados a Ag para los 2 casos donde hay 100% y 60% de ésta. Para los casos donde hay 20% y 0% de Ag, se observa claramente espectros asociados a la resonancia de Au. Cabe destacar que cuando tenemos un concentración de 100% Ag aparecen dos RPS principales, que denotamos con las letras A y B y están ubicadas aproximadamente en 382 nm y 399 nm. Estas dos RPS corresponden al plasmón cuadrupolar y dipolar respectivamente, de los cuales hablaremos más adelante. Las RPS denotadas por las letras C y D ubicadas aproximadamente en 380 nm y 470 nm respectivamente, no se logran distinguir claramente dado que el espectro es muy ancho, por lo que se tomó en cuenta únicamente C, que es la más intensa, para el análisis. Finalmente las RPS denotadas por E y F son las que corresponden a concentraciones donde el Au predomina, lo cual concuerda con la tendencia en el desplazamiento de la RPS observada en las NAs esféricas.

La comparación de los espectros del cubo con los de la esfera se puede ver en la figura (3.8), donde para mayor claridad y debido a la escala de los espectros, hemos graficado por separado el caso para 100% Ag del resto.

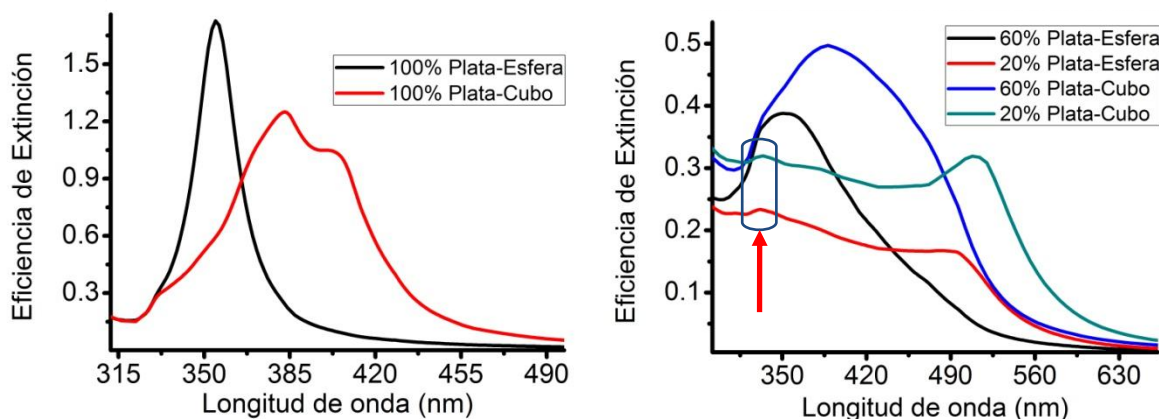


Figura 3.8: Espectro de extinción de NAs en vacío de morfología cúbica vs espectros de NAs de morfología esférica.

Lo que se observa en la figura (3.8) del lado derecho, es que el espectro en general de la NA cúbica, es más intenso, ancho y desplazado hacia el rojo con respecto a su homólogo en la NA esférica. Para el caso cuando la NA es una NP de 100% Ag (figura (3.8) izquierda), se observan dos plasmones principales poco intensos en la morfología cúbica, característica que no se ve en la esférica. Dicha característica se debe, tal como mencionamos anteriormente, a la presencia de un plasmón dipolar y otro cuadrupolar en el cubo.

Finalmente, algo que es importante no olvidar, es que en el cubo, al igual que en la esfera, se observa la presencia de un máximo relativo en la posición cercana a 331 nm el cual hemos denotado con la flecha roja en la figura (3.8) del lado derecho. En el análisis de la sección anterior se había mencionado que este pico no era debido precisamente a electrones de conducción, por lo tanto, no se tomó en cuenta en el tabulado de las RPS. El origen de este pico característico se explicará a detalle más adelante de esta sección.

En la tabla (3.10) se observa la comparación entre las RPS del cubo con las de la esfera.

NA cúbica vs esférica en vacío									
Nanoaleación			Resonancia (nm)		Intensidad (Qext)		Razón Qext	$\Delta\lambda$ (nm)	
% Ag	% Au	No. de RPS	Cubo	Esfera	Cubo	Esfera	Cubo / Esfera	RPS Cubo - RPS Esfera	
100	0	2	383/400	355	1.25/1.04	1.72	0.72/0.60	28/45	
60	40	1	388	352	0.49	0.38	1.28	36	
20	80	1	508	≈496	0.31	0.16	1.93	≈12	
0	100	1	525	508	0.32	0.17	1.88	17	

Tabla 3.10: Comparación de la posición e intensidad de las RPS de la morfología cúbica con respecto a las de la esférica. Resonancias tabuladas en color negro

corresponden a aquellas ubicadas cerca de la RPS de la NP de 100% Ag y las de color azul corresponden a las ubicadas cerca de la RPS de la NP de 100% Au.

Como se observa en la tabla (3.10), las RPS de la morfología cúbica se encuentran desplazados hacia el rojo en cantidades que van desde los 12 nm hasta los 45 nm con respecto a los de la morfología esférica. Además también podemos notar que los espectros de una NA y de una NP de 100% Au cúbica son más intensos que los de la esfera.

3.2.1. 1. Cubo en diferentes medios

Las gráficas correspondientes al cubo inmerso en diferentes medios son las que se muestran en la figura (3.9). Hemos elegido las concentraciones de 20% y 60% como representativas ya que en una predomina el Au y en otra la Ag.

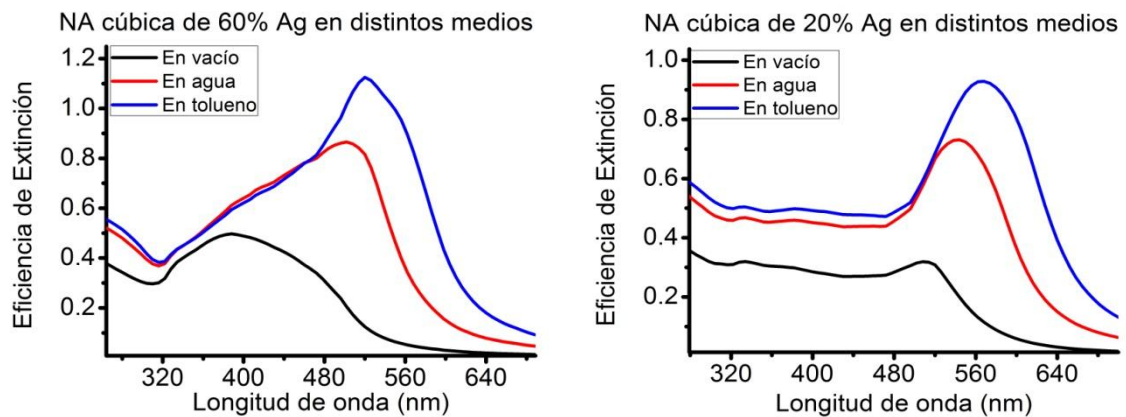


Figura 3.9: Espectros de extinción correspondientes a NAs cúbicas inmersas en vacío, agua y tolueno con concentraciones de 60% Ag y de 20% Ag.

Lo que se observa en el espectro de una NA cúbica inmersa en diferentes medios, es que ocurre un ensanchamiento, aumento en la intensidad y un desplazamiento hacia el rojo del plasmón conforme aumenta el índice de refracción del medio, tal y como se vio con las esféricas.

3.2.2. Cuboctaedro

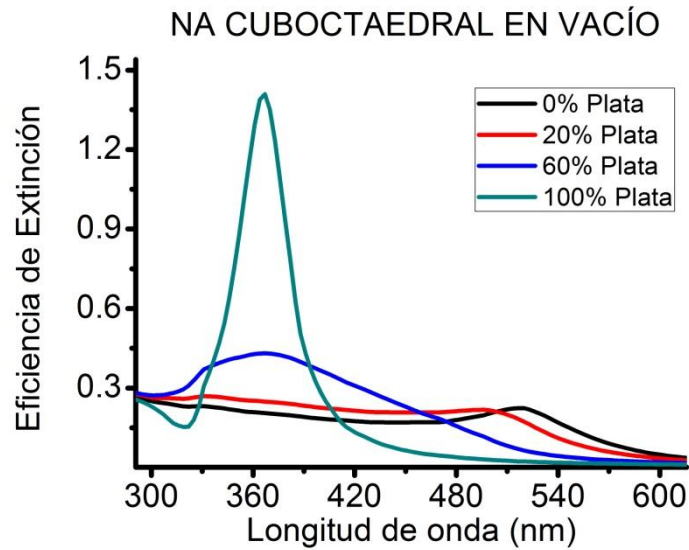


Figura 3.10: Espectros de extinción de una NA cuboctaedral con diferentes concentraciones porcentuales de Ag y Au en vacío.

En las figuras (3.10) y (3.11) se observa como las curvas de las NAs cuboctaedrales son parecidas a las de las NAs esféricas, algo que se nota más al graficar la respuesta óptica de la esfera, cubo y el cuboctaedro juntos como lo mostraremos más adelante. Además cabe señalar que no se aprecian plasmones multipolares, es decir, plasmones debidos a efectos de distribuciones de carga, más allá del dipolar, en la NA ó NP como se observó en la morfología cúbica.

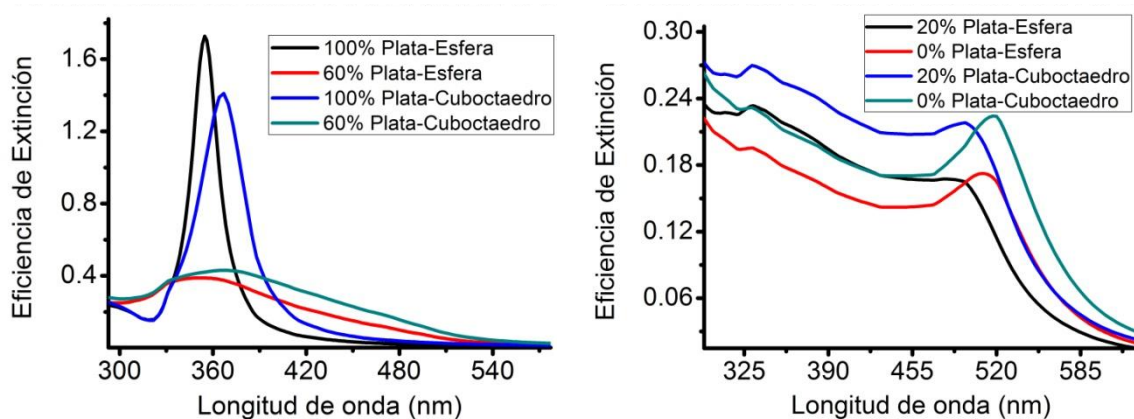


Figura 3.11: Espectros de NAs esféricas y cuboctaedrales con diferentes concentraciones porcentuales en vacío.

Las diferencias entre los espectros de las NAs cuboctaedrales y las de la esférica se pueden analizar mejor en la tabla (3.11).

NA cuboctaedral vs esférica en vacío							
Nanoaleación		Resonancia (nm)		Intensidad (Qext)		Razón Qext	$\Delta\lambda$ (nm)
% Ag	% Au	Cubocta	Esfe	Cubocta	Esfe	Cubocta / Esfera	RPS Cubotaedro - RPS Esfera
		100	0	367	355		
60	40	367	352	0.43	0.38	1.13	15
20	80	496	≈496	0.21	0.16	1.31	≈0
0	100	517	508	0.21	0.17	1.23	9

Tabla 3.11: Comparación de la posición e intensidad de las RPS de la morfología cuboctaedral con respecto a las de la esférica. Resonancias tabuladas en color negro corresponden a aquellas ubicadas cerca de la RPS de la NP de 100% Ag y las de color azul corresponden a las ubicadas cerca de la RPS de la NP de 100% Au.

Simétricamente los espectros del cuboctaedro son muy parecidos a los de la esfera, no obstante la diferencia está en la posición de estos y en su intensidad. Como se observa en la tabla (3.11), en el cuboctaedro tenemos RPS corridas hacia el rojo en cantidades que van desde 9 nm hasta 15 nm con respecto a la esfera; se observa que los desplazamientos de los espectros son menores en comparación con el caso cubo-esfera. Respecto a las intensidades de las RPS, las de una NA y NP de 100% Au cuboctaedral son mayores que las de la morfología esférica pero menores que las de la cúbica, salvo en la NP de 100% Ag.

3.2.2.1. Cuboctaedro en diferentes medios

Respecto al cambio del medio ambiente circundante, se puede observar lo mismo que se observó en el cubo y en la esfera, un ensanchamiento del plasmón, un aumento en la intensidad de este, y un desplazamiento hacia el rojo conforme aumenta el índice de refracción del medio.

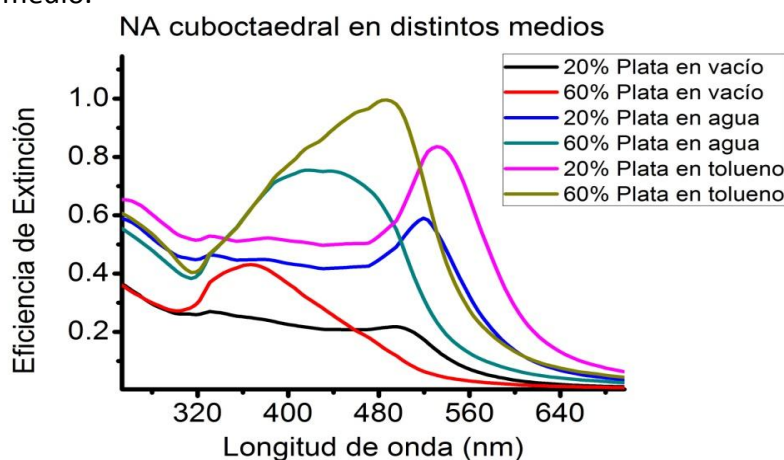


Figura 3.12: Espectros de extinción de una NA cuboctaedral en 3 medios distintos y con diferentes concentraciones de Ag.

En la figura (3.12) se puede observar claramente como las curvas de menor intensidad corresponden a los índices de refracción de 1 que son del vacío, las de mediana intensidad al índice de 1.33 del agua y las de mayor intensidad al tolueno con índice de refracción de 1.5. Además se observa un claro corrimiento hacia el rojo conforme el índice de refracción aumenta.

3.2.3. Icosaedro

Ahora analicemos las NAs de morfología icosaedral. En la figura (3.13) mostramos los espectros de NAs icosaedrales en vacío con las concentraciones representativas seleccionadas anteriormente.

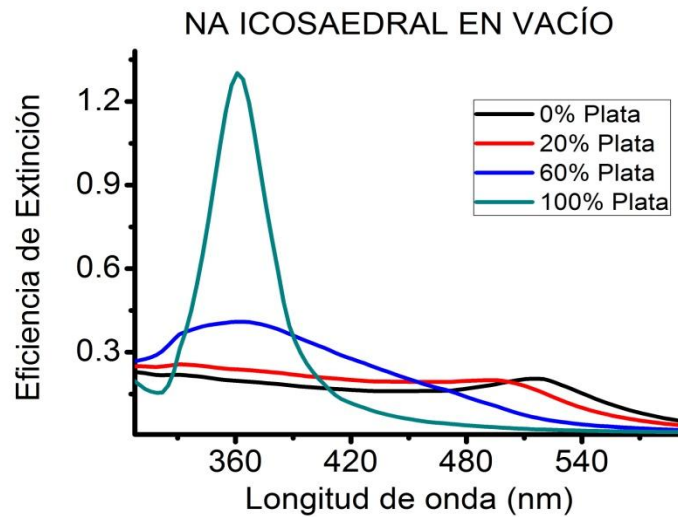


Figura 3.13: Espectros de extinción de una NA icosaedral con diferentes concentraciones de Ag en vacío.

Al igual que en el cuboctaedro, los espectros del icosaedro son muy definidos y muy parecidos a los de la esfera tal como se aprecia en la figura (3.14), donde se comparan los espectros ópticos de las NAs icosaedrales con los de las esféricas. En la gráfica de la izquierda se muestran las curvas correspondientes a las NAs con concentraciones mayores de Ag y del lado derecho aquellas donde hay más concentración de Au.

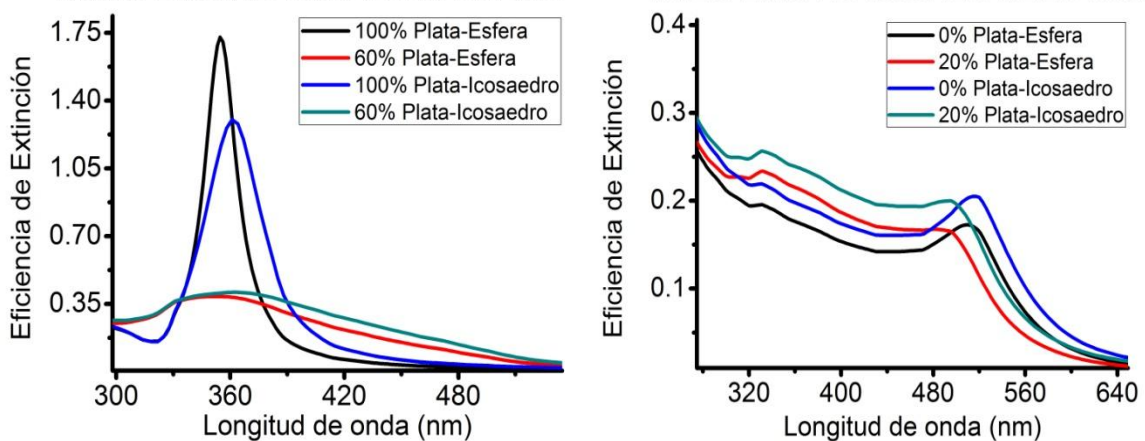


Figura 3.14: Comparación de los espectros de extinción de una NA esférica con los de una icosaedral con diferentes concentraciones de Ag y en vacío.

Básicamente se observa un comportamiento muy similar a los de los casos anteriores, un espectro más corrido hacia el rojo, más intenso y más ancho en comparación con la esfera, a excepción del caso donde tenemos una NP hecha 100% de Ag. Este comportamiento se puede analizar mejor en la tabla (3.12).

NA icosaedral vs esférica en vacío							
Nanoaleación		Resonancia (nm)		Intensidad (Qext)		Razón Qext	$\Delta\lambda$ (nm)
% Ag	% Au	<i>Icos</i>	<i>Esfera</i>	<i>Icos</i>	<i>Esfera</i>	<i>Icosaedro / Esfera</i>	RPS Icosaedro - RPS Esfera
100	0	361	355	1.30	1.72	0.75	6
60	40	362	352	0.40	0.38	1.05	10
20	80	496	≈496	0.19	0.16	1.18	≈0
0	100	517	508	0.20	0.17	1.17	9

Tabla 3.12: Comparación de la posición e intensidad de las RPS de la morfología icosaedral con respecto a las de la esférica. Resonancias tabuladas en color negro corresponden a aquellas ubicadas cerca de la RPS de la NP de 100% Ag y las de color azul corresponden a las ubicadas cerca de la RPS de la NP de 100% Au.

De la tabla (3.12) se puede observar una respuesta óptica parecida a la de las morfologías analizadas anteriormente, corrimientos hacia el rojo y mayores intensidades en comparación con las RPS de la esférica. La diferencia radica en que para esta morfología, los desplazamientos de los espectros son menores comparados con los observados en la cúbica y la cuboctaedral. Además, las intensidades de las RPS del icosaedro también son menores si se comparan con estas mismas morfologías, salvo el caso donde tenemos la NP de 100% Ag.

3.2.3.1. Icosaedro en diferentes medios

En la figura (3.15) se presentan los espectros de NAs icosaedrales con diferentes concentraciones cuando están inmersas en vacío, agua y tolueno. Al igual que en las morfologías anteriores se observa un ensanchamiento de los plasmones asociados a la composición de Ag y Au presentes en la NA y un corrimiento hacia el rojo conforme aumenta el índice de refracción del medio.

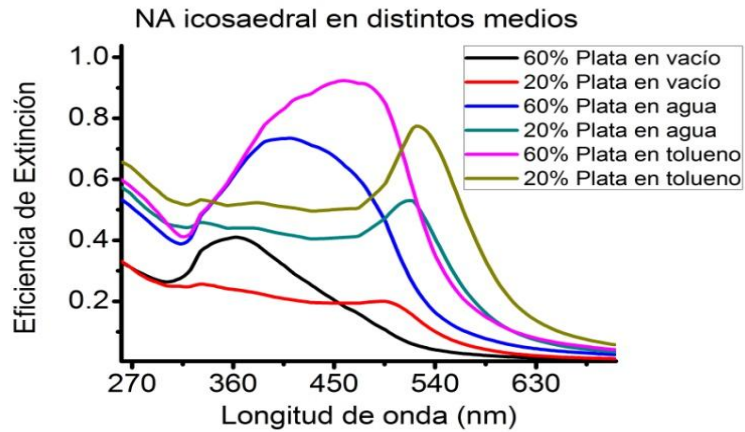


Figura 3.15: Espectros de extinción de una NA icosaedro en 3 medios distintos y con diferentes concentraciones de Ag.

De igual forma que los casos anteriores, en la figura (3.15) se puede observar que las curvas de menor intensidad corresponden a los índices de refracción de 1 que son del vacío, las de mediana al índice de 1.33 del agua y las de mayor al tolueno con índice de refracción de 1.5. Además se observa un claro corrimiento hacia el rojo conforme el índice de refracción aumenta.

3.2.4. Decaedro de Marks

En esta morfología a diferencia de las anteriores, se consideraron 3 orientaciones distintas para que la onda plana incidiera en 3 diferentes direcciones sobre la NA, para después sacar el promedio de las 3 orientaciones y obtener su respuesta óptica. Esto se hizo debido a que el decaedro de Marks presenta muchas caras y simetría pentagonal, lo que sugiere varias posibilidades de distribuciones de carga en el cuerpo y una estructura anisotrópica, es decir, una estructura que tiene una respuesta óptica que depende de la dirección de incidencia de la onda EM o bien, de la orientación del objeto. No obstante, al hacer los cálculos para todas las concentraciones y para tres orientaciones: dos orientaciones donde el campo incide perpendicular al eje de simetría 5 y una donde incide paralela al eje; encontramos las mismas curvas espectrales, por lo que concluimos que la NA mantiene una estructura isotrópica, figura (3.16).

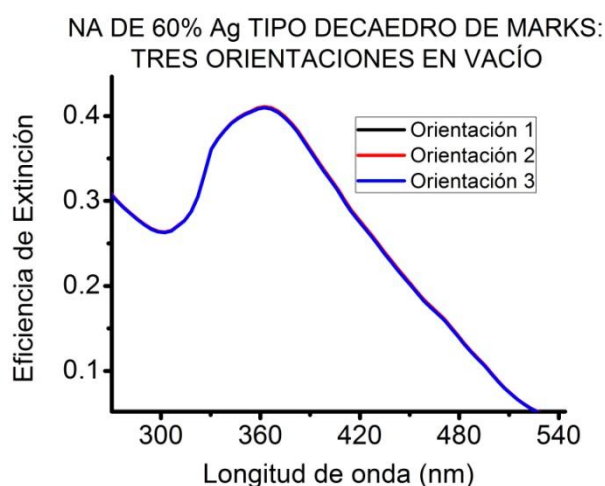


Figura 3.16: Espectro de extinción de una NA de 60% Ag de morfología tipo decaedro de Marks en vacío considerando 3 orientaciones distintas de la misma.

Este resultado era algo esperado, ya que el decaedro de Marks es una figura muy redondeada, pero era necesario verificarlo. Además observamos un espectro muy ancho en comparación con el de la esfera, lo que indicativo de la presencia de plasmones multipolares muy cercanos y de intensidades similares [12].

Por otro lado, se encontró una respuesta óptica muy similar entre el icosaedro y el decaedro de Marks. En la figura (3.17) se observa que las curvas correspondientes al decaedro de Marks (líneas azul y verde) son prácticamente iguales a las del icosaedro (líneas negra y roja punteadas), salvo en el caso de la NP de 100% Ag, donde se observa una pequeña diferencia de intensidades cercana al 1.05.

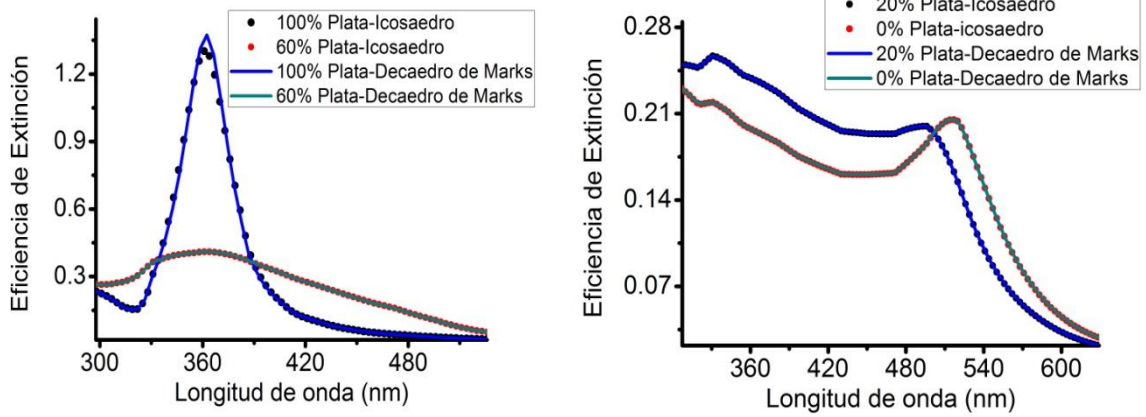


Figura 3.17: Comparación del espectro de extinción de NAs icosaedrales y decaedrales con diferentes concentraciones y en vacío.

3.3. Comparación de las 5 Morfologías

En la figura (3.18) se presentan las eficiencias ópticas de todas las morfologías estudiadas de NAs en vacío. Las gráficas de las figura (3.18)-a) y (3.18)-d) corresponden a NPs hechas sólo de Ag y Au, respectivamente. Mientras que las figuras (3.18)-b) y (3.18)-c) son representativas de NAs donde predomina la Ag y el Au, respectivamente.

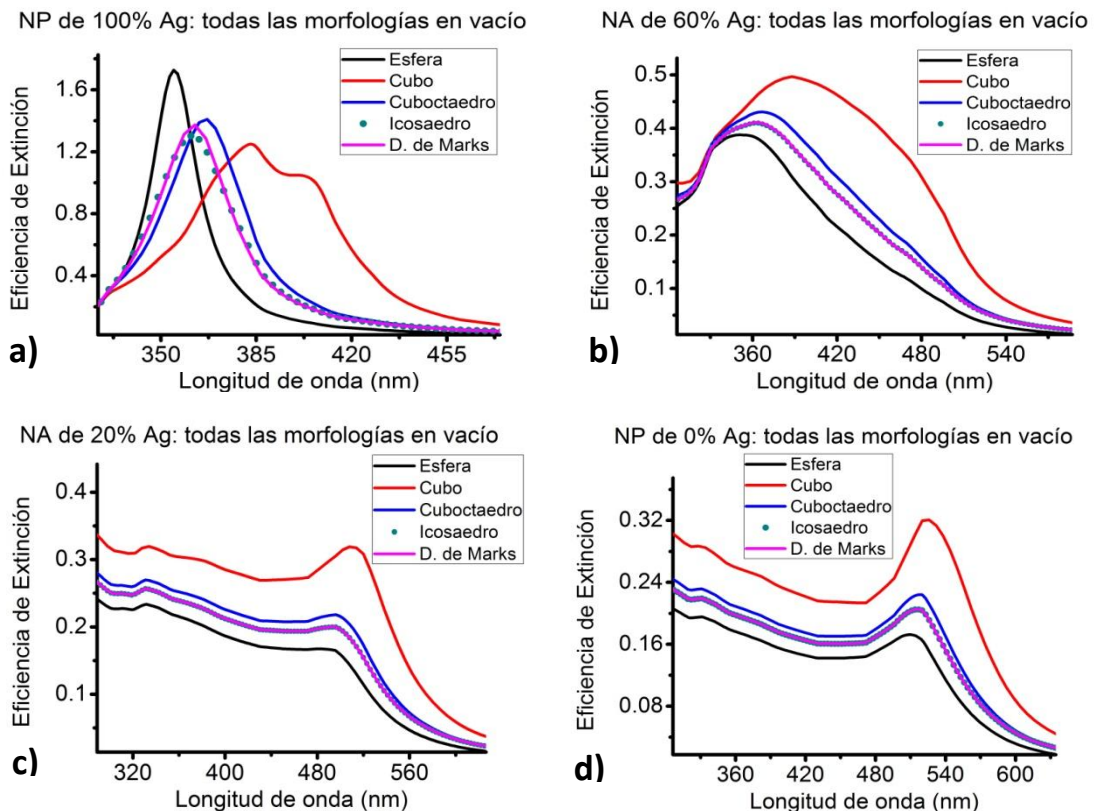


Figura 3.18: Comparación de los espectros de extinción de todas las morfologías inmersas en vacío: las gráficas a) y b) corresponden a los casos donde se observan plasmones asociados a Ag y las de c) y d) a los casos donde hay una mayor concentración de Au.

De las gráficas de la figura (3.18) se pueden confirmar los resultados analizados individualmente para cada morfología. Básicamente lo que se ve es que en las NAs donde domina la concentración de Ag, los espectros son más intensos, mientras que en aquellas donde la concentración de Au predomina tienen menos intensidad. Por otro lado, también es posible observar que las RPS que corresponden a concentraciones mayores de Ag se encuentran en la región entre el violeta y azul, mientras que las que corresponden a concentraciones mayores de Au se encuentran en la región entre el verde y amarillo.

Además de lo mencionado en el párrafo anterior, es importante hacer énfasis en dos aspectos observados en la respuesta óptica de las NAs: El primero es cómo se relacionan en general las morfologías con los desplazamientos y aumentos en intensidades de las RPS; el segundo es del por qué cuando tenemos una NP de 100% Ag esférica, tenemos siempre una mayor intensidad en comparación con las demás morfologías, este último se discutirá más a detalle cuando analicemos las funciones dieléctricas y su influencia en la aproximación dipolar.

Podemos analizar el primer aspecto a partir de la figura (3.18). Básicamente lo que se ve es que conforme la morfología va siendo menos esférica, ocurre un aumento en la intensidad del plasmón y un desplazamiento del mismo hacia el rojo, siendo las más esféricas el decaedro de Marks y el icosaedro, seguido por el cuboctaedro y la menos esférica el cubo. Cabe destacar que esto solo se observa para aquellas concentraciones de 60% Ag, 20% Ag y 0% Ag.

Por otro lado, cuando tenemos una concentración de 100% Ag, la morfología esférica es la de mayor intensidad y además observamos el siguiente orden de mayor a menor intensidad:

1. **Esfera: $Q_{\text{ext}}= 1.72$ en 354.6 nm**
2. **Cuboctaedro: $Q_{\text{ext}}= 1.40$ en 367 nm**
3. **Decaedro de Marks: $Q_{\text{ext}}= 1.37$ en 362.5 nm**
4. **Icosaedro: $Q_{\text{ext}}= 1.30$ en 361 nm**
5. **Cubo, 2 RPS: $Q_{\text{ext}}= 1.25/1.04$ en 382.9 nm y 399 nm respectivamente.**

Todas las eficiencias ópticas de las NAs cúbicas, cuboctaedrales, icosaedrales y decaedrales hasta ahora mostradas fueron calculadas utilizando la función dieléctrica modelada por la ecuación (2.36) y (2.37). Dicha ecuaciones contienen información de los efectos disipativos que sufren los electrones libres por colisiones y por efectos de tamaño. Al considerar todos los efectos disipativos se garantiza que nuestros resultados teóricos reproducen bien lo observado experimentalmente, como se puede observar en algunos trabajos experimentales realizados con anterioridad al nuestro. Un ejemplo de resultados exclusivamente de NAs de Ag-Au de tamaños aproximados a

los que nosotros simulamos, se pueden observar en la figura (3.19), tomada del trabajo publicado por Chao Wang, et al. [23].

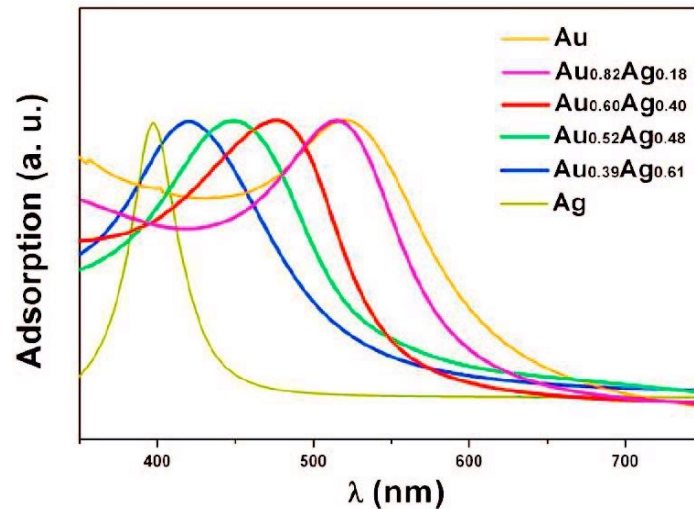


Figura 3.19: Espectro UV-vis de NAs de Au-Ag. También se presentan los espectros de la NP de Ag y la NP de Au de tamaños similares (≈ 8 nm) [23].

Sin embargo, como hemos visto para muchos de los casos aquí estudiados no es posible identificar con precisión el número y posición de las RPS que caracterizan a una NA. Para ello, propusimos utilizar la ecuación (2.38) de la función dieléctrica sin efectos disipativos, esperando que las intensidades de las RPS sean más pronunciadas.

3.4. Análisis de morfología poliedral sin efectos disipativos

De igual forma como se hizo para la esfera, se calcularon las eficiencias de extinción de las NAs con morfologías poliedrales sin efectos disipativos y para concentraciones de 100%, 60%, 20% y 0% de Ag. Mostraremos como los efectos disipativos son importantes para NPs de 100% Ag, pero menos relevantes en las NAs con otras concentraciones. A continuación se muestran los espectros de las NPs cúbica y cuboctaedral de 100% Ag, donde encontramos 6 y 3 plasmones respectivamente, asociados a distribuciones de carga superficial en el objeto.

3.4.1. Cubo

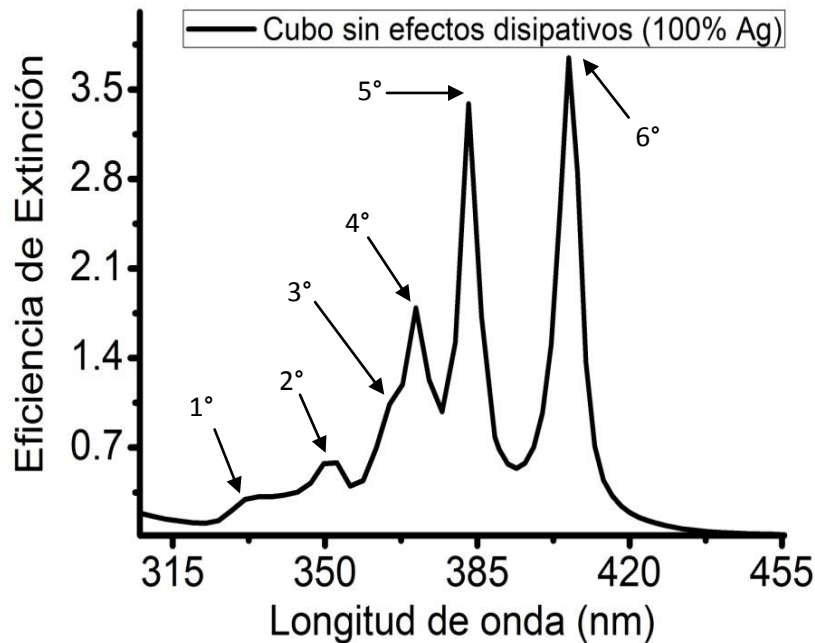


Figura 3.20: Respuesta óptica de una NP cúbica compuesta 100% de Ag discriminando los efectos disipativos.

Los plasmones que se observan en la figura (3.20) corresponden a las posiciones siguientes:

- 1° en 331.6 nm y 0.29 en intensidad.
- 2° en 352.77 nm y 0.58 en intensidad.
- 3° en 364.87 nm y 1.04 de intensidad.
- 4° en 370.9 nm y 1.78 en intensidad.
- 5° en 383 nm y 3.38 en intensidad
- 6° en 406 nm y 3.74 en intensidad

Estos 6 picos corresponden a 6 RPS o distribuciones de carga que se dan en el cubo. El estudio analítico para ver de qué manera se distribuye la carga en el cubo fue hecho por R.Fush [24], quien encontró 8 resonancias para el cubo, donde 6 eran las principales. La siguiente imagen muestra las distribuciones de carga en el cubo:

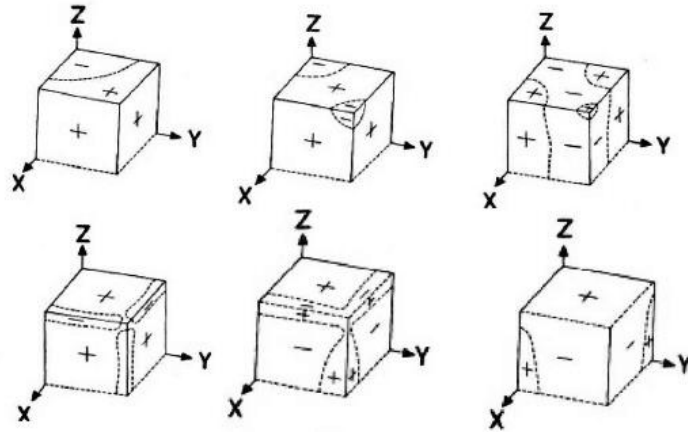


Figura 3.21: En esta figura se muestra la distribución de carga en un cubo bajo un campo eléctrico, donde el signo + indica que la parte real de la carga de polarización es positiva y el - indica cuando es negativa, las líneas punteadas indican los ceros de la función. Además, el campo aplicado está en la dirección X y el origen del sistemas de coordenadas está en el centro del cubo.

El estudio de la respuesta óptica de una NP cúbica fue reportado en el artículo [12]. Nosotros reproducimos dichos resultados de la respuesta óptica de una NP cúbica para mostrar un estudio completo de lo que ocurre en las NAs con diferentes concentraciones de Ag.

3.4.2. Cuboctaedro

Después de estudiar a la NP cúbica con efectos no disipativos, nos dimos a la tarea de estudiar el cuboctaedro [5]. Dicha morfología, al igual que el cubo, es una de las menos esféricas de las 4 poliedrales que estudiamos.

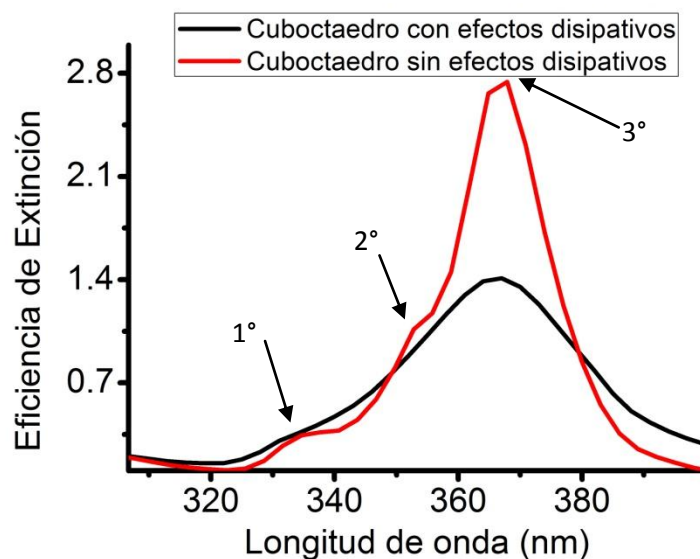


Figura 3.22: Comparación de la respuesta óptica de un cuboctaedro tomando en cuenta efectos disipativos y sin efectos disipativos.

Las RPS que se ven en la figura (3.22) corresponden a las siguientes posiciones:

- **1° en 334.67 nm y 0.34 en intensidad.**
- **2° en 352.77 nm y 1.06 en intensidad.**
- **3° en 367.87 nm y 2.64 de intensidad.**

De la figura (3.22) observamos que al considerar todos los efectos disipativos que sufren los electrones es posible identificar solo un máximo o RPS cerca de 368 nm, sin embargo, bajo el límite no disipativo, pudimos identificar tres RPS, las cuales se deben a distribuciones de carga en la superficie de la NP. Cabe destacar que el cuboctaedro es una figura que sale de truncar un cubo exactamente a 1/2 cada uno de sus lados.

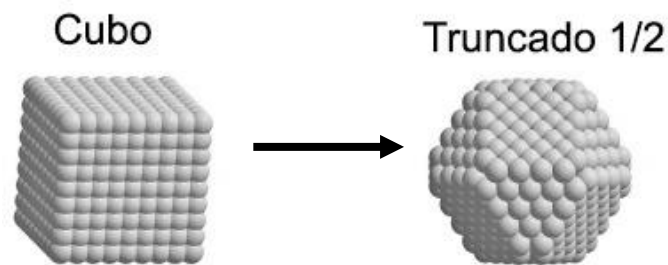


Figura 3.23: Representación del cubo y el cuboctaedro.

En la figura (3.23) se puede ver como al truncar un cubo a la mitad de cada una de sus caras, se forma un cuboctaedro, una figura más esférica que el cubo pero que de igual manera sigue presentando vértices puntiagudos que provocan distribuciones de carga.

Con lo anterior hacemos ver que el modelado de la función dieléctrica sin efectos disipativos, nos ayuda a encontrar plasmones que están asociados a distribuciones de carga.

Por último y como mencionamos en un inicio también hicimos cálculos sin efectos disipativos para concentraciones de 60%, 20% y 0% Ag. No hubo diferencia entre los casos con y sin efectos disipativos, tal como lo mostramos en la figura (3.24) que corresponde a los espectros de NAs cúbicas de 60% y de 20% Ag. Ello se debe a la presencia del Au en la NA. Los resultados indican que los efectos disipativos son menos importantes en el Au que en la Ag

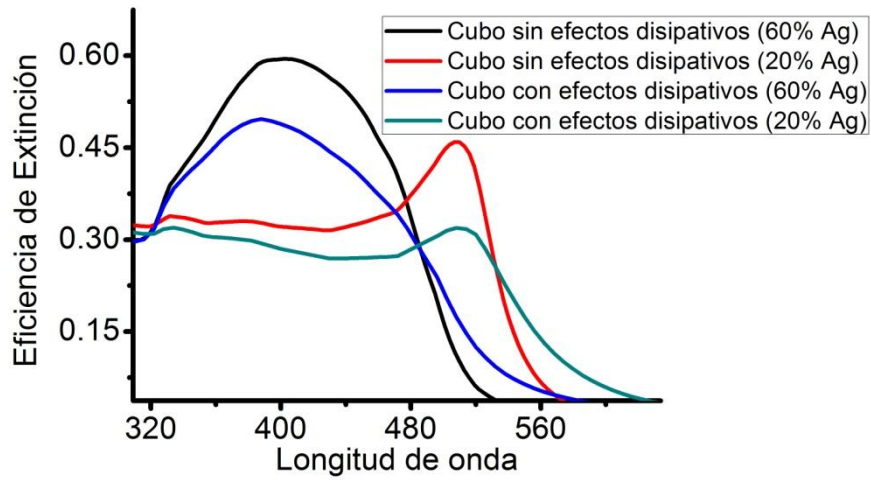


Figura 3.24: Comparación de la respuesta óptica de NAs cúbicas a diferentes concentraciones tomando en cuenta efectos disipativos y sin efectos disipativos.

Para entender el origen de las RPS observadas en todas las NAs con diferentes concentraciones, tanto esféricas como poliedrales, es necesario un análisis detallado de las contribuciones interbanda e intrabanda de la función dieléctrica.

La siguiente sección trata del análisis de la respuesta óptica observando el comportamiento de las contribuciones interbanda e intrabanda.

3.5. Función dieléctrica: contribución interbanda, intrabanda y total de una NA de Au y Ag

Para poder analizar individualmente la contribución interbanda de una NA, se modeló la función dieléctrica de cada material utilizando la ecuación (2.32), y luego se les asignó los porcentajes correspondientes de Ag y Au utilizando la ecuación (2.37). El mismo procedimiento se siguió para poder obtener la contribución intrabanda, pero en este caso se modelaron la Ag y el Au utilizando la ecuación (2.25). Por último, la función dieléctrica total se obtuvo mediante la suma algebraica de las contribuciones interbanda e intrabanda. En la parte de anexos presentamos los códigos computacionales generados e involucrados en los cálculos de interés.

3.5.1. Función dieléctrica de una NP compuesta de 100% Ag

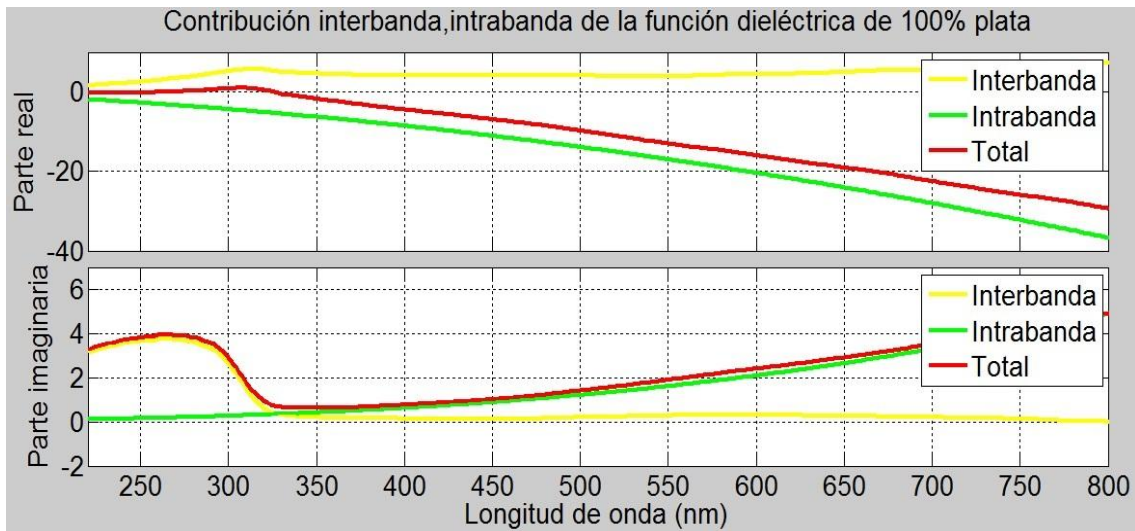


Figura 3.25: Función dieléctrica: parte real e imaginaria de la contribución interbanda e intrabanda de una NP hecha 100% de Ag.

En la figura (3.25) se aprecia que la parte real es negativa y la imaginaria positiva. Por simplicidad nos enfocaremos en analizar la imaginaria, donde lo que se observa es lo siguiente:

- La contribución interbanda contribuye en un 65% o más en aquellos valores de longitud de onda $\lesssim 320$ nm.
- La intrabanda contribuye en 65% o más en valores $\gtrsim 344$ nm.
- En el intervalo entre 320 nm y 344 nm ambas son importantes.

Por tanto en una NP hecha solo de Ag, esférica o poliedral, es posible asociar los picos de los espectros o máximos relativos a las RPS, pues las RPS que hemos visto para estos casos están aproximadamente entre 350 nm y 400 nm, donde ocurren principalmente las transiciones intrabanda de la Ag. Esto quiere decir que para las NPs

de 100% Ag, los electrones de conducción son los que provocan el efecto de resonancia del plasmón de superficie en su totalidad.

Por otro lado hay un punto que es importante recalcar. Durante el análisis de los espectros de extinción, se observó un aumento en la intensidad del mismo conforme la morfología tendía a ser menos esférica; no obstante en la concentración de 100% Ag ocurre un comportamiento completamente diferente, siendo la morfología esférica la de mayor intensidad, figuras (3.1) y (3.2). A continuación se explica la razón.

De la ecuación (2.58) de la aproximación dipolar ó eficiencia de extinción para una NP esférica pequeña, o bien la (2.60) que es la de la polarizabilidad, se observa que la resonancia del plasmón se localiza en el punto donde la $\epsilon_{esf} \approx -2\epsilon_{med}$. Precisamente, si observamos la función dieléctrica de 100% Ag en su parte real, figura (3.26), observamos que en ≈ 354 nm tenemos el valor de ≈ -2 (condición de resonancia cuando $\epsilon_{med} = 1$):

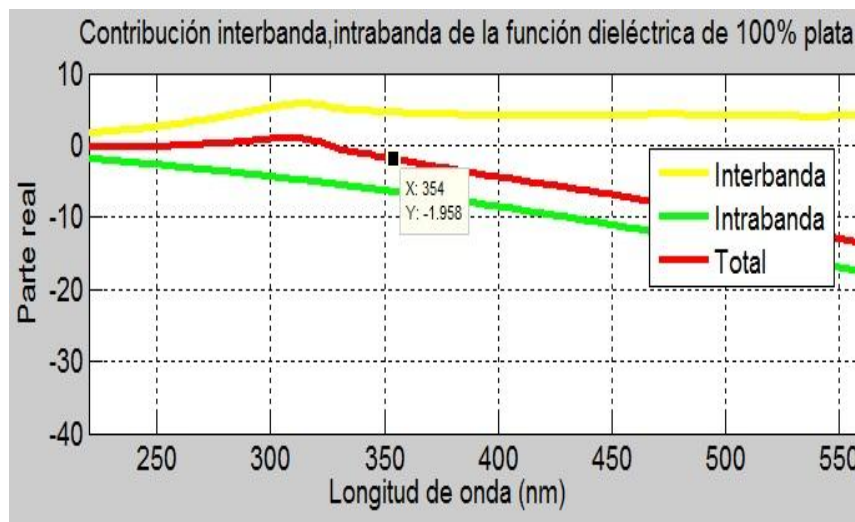


Figura 3.26: Valor de la función dieléctrica de 100% Ag en 354 nm.

En este caso tenemos una RPS bien localizada y por ello el espectro de extinción de la NP esférica de 100% Ag resulta ser el de mayor intensidad en aproximadamente 355 nm, figuras (3.1) y (3.2).

También se analizaron las funciones dieléctricas de las NAs de Ag-Au y de la NP de 100% Au considerando la aproximación dipolar. Básicamente, se observó el comportamiento de la función dieléctrica total identificando la longitud de onda para la cual, esta toma el valor de ≈ -2 . Dichos valores se pueden observar en la tabla (3.13).

Concentración de Ag	Valor de λ (nm) en $\epsilon_{esf} \approx -2$
100%	355
80%	357
60%	362
40%	371
20%	385
0%	490

Tabla 3.13: Valor de la longitud de onda (λ) donde la función dieléctrica total vale ≈ -2 , para una NP de 100% Ag ó 100% Au y para NAs de Ag-Au a diferentes concentraciones.

Los valores tabulados en la tabla (3.13) son las longitudes de onda a la cual se cumple la condición de resonancia dipolar para una esfera, a esas longitudes de onda la función dieléctrica total vale -2.

A continuación se muestra el análisis para las demás concentraciones porcentuales y para la de 100% Au.

3.5.2. Función dieléctrica de una NP compuesta de 100% Au

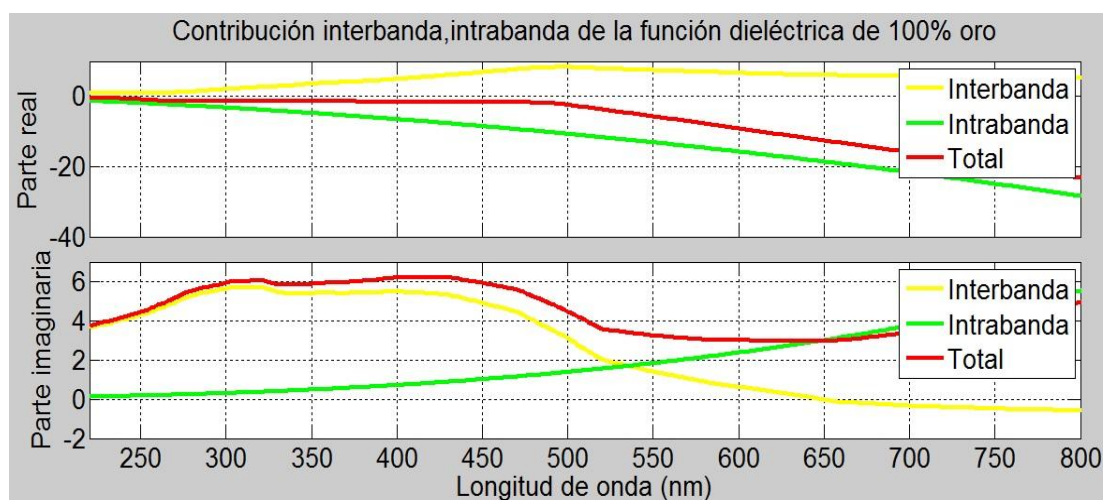


Figura 3.27: Función dieléctrica: parte real e imaginaria de la contribución interbanda e intrabanda de una NP hecha 100% de Au.

Como se puede observar en la figura (3.27), las transiciones interbanda dominan más al material si lo comparamos con lo observado en la figura (3.25) para 100% Ag. Analizando más a detalle, lo que se aprecia es lo siguiente:

- Las transiciones interbanda contribuyen en 65% o más desde longitudes de onda ≤ 508 nm.
- La intrabanda contribuye en 65% o más en valores ≥ 568 nm.
- En el intervalo entre 508 nm y 568 nm ambas son importantes.

De lo anterior inferimos que en NPs de 100% Au, los máximos relativos observados a longitudes de onda menores a 508 nm se deben a procesos de absorción de electrones interbanda y los máximos observados en longitudes de onda mayores a 568 nm a RPS debidas a procesos de absorción de los electrones intrabanda.

Anteriormente habíamos comentado que el fenómeno de PS está asociado a electrones intrabanda, pero en los casos donde tenemos NP hechas 100% de Au se observa que las RPS están ubicadas entre 509 nm y 526 nm, tablas (3.2), (3.10), (3.11) y (3.12), que es una posición donde las transiciones interbanda contribuyen de la misma manera que las intrabanda. Pero si observamos las figuras (3.1), (3.7), (3.10) y (3.13) correspondientes a las RPS para este caso, observamos curvas poco intensas y ensanchadas. Esto es debido a que tenemos transiciones interbanda en ese intervalo que apantallan el fenómeno de RPS, no obstante logran observarse los plasmones debido a que hay transiciones intrabanda contribuyendo con similar importancia que las interbanda.

En lo que respecta a las NAs, a continuación veremos que conforme el porcentaje de Ag va disminuyendo y el de Au va aumentando, el intervalo donde dominan las

contribuciones interbanda va creciendo cubriendo longitudes de onda mayores, teniendo como límite el comportamiento de la función dieléctrica del Au puro.

3.5.3. Función dieléctrica de una NA compuesta de 60% Ag y 40% Au

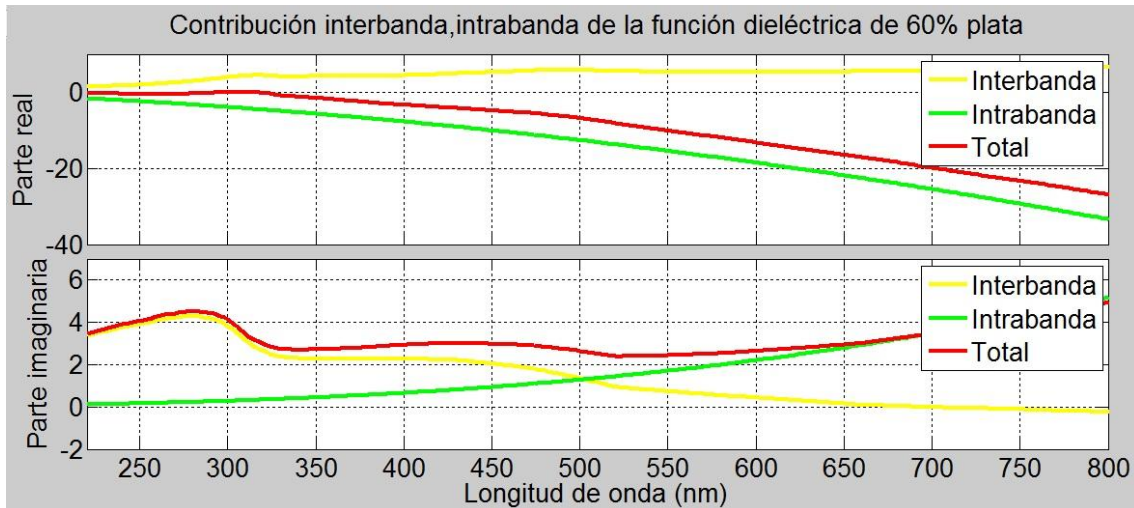


Figura 3.28: Función dieléctrica: parte real e imaginaria de la contribución interbanda e intrabanda de una NA hecha de 60% Ag y 40% Au.

De manera general, en la figura (3.28) se puede observar que la contribución interbanda empieza a dominar valores mayores de longitud de onda si se compara con el caso donde tenemos 100% Ag . Esto nos indica que la presencia del Au influye notablemente modificando la energía de las transiciones interbanda, aun cuando tenemos una mayor concentración porcentual de Ag.

En un inicio creíamos que el Au no influía considerablemente en la respuesta óptica de una NA sino hasta concentraciones porcentuales altas de este, pues hasta esas concentraciones se lograba observar el RPS asociado al Au. Pero ahora sabemos que no se logra observar el plasmón debido a que el Au tiene transiciones interbanda importantes en el mismo intervalo de energías donde se encuentran las RPS, de tal manera que estas se ven apantalladas.

Analizando más detalladamente la figura anterior, observamos lo siguiente:

- Las transiciones interbanda contribuyen en 65% o más en longitudes de onda $\lesssim 464$ nm.
- Las intrabanda contribuyen en 65% o más en valores $\gtrsim 534$ nm.

Los máximos en los espectros de extinción observados en NAs con esta concentración, se encuentran aproximadamente en la misma posición que las RPS de NPs esféricas y poliedrales hechas 100% de Ag (entre 350 nm y 400 nm) pero son más anchos y menos intensos debido a que las transiciones interbanda del Au dominan mayormente al material en ese intervalo.

3.5.4. Función dieléctrica de una NA compuesta de 20% Ag y 80% Au

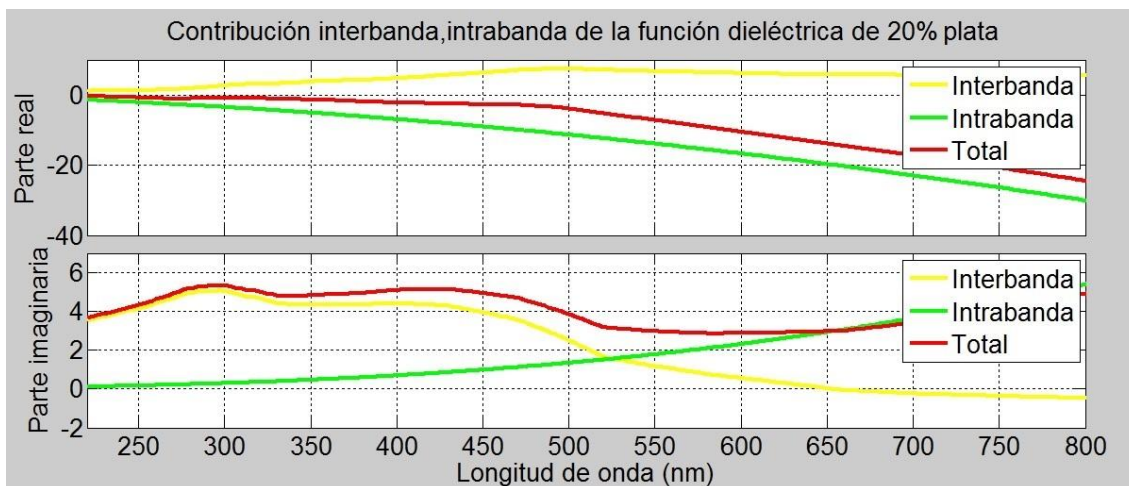


Figura 3.29: Función dieléctrica: parte real e imaginaria de la contribución interbanda e intrabanda para una NA hecha de 20% Ag y 80% Au.

En el análisis de la figura (3.29), se logró observar lo siguiente:

- Transiciones interbanda contribuyen en 65% o más en longitudes de onda $\lesssim 500$ nm.
- Las intrabanda contribuyen en 65% o más en valores $\gtrsim 560$ nm.
- Entre 500 nm y 560 nm ambas son importantes.

Para las NAs compuestas de 20% de Ag tanto esféricas como poliedrales, se observan máximos entre 492nm y 508nm, que es un intervalo donde las transiciones interbanda e intrabanda contribuyen prácticamente de manera similar. Debido a lo anterior, las RPS observadas en esta concentración, corresponden a efectos de absorción de electrones intrabanda, pero presentan poca intensidad debido a la presencia de transiciones interbanda que contribuyen con la misma importancia en la función dieléctrica total.

3.5.5. Un máximo que no es una RPS

Durante el análisis de las NAs se observó un máximo de baja intensidad situado alrededor de 331 nm en concentraciones de 20% Ag y 100% Au, que en un principio pensábamos correspondía a una RPS, ver figura (3.1).

Analizando las funciones dieléctricas de varias concentraciones de Au y Ag se observa que en general la contribución interbanda del Au es la de mayor intensidad en el intervalo desde 220 nm hasta aproximadamente 508 nm. Además, al observar la figura (3.30), se puede notar que tenemos un pequeño valle en la contribución interbanda centrado en 331 nm.

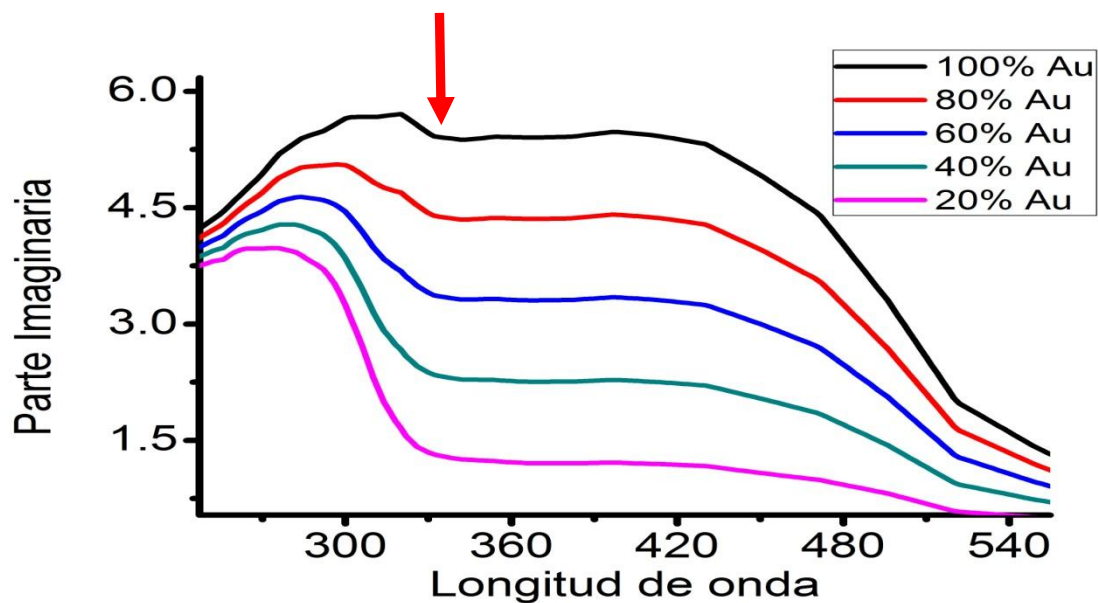


Figura 3.30: Pequeño decaimiento en la contribución interbanda ubicado en 331 nm. La posición es señalada con la flecha en color rojo.

Lo anterior explica el máximo relativo observado en las Q_{ext} de las diferentes concentraciones estudiadas. Además, a medida que la concentración de Ag va aumentando, el valle es menos definido.

Finalmente, en la tabla (3.14) se muestran los valores de longitud de onda para los cuales contribuyen las transiciones interbanda e intrabanda en un 65% o más sobre la función dieléctrica total.

Concentración de Ag	λ (nm) donde contribuye en 65% o más	
	Interbanda	Intrabanda
100%	$\lesssim 320$	$\gtrsim 344$
80%	$\lesssim 400$	$\gtrsim 506$
60%	$\lesssim 464$	$\gtrsim 534$
40%	$\lesssim 486$	$\gtrsim 550$
20%	$\lesssim 500$	$\gtrsim 560$
0%	$\lesssim 508$	$\gtrsim 568$

Tabla 3.14: Valores de longitud de onda en los cuales contribuyen las transiciones interbanda e intrabanda en un 65% o más sobre la función dieléctrica total.

4. Conclusiones

Se modeló la función dieléctrica de una NA apoyándose en el modelo de Drude-Kreibig que considera una corrección por tamaño. También, se calcularon las respuestas ópticas de NAs de Au-Ag de distintas morfologías poliedrales y la esférica utilizando DDA y la Teoría de Mie, respectivamente. Además, todo lo anterior, se calculó considerando distintas concentraciones porcentuales de un material y otro, y distintos medios circundantes.

Respecto a los resultados obtenidos, se analizó la dependencia de la morfología, concentración porcentual e índice de refracción del medio circundante en la respuesta óptica de una NA, concluyendo lo siguiente:

- Conforme la morfología de una NP donde hay presencia de átomos de Au es cada vez menos esférica se observa que el espectro va aumentando en intensidad y sufre un corrimiento hacia el rojo.
- Se verificó que conforme la morfología deja de ser muy parecida a una esfera, los espectros empiezan a ser más anchos debido a la presencia de plasmones multipolares asociados a distribuciones de carga, situación mostrada para el cubo y cuboctaedro.
- El fenómeno de PS es debido a electrones intrabanda, pero cuando las contribuciones interbanda se hacen presentes a las mismas longitudes de onda o energías, provocan un ensanchamiento y disminución de la intensidad de un PS, no obstante, la posición de la resonancia sigue siendo la misma.
- A medida que la cantidad de Au aumenta en una NA Ag-Au el espectro tiende a ensancharse cubriendo gran parte de la región del visible debido a procesos de absorción asociados a transiciones interbanda e intrabanda que resultan de la presencia de átomos de Au y Ag.
- Plasmones bien localizados como en la esfera compuesta 100% de Ag son muy intensos.
- El espectro de una NA tiene información de las contribuciones intrabanda e interbanda de los materiales que la componen.
- En todas las NPs con diferentes concentraciones de Au y Ag se observó que conforme el índice de refracción del medio aumenta, hay un aumento en la intensidad de las RPS, además de un desplazamiento hacia el rojo y un ensanchamiento.

REFERENCIAS

- [1] Bart Kenes, et al., "Silver Nanowires Terminated by Metallic Nanoparticles as Effective Plasmonic Antennas", *Journal of Physical Chemistry*, No. 117, Pag.2547-2553, 2013.
- [2] Martin Fuechsle, et. al., "A single-atom transistor", *Nature Nanotechnology*, 2012, DOI: 10.1038/NNANO.2012.21.
- [3] Maëlle Perfézou, Anthony Turner and Arben Merkoç, " Cancer detection using nanoparticle-based sensors", *The Royal Society of Chemistry*, Vol. 41, Pag.2606–2622, 2012.
- [4] Kevin J. Major & Chandrima De & Sherine O. Obare, "Recent Advances in the Synthesis of plasmonic Bimetallic Nanoparticles", Springer Science + Business Media, LLC 2009.
- [5] A.L González, Tesis Doctoral, "Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas", Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- [6] A.L. González and C. Noguez, " Optical properties of silver nanoparticles", *physica status solidi c*, No. 11, Pag.4118– 4126, 2007.
- [7] A.L. Gonzalez, et al., "Optical Absorbance of Colloidal Suspensions of Silver Polyhedral Nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 109, No. 37, Pag.17512-17517, 2005.
- [8] Ferrando, R. Jellinek, J. and Johnston, R. L, "Nanoalloys: From Theory to applications of Alloy Clusters and Nanoparticles", *Chemical Reviews*, Vol. 108, No. 3, Pag.846-904, 2008.
- [9] Belotelov VI, Carotenuto G, Nicolais L, Longo A, Pepe GP, Perlo P, Zvezdin AK, "Online monitoring of alloyed bimetallic nanoparticle formation by optical spectroscopy", *J Appl Phys* 99(4), 2006.
- [10] E. Cottancin, J. Lerme', M. Gaudry, M. Pellarin, et al., "Size effects in the optical properties of AuAg embedded clusters", *Physical Review B*, Vol. 62, No. 8, Pags.5179-5185, 2000.
- [11] S. Link, Z. L. Wang, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.* 103, 3529, 1999.
- [12] A.L. González and Cecilia Noguez, "Influence of Morphology on the Optical Properties of Metal Nanoparticles", *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, Vol.4, 231–238, 2007.

- [13] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, Solid State Physics, Saunders College Publishing, 1976.
- [14] U. Kreibig, J. Phys. F: Met. Phys. 1974, 4, 999.
- [15] C. E. Román, Cecilia Noguez, C. Villarreal, and R. Esquivel-Sirvent, "Spectral representation of the nonretarded dispersive force between a sphere and a substrate", Phys. Rev. A, 2004, 69, 042109.
- [16] P. B. Johnson y R. W. Christy, Phys. Rev. B. 1972, 6, 4370.
- [17] C. F. Bohren y D. R. Human., Absorption and Scattering of Light by Small Particles; J.W. & Sons, Inc.: N.Y, 1983.
- [18] <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>
- [19] M.I. Mishchenko, J.W. Hovenier, L.D. Travis, "Light Scattering by Nonspherical Particles, Theory Measurements and Applications", Edit. Academic Press, 2000.
- [20] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 7th Ed, Edit. John Wiley & Sons, 1996.
- [21] <http://www.fisica.unam.mx/cecilia/codes.html>
- [22] C. E. Román-Velázquez, Cecilia Noguez, C. Villarreal, and R. Esquivel-Sirvent, "Spectral representation of the nonretarded dispersive force between a sphere and a substrate", Physical Review A, 69, 2004.
- [23] C. Wang, H. Ying, et al., "One-Pot Synthesis of Oleylamine Coated AuAg Alloy NPs and Their Catalysis for CO Oxidation", Chemistry of Materials", Vol. 21, No. 9, 2009.
- [24] R. Fush., "Theory of the optical properties of ionic crystal cubes", Phys. Rev. B, 11(4): 1732-1740, 1975.

ANEXOS

Anexo A.

Programas computacionales generados.

En los apéndices A.1 y A.2, los puntos rojos, indican que los ciclos o sentencias se repiten 11 veces, modificando únicamente los datos necesarios para que correspondan a los porcentajes de cada caso; en el A.3 indican que se repiten solo 6 veces.

A.1. Programa que realiza el cálculo de la función dieléctrica de una nanoaleación compuesta por 2 materiales, considerando corrección por tamaño y efectos disipativos.

```
clear all
close all
clc
%Programa para cálculo de funciones dieléctricas de una NA con
%corrección por tamaño a partir de las f.d. de J.C de Ag y Au
%interpoladas.
%Calcula las contribuciones intrabanda e interbanda y total de una NA
%para diferentes concentraciones porcentuales de un material y otro.
%Guarda la parte real y compleja separados en 2 columnas, además de la
%longitud de onda creando 11 archivos "txt", cada uno corresponde a
%una concentración porcentual diferente.

%DATOS GENERALES DE LA F.D. DE ORO Y PLATA
format long
load -ascii AuInterpolado.dat
AU=AuInterpolado;
A=1.2398;           %Electronvolts x Micra
hwpAU=8.55;        %CtePlank x Frec.Plasma en Electronvolts
hwpAG=9.6;
BetaAU=0.0126;    %1/Wp*T, donde T es el tiempo de relajación o tiempo
que tarda en colisionar el electrón con un ión.
BetaAG=0.00188;
Vf=1.4e12;        %Velocidad de Fermi en Micras / Segundo
a=0.005;          %radio en micras = 5nm
wpAu=1.298973782e16; %frecuencia de plasma para el Oro
wpAg=1.458496878e16; %frecuencia de plasma para la plata

T=1i.*AU(:,3);
T1=AU(:,2) + T;

%Definiendo Función dieléctrica para parte real e imaginaria del bulto
%experimental de oro:
for n=1:331
    EAU=T1(n,1) +
    (1/((A/(hwpAU*AU(n,1)))*(A/(hwpAU*AU(n,1)))+(1i*BetaAU)))) -
    (1/((A/(hwpAU*AU(n,1)))*(A/(hwpAU*AU(n,1)))+(1i*BetaAU)+(1i*Vf/(a*wpA
u)))));
    R(:,n)=EAU;
end
R=transpose(R);
```

```

%TERMINA SENTENCIAS PARA ORO.
%/%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%INICIAN SENTENCIAS PARA PLATA
format long
load -ascii AgInterpolado.dat
AG=AgInterpolado;
T2=1i.*AG(:,3);
T3=AG(:,2) + T2;
%Definiendo Función dieléctrica para parte real e imaginaria del bulto
%experimental de la plata:
for n=1:331
    EAG=T3(n,1) +
(1/((A/(hwpAG*AG(n,1)))*(A/(hwpAG*AG(n,1)))+(1i*BetaAG)))) -
(1/((A/(hwpAG*AG(n,1)))*(A/(hwpAG*AG(n,1)))+(1i*BetaAG)+(1i*Vf/(a*wpA
g)))));
    R1(:,n)=EAG;
end

R1=transpose(R1);

%TERMINAN LAS SENTENCIAS PARA PLATA.
%/%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%CREANDO CONCENTRACIONES PORCENTUALES Y F.D. DE UNA NA.
X=0; %este caso es para 0% de Oro y 100% de plata
for i=1:331
    Etotal=X*R(i,1) + ((1-X)*R1(i,1));
    Enal(:,i)=Etotal;
end
X=0.1;
for i=1:331
    Etotal=X*R(i,1) + ((1-X)*R1(i,1));
    Ena2(:,i)=Etotal;
end
X=0.2;
.
.
.
.
.
end
X=0.9;
for i=1:331
    Etotal=X*R(i,1) + ((1-X)*R1(i,1));
    Ena10(:,i)=Etotal;
end
X=1;
for i=1:331
    Etotal=X*R(i,1) + ((1-X)*R1(i,1));
    Ena11(:,i)=Etotal;
end

%GUARDANDO LOS DATOS DE LA F.DIÉLECTRICA DE UNA NA EN ARCHIVOS ".txt"
Long=AU(:,1);
%Para Enal
Reall=real(Enal);
Reall=Reall';
Imagl=imag(Enal);

```

```
Imag1=Imag1';
Etotal1(:,1)=Long;
Etotal1(:,2)=Real1;
Etotal1(:,3)=Imag1;
Etotal1;
save('Etotal1.txt', 'Etotal1', '-ASCII')
type Etotal1.txt
%Para Ena2
.
.
.
%Para Ena1
.
.
```


A.2. Programa que realiza el cálculo de la función dieléctrica de una nanoaleación compuesta por 2 materiales, considerando corrección por tamaño pero sin efectos disipativos.

```

clear all
close all
clc
%Programa que calcula la función dieléctrica de una NA compuesta por 2
%materiales en diferentes concentraciones sin considerar efectos
%disipativos, esto haciendo la gama del bulto y la gama dependiente
%del radio tender a 0.
%Guarda la parte real e imaginaria separadas en 2 columnas y crea 11
%archivos txt, cada uno corresponde a cada concentración porcentual.

format long
load -ascii AuInterpolado.dat
AU=AuInterpolado;
A=1.2398;          %Electronvolts x Micra
hwpAU=8.55;       %CtePlank x Frec.Plasma en Electronvolts
hwpAG=9.6;
BetaAU=0.0126;   %1/Wp*T, donde T es el tiempo de relajación o tiempo
que tarda en colicionar el electron con un atomo.
BetaAG=0.00188;
wpAu=1.298973782e16; %frecuencia de plasma para el oro
wpAg=1.458496878e16; %frecuencia de plasma para la plata

%Efectos no disipativos para intrabanda
disipativo1=0.0001;
disipativo2=0.0001;
%Vector Bulto
T=1i.*AU(:,3);
T1=AU(:,2) + T;

for n=1:215
    EAU=T1(n,1) +
    (1/((A/(hwpAU*AU(n,1)))*(A/(hwpAU*AU(n,1)))+(1i*BetaAU)))) -
    (1/((A/(hwpAU*AU(n,1)))*(A/(hwpAU*AU(n,1)))+(1i/wpAu)*(disipativo1)
    )));
    R(:,n)=EAU;
end

R=transpose(R);
%TERMINAN SENTENCIAS PARA ORO.
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%INICIAN SENTENCIAS PARA PLATA
format long
load -ascii AgInterpolado.dat
AG=AgInterpolado;
T2=1i.*AG(:,3);
T3=AG(:,2) + T2;

for n=1:215
    EAG=T3(n,1) +
    (1/((A/(hwpAG*AG(n,1)))*(A/(hwpAG*AG(n,1)))+(1i*BetaAG)))) -
    (1/((A/(hwpAG*AG(n,1)))*(A/(hwpAG*AG(n,1)))+(1i/wpAg)*(disipativo2)
    )));
    R1(:,n)=EAG;
end

```

```

R1=transpose(R1);
%TERMINAN LAS SENTENCIAS PARA PLATA
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%SENTENCIAS PARA CONCENTRACIONES PORCENTUALES

X=0;      %este caso es para 0% de Oro y 100% de plata
for i=1:215
    Etotal=X*R(i,1) + ((1-X)*R1(i,1));
    Enal(:,i)=Etotal;
end
.
.
.
X=1;
for i=1:215
    Etotal=X*R(i,1) + ((1-X)*R1(i,1));
    Enal1(:,i)=Etotal;
end

load -ascii LongitudOnda.dat
Long=LongitudOnda
Long=Long;
%Para Enal
Enal=(Enal);
Reall=real(Enal);
Reall=Reall';
Imag1=imag(Enal);
Imag1=Imag1';
Etotall(:,1)=Long;
Etotall(:,2)=Reall;
Etotall(:,3)=Imag1;
Ndtotall=Etotall;
save('Ndtotall.txt', 'Ndtotall', '-ASCII')
type Ndtotall.txt
%Para Ena2
.
.
.

```

A.3. Programa que realiza el desglose de la contribución interbanda e intrabanda a la función dieléctrica total de una NA considerando efectos de tamaño y disipativos.

```

clear all
close all
clc
%Programa que calcula la contribución interbanda y la intrabanda de la
%función dieléctrica de una nanoaleación compuesta por Au-Ag en
%diferente concentración de un material u otro, grafica dichas
%contribuciones y guarda las contribuciones en un archivo con
%extensión .txt.

%Datos para el Oro
format long
load -ascii AuInterpolado.dat
AU=AuInterpolado;
A=1.2398;           %Electronvolts x Micra
hwpAU=8.55;        %CtePlank x Frec.Plasma en Electronvolts
hwpAG=9.6;
BetaAU=0.0126;    %1/Wp*T, donde T es el tiempo de relajación o tiempo
que tarda en colicionar el electron con un atomo.
BetaAG=0.00188;
Vf=1.4e12;        %Velocidad de Fermi en Micras / Segundo
a=0.005;          %radio en micras 5nm
wpAu=1.298973782e16; %frecuencia de plasma para el Oro
wpAg=1.458496878e16; %frecuencia de plasma para la plata

T=1i.*AU(:,3);
T1=AU(:,2) + T;

%SOLO INTERBANDA PARA ORO:
for n=1:331
    EAUinter=T1(n,1) - 1 +
(1/((A/(hwpAU*AU(n,1)))*(A/(hwpAU*AU(n,1)))+(1i*BetaAU))));
    R(:,n)=EAUinter;
end
R=transpose(R);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%SOLO INTERBANDA PARA PLATA
format long
load -ascii AgInterpolado.dat
AG=AgInterpolado;
T2=1i.*AG(:,3);
T3=AG(:,2) + T2;

%Definiendo Función dieléctrica para Datos Reales e imaginarios del
Bulto experimental:
for n=1:331
    EAGinter=T3(n,1) -1 +
(1/((A/(hwpAG*AG(n,1)))*(A/(hwpAG*AG(n,1)))+(1i*BetaAG))));
    R1(:,n)=EAGinter;
end

R1=transpose(R1);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%INTERBANDA SEGUN CONCENTRACION PORCENTUAL
X=0; %este caso es para 100% de plata y 0% Oro

```

```

for i=1:331
    Etotal=X*R(i,1) + ((1-X)*R1(i,1));
    Enainter1(:,i)=Etotal;
end
.
.
.
.

%este caso tenemos 20% de plata y 80% oro
X=0.8;
for i=1:331
    Etotal=X*R(i,1) + ((1-X)*R1(i,1));
    Enainter9(:,i)=Etotal;
end
%este caso es 0% plata y 100% oro
X=1;
for i=1:331
    Etotal=X*R(i,1) + ((1-X)*R1(i,1));
    Enainter11(:,i)=Etotal;
end

%Guardando contribución interbanda de la NA
%Para 100% plata
Long=AG(:,1);
Long=(Long*1000)
B1=Long;
Long=Long';
RReal1=real(Enainter1);
IImag1=imag(Enainter1);
B2=RReal1';
B3=IImag1';
Etotalinter1(:,1)=B1;
Etotalinter1(:,2)=B2;
Etotalinter1(:,3)=B3 ;
Etotalinter1;
save('Etotalinter1.txt', 'Etotalinter1', '-ASCII')
type Etotalinter1.txt
%Para 80% plata
.
.
.
.
%Para 100% Oro
RReal11=real(Enainter11);
IImag11=imag(Enainter11);
KK2=RReal11';
KK3=IImag11';
Etotalinter11(:,1)=B1;
Etotalinter11(:,2)=KK2;
Etotalinter11(:,3)=KK3;
Etotalinter11;
save('Etotalinter11.txt', 'Etotalinter11', '-ASCII')
type Etotalinter11.txt
%UNA VEZ OBTENIDOS LAS PURAS CONTRIBUCIONES INTERBANDA, AHORA SACAMOS
LA FUNCION TOTAL QUE CORRESPONDE A INTER+INTRA.
%/%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%F.D. TOTAL DE UNA NA DE ORO-PLATA PORCENTUAL
T=1i.*AU(:,3);
T1=AU(:,2) + T;

```

```

%Definiendo Función dieléctrica para parte real e imaginaria del bulto
experimental:
for n=1:331
    EAU=T1(n,1) +
    (1/((A/(hwpAU*AU(n,1)))*(A/(hwpAU*AU(n,1)))+(1i*BetaAU)))) -
    (1/((A/(hwpAU*AU(n,1)))*(A/(hwpAU*AU(n,1)))+(1i*BetaAU)+(1i*Vf/(a*wpA
u)))));
    RR(:,n)=EAU;
end
RR=transpose(RR);
%TERMINA PROGRAMA PARA ORO.
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%INICIA PROGRAMA PARA PLATA
format long
load -ascii AgInterpolado.dat
AG=AgInterpolado;
T2=1i.*AG(:,3);
T3=AG(:,2) + T2;
%Definiendo Función dieléctrica para datos reales e imaginarios del
bulto experimental:
for n=1:331
    EAG=T3(n,1) +
    (1/((A/(hwpAG*AG(n,1)))*(A/(hwpAG*AG(n,1)))+(1i*BetaAG)))) -
    (1/((A/(hwpAG*AG(n,1)))*(A/(hwpAG*AG(n,1)))+(1i*BetaAG)+(1i*Vf/(a*wpA
g)))));
    RR1(:,n)=EAG;
end

RR1=transpose(RR1);
%TERMINA PROGRAMA PARA PLATA.
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%PROGRAMA PARA CONCENTRACIONES PORCENTUALES
X=0; %este caso es para 0% de Oro y 100% de plata
for i=1:331
    Etotal=X*RR(i,1) + ((1-X)*RR1(i,1));
    Enal(:,i)=Etotal;
end
X=0.2;
.
.
.
.
X=1;
for i=1:331
    Etotal=X*RR(i,1) + ((1-X)*RR1(i,1));
    Enal1(:,i)=Etotal;
end
%AHORA SACAMOS LA PARTE REAL E IMAGINARIA DE LAS F.D. TOTALES PARA
%PODER GRAFICARLOS. ESTOS NO SE GUARDARAN EN ARCHIVOS YA
%QUE HICIMOS ANTERIORMENTE UN PROGRAMA QUE LO HACE.

%100 PLATA
Reall=real(Enal);
Imag1=imag(Enal);
%80 PLATA
.
.
.

```

```

.
%100 ORO
Reall1=real(Ena11);
Imag11=imag(Ena11);

%AHORA OBTENIDAS LAS TOTALES Y LAS INTERBANDA, OBTENEMOS LA INTRABANDA
%CON LAS RESTAS INDIVIDUALES DE LAS TOTALES MENOS LA INTERBANDA,
%DESPUES LES SACAMOS SU PARTE REAL Y IMAGINARIA PARA DESPUÉS
%GUARDARLAS Y GRAFICARLAS.

%este caso es para 0% de Oro y 100% de plata
Eintrab1=(transpose(Ena1))- (transpose(Enainter1));
%20% Oro y 80% Plata
.
.
.
.
%0% Oro y 100% Plata
Eintrab11=(transpose(Ena11))- (transpose(Enainter11));

%GUARDANDO LA CONTRIBUCIÓN INTRABANDA EN EL MISMO ARCHIVO DONDE SE
%GUARDO LA INTERBANDA.
RRReall1=real(Eintrab1);
IIImag1=imag(Eintrab1);
Eintra1(:,1)=B1;
Eintra1(:,2)=RRReall1;
Eintra1(:,3)=IIImag1;
Eintra1;
save('Eintra1.txt', 'Eintra1', '-ASCII')
type Eintra1.txt
.
.
.
.
RRReall11=real(Eintrab11);
IIImag11=imag(Eintrab11);
Eintra11(:,1)=B1;
Eintra11(:,2)=RRReall11;
Eintra11(:,3)=IIImag11;
Eintra11;
save('Eintra11.txt', 'Eintra11', '-ASCII')
type Eintra11.txt

%GRAFICAS
%AQUI SE GRAFICAN LA F.D. TOTAL VS LAS CONTRIBUCIONES INTERBANDA E
%INTRABANDA PARA CADA CONCENTRACION POR SEPARADO, PARTE REAL E
%IMAGINARIA.

% 100% PLATA
figure(1)
subplot(2,1,1);plot(Long,RReall,'y','Linewidth',2);
hold on
plot(Long,RRReall,'green','Linewidth',2);
hold on
plot(Long,Reall,'r','Linewidth',2),title('Contribución
interbanda,intrabanda de la función dieléctrica parte real 100%
Plata');

```

```

legend('Interbanda','Intrabanda','Total');
ylabel('Parte real');
xlabel('Longitud de onda (nm)');
axis([220 800 -40 10]);
grid on
subplot(2,1,2);plot(Long,IImag1,'y','Linewidth',2);
hold on
plot(Long,IIImag1,'green','Linewidth',2);
hold on
plot(Long,Imag1,'r','Linewidth',2),title('Contribución
interbanda,intrabanda de la función dieléctrica parte imaginaria 100%
Plata');
legend('Interbanda','Intrabanda','Total');
ylabel('Parte imaginaria');
xlabel('Longitud de onda (nm)');
axis([220 800 -2 7]);
grid on
% 80% PLATA
.
.
.
.
% 100% ORO
figure(6)
subplot(2,1,1);plot(Long,RReal11,'y','Linewidth',2);
hold on
plot(Long,RRReal11,'green','Linewidth',2);
hold on
plot(Long,Real11,'r','Linewidth',2),title('Contribución
interbanda,intrabanda de la función dieléctrica parte real 100% Oro');
legend('Interbanda','Intrabanda','Total');
ylabel('Parte real'); %nombra un eje del subplot anterior
xlabel('Longitud de onda (nm)');
axis([220 800 -40 10]);
grid on
subplot(2,1,2);plot(Long,IImag11,'y','Linewidth',2);
hold on
plot(Long,IIImag11,'green','Linewidth',2);
hold on
plot(Long,Imag11,'r','Linewidth',2),title('Contribución
interbanda,intrabanda de la función dieléctrica parte imaginaria 100%
Oro');
legend('Interbanda','Intrabanda','Total');
ylabel('Parte imaginaria');
xlabel('Longitud de onda (nm)');
axis([220 800 -2 7]);
grid on

```

Anexo B.

Participación en congresos nacionales e internacionales.

- Presentación oral titulada: "*Tuning the Surface Plasmon Resonance Wavelength of Au- Ag Polyhedral Nanoalloys*", en el VI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. Mérida, Yucatán, Septiembre 23-27 del 2013.
- Presentación del poster: "*Respuesta Óptica de Nanoaleaciones de Au y Ag Poliedrales*", en el LVI Congreso Nacional de Física. San Luis Potosí, S.L.P., Octubre 28 al 1 de Noviembre, 2013.

Glosario

- **Biocompatible:** *Capacidad de un material para no interferir ni degradar el medio biológico en el cual es utilizado.*
- **Biomarcador:** *Aquella sustancia utilizada como indicador de un estado biológico. Debe poder medirse objetivamente y ser evaluado como un indicador de un proceso biológico normal, estado patogénico o de respuesta a un tratamiento farmacológico.*
- **Biosensor:** *es un instrumento para la medición de parámetros biológicos o químicos.*
- **Correducción:** *Es un método de síntesis de nanopartículas bimetálicas que consiste en agregar agentes reductores en una solución coloidal de sales metálicas, de tal manera que sales de un metal se precipiten primero y posteriormente las otras para dar lugar a la formación de nanopartículas bimetálicas.*
- **Descomposición térmica:** *Consiste en la descomposición química de una sustancia por medio de calor.*
- **Dopante:** *Se refiere a aquel elemento, átomo, etcétera, que es introducido intencionalmente en un semiconductor extremadamente puro con el fin de cambiar las propiedades electrónicas de éste.*
- **Electromagnética (EM):** *Hace referencia a eléctrico y magnético.*
- **Epitaxial:** *Se refiere al crecimiento de un cristal o de una capa delgada sobre otro cristal base, tal que, este segundo cristal, crezca con la misma orientación que el primero.*
- **Espectrofotómetro UV-Vis:** *Equipo que permite la determinación cuantitativa de compuestos absorbentes de radiación electromagnética en solución, para longitudes de onda comprendidas entre 200 y 1100 nm.*
- **Fotodiagnóstico:** *Diagnóstico basado en el aprovechamiento de propiedades fotónicas de algunos materiales.*
- **Fotónico:** *Hace referencia a aquel o aquellos sistemas que interactúan con fotones mediante el control, generación o detección de los mismos.*
- **Guía de onda:** *Cualquier estructura física capaz de guiar una onda electromagnética.*
- **Micrografía:** *Es la imagen obtenida de objetos no visibles a simple vista mediante la ayuda de instrumentos ópticos o electrónicos como lupas y microscopios.*
- **Nano (prefijo):** *Hace referencia a nano escala, es decir, a escala nanométrica.*
- **Nanoaleación (NA), Nanoaleaciones (NAs):** *Tipo de clasificación de nanopartícula bimetálica, donde los átomos de los materiales que la componen, están mezclados en su interior de manera ordenada o desordenada.*

- **Nanopartícula (NP), Nanopartículas (NPs):** *Partícula microscópica con por lo menos una dimensión menor que 100 nm.*
- **Optoelectrónica:** *Es el nexo de unión entre los sistemas ópticos y los sistemas electrónicos.*
- **Plasmón de superficie (PS):** *Fenómeno que consiste en una oscilación colectiva de electrones de conducción observado en la superficie de nanopartículas metálicas.*
- **Reducción sucesiva:** *Es un método de síntesis de nanopartículas bimetálicas que consiste en someter a una segunda etapa de reducción a una solución coloidal con sales metálicas para dar lugar a la formación de nanopartículas bimetálicas.*
- **Resonancia del plasmón de superficie (RPS):** *Frecuencia o longitud de onda para la cual se logra excitar a un plasmón de superficie.*
- **statC (Unidad):** *El statcoulomb o statcolomb, también llamado Franklin (en unidades del CGS) o unidad electrostática de carga, es la unidad física de la carga eléctrica utilizada en el sistema de unidades centímetro-gramo-segundo, y equivale: $1 \text{ statC} = 1 \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ s}^{-1}$.*