

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
Departamento de Física

**ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS DE
NANOESTRUCTURAS DE Ag CON DISTINTAS GEOMETRIAS**



**Para obtener el grado académico de:
LICENCIATURA EN FISICA**

Presenta:

VLADIMIR RAMIREZ ALCAZAR

Director de Tesis:

DR. LUIS PATRICIO RAMIREZ RODRIGUEZ

Hermosillo, Sonora

Noviembre 2014

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Comité evaluador de Tesis

Dr. Ramírez Rodríguez Luis Patricio.

Dr. Enrique Álvarez Ramos

L.F. Javier Montaña Peraza

L.F. Alejandro Castellanos Jaramillo

Agradecimientos

A mis amigos y compañeros de clase, a mi familia, sustento incondicional a toda hora; a mis maestros, a mis maestro, luz en el sendero que no siempre es el mejor y muy en especial a mi director de tesis, Luis Patricio, por su ardua dedicación e infinita paciencia.

Índice de contenido

Introducción.....	1
Capítulo 1.....	7
1.1. Ecuaciones de Maxwell	7
1.2. Ecuaciones de frontera	14
1.3. Modelo de Drude	15
Capítulo 2.....	18
2.1. La teoría de Mie	18
2.2. La teoría de Fuchs	28
2.3. La teoría de Gans	32
2.4. Respuesta óptica de una esfera en el régimen no retardado	34
Capítulo 3. Resultados.....	35
3.1. Nanopartícula esférica	35
3.2. Nanopartícula cubica	37
3.3. Nanopartícula nanorod	39
Conclusiones y perspectivas.....	42
Referencias bibliográficas.....	43

Introducción

Las propiedades ópticas de los metales se han enfocado en el estudio cerca de la frecuencia de plasma. Un gran número de iones y electrones libres es llamado plasma, y a las oscilaciones colectivas de las densidades del plasma se les llaman plasmones. Los plasmones existen en los metales, ya que, es un sistema donde los electrones de valencia se mueven libremente. Los investigadores se han interesado por la plasmónica y los metamateriales, donde la plasmónica estudia la interrelación entre los campos electromagnéticos, los electrones en interfaces metálicas y pequeñas nanoestructuras metálicas.

Wood fue el primero en reportar la primera evidencia de los plasmones en 1902, y con los trabajos de Otto, Kretsmann y Raether pudieron controlar la excitación de los plasmones en películas. Las geometrías de nanopartículas pueden ser muy desde esferas, cilindros, hasta estructuras muy complejas. Una forma de estudiar el esparcimiento de la luz para nanoesferas, nanocubos y *nanorods* se puede utilizar la teoría de Mie, Fuchs y Gans. Pero hay métodos matemáticos como de volumen finito y el de elemento finito.

Es de suma importancia recalcar que el presente trabajo se estudiaron a los plasmones desde el punto de vista clásico, es decir, los plasmones son oscilaciones colectivas longitudinales de electrones y modos resonantes que involucran la interacción de cargas libres con las ondas electromagnéticas, las cuales tienen aplicaciones en la medicina, guías de onda, y en la electrónica.

Los materiales nanoestructurados son de suma importancia para la ciencia y la tecnología, se han sintetizado nanopartículas de distintas geometrías: nanocristales, nanopartículas, *nanorod* entre otros. Aplicaciones están en la catálisis, biología, medicina, electrónica, celdas solares por mencionar algunas. El primer científico en mencionar sobre la posibilidad de manipular las estructuras a esta escala fue Richard

Feynman, en su conferencia de 1959, intitulada “There is plenty of room at the bottom” [1].

Un ejemplo importante de la nanotecnología es el manejo del grafito a esa escala, construyendo nanotubos de carbono, una de sus propiedades interesantes es que tiene una resistencia mucho mayor que a la de cualquier metal, y al mismo tiempo es muy flexible. Uno de las formas de interés del grafito es el fullereno.

Los metales son de interés por sus propiedades físicas, químicas y en particular las propiedades ópticas; metales pesados como el plomo y cadmio tienen una fuerte absorción o resonancia en la región ultravioleta (UV) [2]. El origen físico de esta resonancia es atribuido a las oscilaciones colectivas de los electrones en respuesta a un campo electromagnético externo.

En la actualidad a este fenómeno se le conoce como plasmón que se observa como un máximo relativo en el espectro de absorbancia cuya posición depende del material, del medio y de la geometría de las nanoestructuras. En los metales los llamados plasmones de superficie son de gran interés en la optoelectrónica, en medicina para destruir tumores.

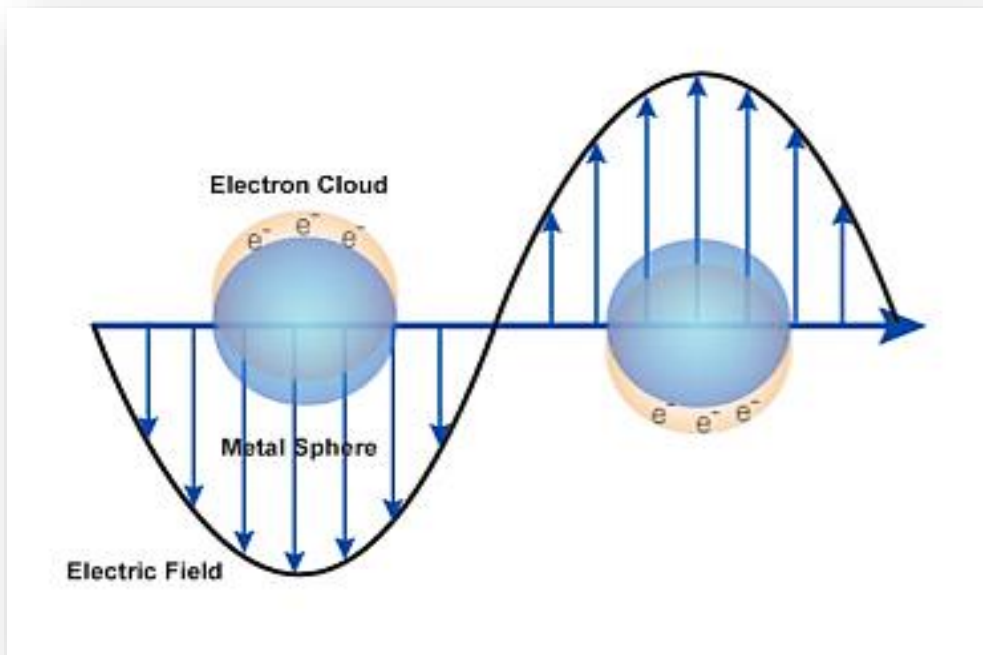


Figura I.1 Se muestra el plasmón, que es una resonancia de los electrones con el campo eléctrico externo.

Debido a las características y aplicaciones se ha generado una rama de la física llamada plasmónica, que se encarga de cómo confinar los campos electromagnéticos en dimensiones más pequeñas que las longitudes de onda y que puede servir como un puente entre la nanoelectrónica y la fotónica.

El presente trabajo se estudia a los plasmones desde el punto de vista de la electrodinámica clásica, ya que desde el punto de vista de la teoría cuántica de campos se estudia a los plasmones como cuantizaciones asociadas a una onda de plasma. El fonón está asociado a la cuantización de ondas de la red cristalina [3].

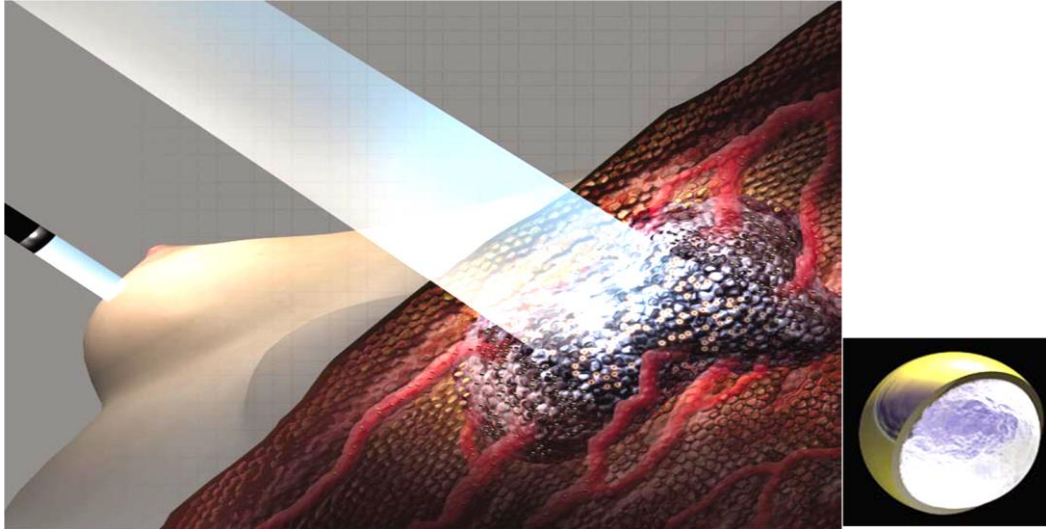


Figura 1.2 Cáncer de mama y nanocápsula plasmónica. la luz infrarroja induciría en la nanocápsula recubierta, oscilaciones electrónicas [4]

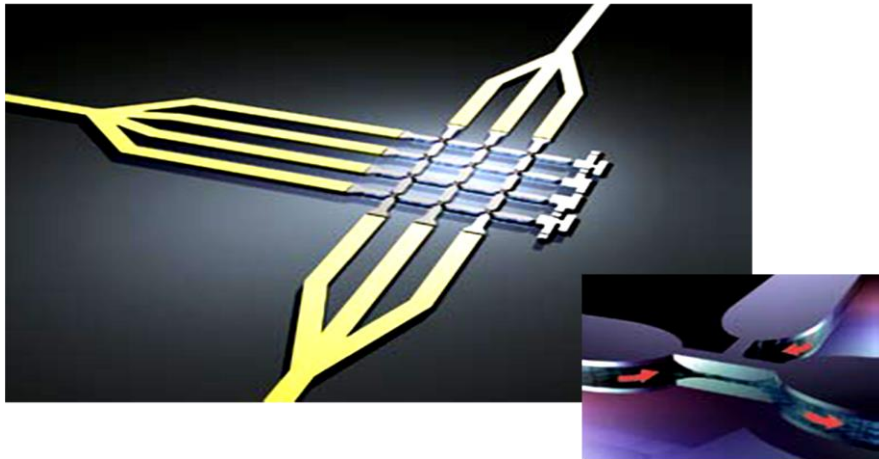


Figura 1.3 Guías de onda para el transporte del plasmón. Los plasmones generados viajarán a través de los interconectores conservando la información de la onda incidente [4].

El estudio plasmonico de metales pesados como el Pb y Cd [1] ha sido poco debido a que son altamente tóxicos, sin embargo, para fines precisamente ambientales su caracterización para fines de monitoreo ambiental y mitigación cobra relevancia sobre

todo para Estados como Sonora que la industria minera es de las principales actividades de la región.



Figura I.4 Se muestran los conocidos jales mineros.

Por otro lado, las nanopartículas de plata son útiles ya que son bactericidas y puede matar más de 650 de bacterias, virus y hongos. Una forma de sintetizar nanopartículas de Ag es mediante el uso de AgNO_3 . El grupo de Ramírez-Bon han sintetizados nanopartículas de Ag en zeolita caracterizando sus propiedades físicas [5].

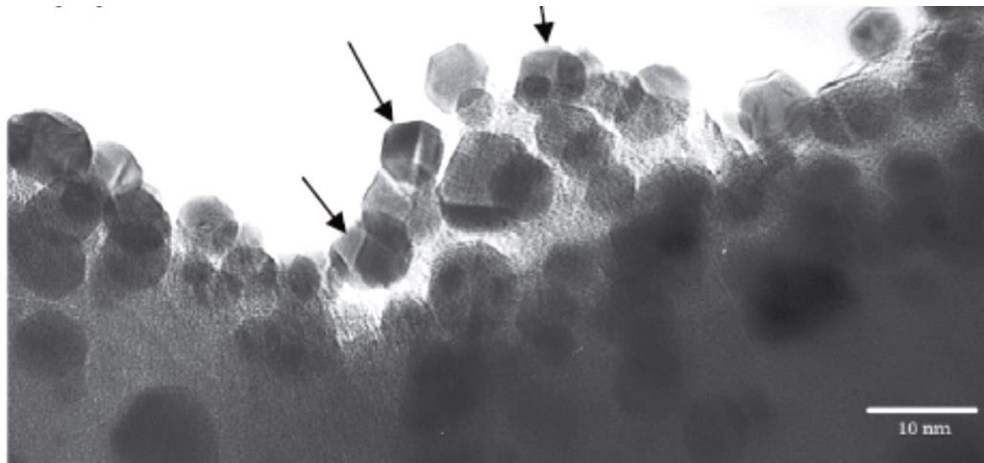


Figura I.5 Se muestran nanopartículas de Ag en zeolita [5].

El presente trabajo está constituido por tres capítulos: en el capítulo I se describe los conceptos básicos partiendo desde las ecuaciones de Maxwell, modelo de Drude hasta la plasmónica. En el capítulo II se describirá los modelos utilizados en el presente trabajo teoría de Mie, Fuchs y Gans. En el capítulo III, se muestran los principales resultados numéricos calculados del trabajo, mediante el lenguaje de alto nivel FORTRAN, relacionados con el esparcimiento de la luz debido a distintas geometrías de nanopartículas de Ag.

El objetivo del presente trabajo es el estudiar propiedades ópticas de nanopartículas de Ag con distinta geometría.

Capítulo 1

La base para hablar de una onda electromagnética como lo es la luz, son las ecuaciones de Maxwell que a su vez, reúne cuatro importantes leyes que resumen gran parte de largos años de resultados experimentales, debidos a Coulomb, Gauss, Ampere, Faraday y otros, introduciendo los conceptos de campo y corriente de desplazamiento, y unificando los campos eléctrico y magnético en un solo concepto: el campo electromagnético.

1.1 Ecuaciones de Maxwell.

La interacción de los campos electromagnéticos con los metales se puede comprender mediante las ecuaciones de Maxwell, y dependiendo del material es su respuesta óptica [6,7]. Para metales pesados como el plomo y el mercurio, su resonancia está en el ultravioleta.

Ley de Gauss para el campo eléctrico

La ley de Gauss relaciona el flujo de campo eléctrico $\vec{E}(\vec{r})$ a través de una superficie S como:

$$\Phi_E = \oint \vec{E}(\vec{r}) \cdot d\vec{a}$$

De donde $d\vec{a}$ es el elemento de área normal a la superficie. La ley de Gauss establece que el flujo eléctrico es proporcional a la carga encerrada dentro de la superficie S , es decir:

$$\oint \vec{E}(\vec{r}) \cdot d\vec{a} = \frac{q}{\epsilon_0} \quad (1.1)$$

ϵ_0 Permitividad eléctrica cuyo valor es 8.854×10^{-12} faradios por metro. Para el caso de dieléctricos tenemos:

$$\oint \vec{D}(\vec{r}) \cdot d\vec{a} = q \quad (1.2)$$

Donde $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ y se le llama desplazamiento eléctrico, y \vec{P} es el vector de polarización del dieléctrico. Por otro lado, la forma diferencial de la ley de Gauss es

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{ext} \quad (1.3)$$

Donde la primera parte de la ecuación es la divergencia del campo eléctrico y ρ_{ext} es la densidad de carga externa y ϵ_0 permitividad eléctrica cuyo valor es 8.854×10^{-12} faradios por metro.

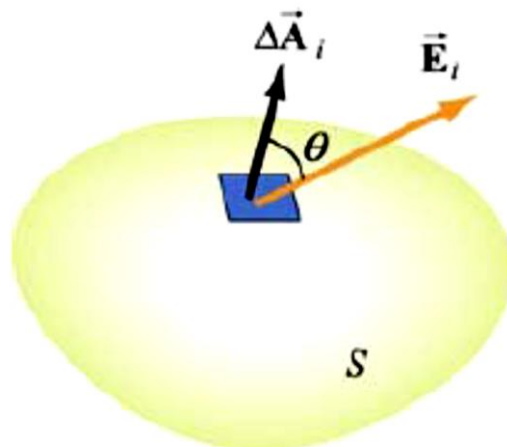


Figura 1.1.1 Se muestra una superficie y vector asociado al área [8].

Ley de Gauss para el campo magnético

La forma diferencial de la ley de Gauss para magnetostática es:

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.4)$$

Esta ecuación es muy similar a la ecuación (1.3), aunque más sencilla, nos muestra por un lado la divergencia del campo magnético igualado a cero, cuya interpretación física establece que no hay monopolos magnéticos. Desde el punto de vista experimental no se ha podido aislar un polo de algún imán, es decir, no hay monopolos magnéticos.

Esta ley primordialmente indica que las líneas de los campos magnéticos deben ser cerradas. En otras palabras se dice que sobre una superficie cerrada, no seremos capaces de encerrar la fuente del campo. La forma integral de la ley de Gauss para un campo magnético es:

$$\oint \vec{B}(\vec{r}) \cdot d\vec{a} = 0 \quad (1.5)$$

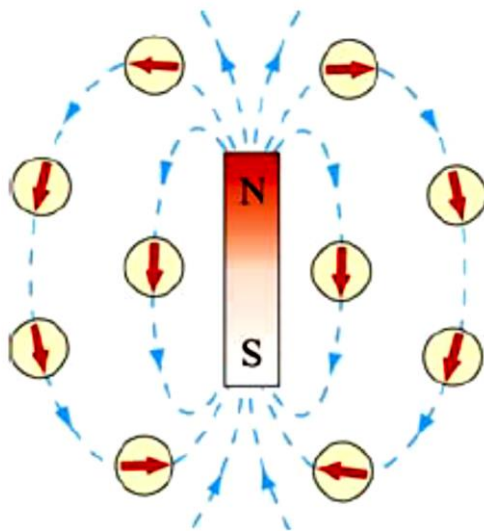


Figura 1.1.2 Se muestra las líneas de campo magnético [8]

Ley de Faraday

La forma diferencial de la ley de inducción de Faraday

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.6)$$

La ley de Faraday establece que la variación en el tiempo del campo magnético \vec{B} producirá un campo magnético. La formulación integral de la ley de Faraday dice que la variación en el tiempo del flujo magnético que atraviesa un circuito, inducirá un voltaje en el circuito.

$$\oint \vec{E}(\vec{r}) \cdot d\vec{l} = -\frac{d}{dt} \int \vec{B} \cdot d\vec{a} \quad (1.7)$$

Dicho de otra manera, cualquier cambio en un campo magnético temporal inducirá un campo eléctrico. Los generadores, motores eléctricos y transformadores se basan en este principio de la naturaleza:

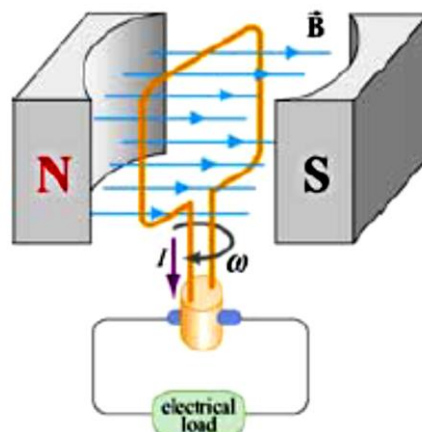


Figura 1.1.3 Se muestra un motor eléctrico [8]

Ley de Ampere

La ley de Ampere-Maxwell en su forma diferencial es:

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.8)$$

La densidad de corriente eléctrica \vec{J} producirá un campo magnético \vec{B} cuyo rotacional apunta en el mismo sentido que \vec{J} . El segundo término de la derecha se le llama corriente de desplazamiento y se introdujo para que las ecuaciones de la electrodinámica fueran congruentes con la ecuación de continuidad, es decir, la carga eléctrica se conserva y se concluye que la variación en el tiempo del campo eléctrico producirá un campo magnético. Este hecho es crucial para la propagación de las ondas electromagnéticas.

La forma integral de la ley de Ampere-Maxwell es:

$$\oint \vec{B}(\vec{r}) \cdot d\vec{l} = \mu_0 \int \vec{J} \cdot d\vec{a} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{d}{dt} \int \vec{E} \cdot d\vec{a} \quad (1.9)$$

Es decir, las fuentes del campo magnético son: la carga eléctrica en movimiento y cualquier variación temporal de un campo eléctrico.

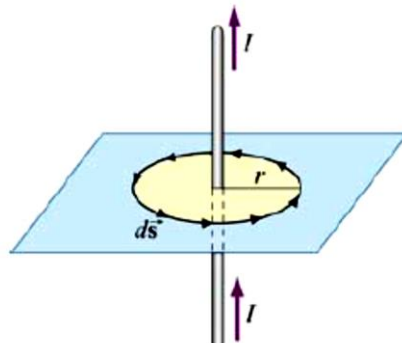


Figura 1.1.4 Se muestra un alambre por lo cual pasa una corriente eléctrica I .

Los campos se relacionan mediante el vector de polarización y magnetización \vec{P} y \vec{M} , entonces:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M}$$

(1.10)

Donde ε_0 y μ_0 son la permitividad eléctrica y magnética en el vacío, respectivamente. Como estudiaremos nanopartículas de plata, estas no son magnéticas por lo que no es necesario considerar la magnetización \vec{M} enfocándonos a los efectos de la polarización eléctrica.

El vector de polarización se relaciona con el campo eléctrico usando la susceptibilidad del material, es decir,

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$$

(1.11)

En general, la susceptibilidad depende del campo eléctrico y se expresa la polarización en función de una serie de potencias del campo eléctrico

$$P_i = \varepsilon_0 \sum \chi_{ij} E_j + \varepsilon_0 \sum \chi_{ijk} E_j E_k + \dots$$

(1.12)

Para cada término del vector de polarización P_i , donde $i = x, y, z$. Para campos pequeños, del orden de 100 V/m, los cuales rigen la mayoría de las aplicaciones ópticas, la relación es lineal.

Por otro lado, los campos electromagnéticos se propagan por el espacio o en medios materiales en forma de ondas. Uno de los grandes éxitos de la humanidad fue el hecho de la luz es una onda electromagnética. James C. Maxwell lo demostró utilizando sus ecuaciones aplicar el rotacional a la ecuación Faraday

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \nabla \times \vec{B}}{\partial t} \quad (1.13)$$

De aquí usando la ley de Ampere, libre de fuentes se obtiene que:

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (1.14)$$

De donde $\sqrt{\mu_0 \epsilon_0} = v = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$, la velocidad de la luz. Experimentalmente Hertz encuentra este hecho, creando con ello la rama de la Física llamada electromagnetismo.

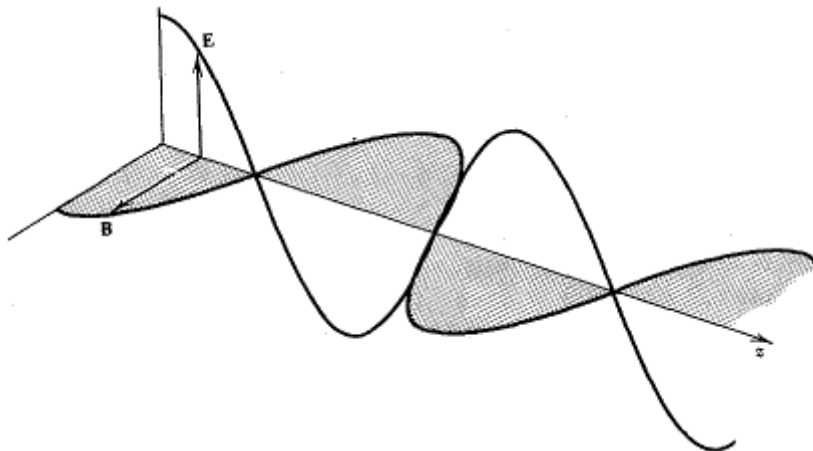


Figura 1.1.5 Se muestra una onda electromagnética.

1.2 Ecuaciones de frontera.

Mediante las ecuaciones de Maxwell se obtuvo la ecuación de onda, pero para que tenga sentido físico debemos incluir condiciones de frontera y/o iniciales. Al aplicar el teorema de Gauss a la ley de Gauss para el desplazamiento eléctrico y el teorema de la divergencia a la ley campo magnético obtenemos:

$$\begin{aligned}(\vec{D}_2 - \vec{D}_1) \cdot \hat{n} &= \sigma_s \\ (\vec{B}_2 - \vec{B}_1) \cdot \hat{n} &= 0\end{aligned}\tag{1.15}$$

Donde σ_s es la densidad de carga superficial. Además, la componente normal de la densidad de flujo magnético es siempre continua y la componente normal del desplazamiento eléctrico es discontinua cuando la densidad de carga superficial sea distinta de cero. Al aplicar el teorema de Stokes a la ley de Faraday y la de Ampere obtenemos:

$$\begin{aligned}(\vec{E}_2 - \vec{E}_1) \times \hat{n} &= 0 \\ (\vec{B}_2 - \vec{B}_1) \times \hat{n} &= \vec{j}_s\end{aligned}\tag{1.16}$$

Donde \vec{j}_s es la densidad de corriente superficial. Por lo tanto, las componentes tangenciales de los campos son continuas si la densidad de corriente es cero.

1.3 Modelo de Drude

Como se mencionó en la sección 1.1., los materiales responden de distinta forma dependiendo de la longitud de onda incidente, por eso se dice que el material es dispersivo. Este comportamiento se puede describir mediante la función $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$, esto es la base de los fenómenos de presente trabajo.

Una de las primeras teorías para describir el comportamiento de los electrones dentro de metal es el modelo de Drude; donde se consideran que los electrones son independientes y libres. Drude realizó una serie de suposiciones con las cuales modela el movimiento de los electrones [1, 2, 3,9]:

- a) Los electrones sólo interactúan con los iones del *core*.
- b) Los electrones no interactúan entre ellos, a esto se le conoce como la aproximación del electrón independiente.
- c) Las colisiones son instantánea y provocan cambios en la velocidad de los electrones
- d) Un electrón sufre una colisión con probabilidad por unidad de tiempo de τ^{-1}
- e) El equilibrio térmico se alcanzará solo mediante colisiones.

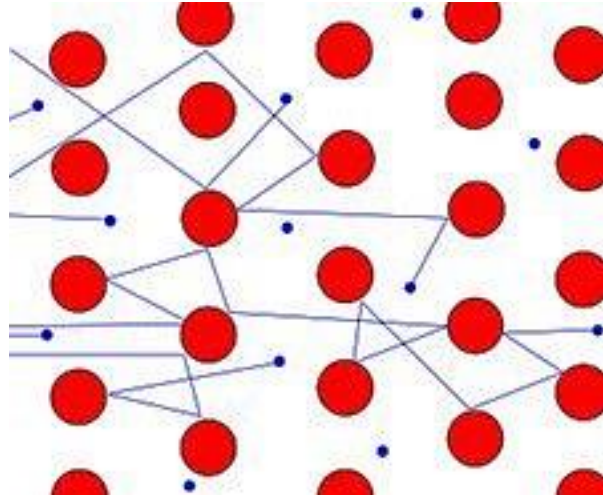


Figura 1.3.1 Modelo de Drude donde se muestra el coque de los electrones.

Bajo estas condiciones la ecuación de movimiento es:

$$m \frac{dv}{dt} + m\Gamma v = qE \quad (1.17)$$

El segundo término Γv de la ecuación está relacionado con la interacción de los electrones la red cristalina o amorfa, impurezas, entre otras; es decir, es un factor de viscosidad ($\Gamma = \tau^{-1}$); el término de la derecha es el campo eléctrico externo al material debido al haz incidente, además se ha supuesto que la interacción del electrón con el campo magnético es pequeño. Como el campo eléctrico se puede escribir como una onda, siendo ω la frecuencia angular asociado al campo incidente, entonces

$$E = E_0 e^{-i\omega t} \quad (1.18)$$

Entonces, para la velocidad

$$v = v_0 e^{-i\omega t} \quad (1.19)$$

De aquí:

$$v_o = \frac{q}{m\Gamma - i\omega t} E_o \quad (1.20)$$

Por lo que es posible expresar la densidad de electrones como:

$$j = qnv = \frac{nq^2}{m\Gamma - i\omega t} E_o = \sigma(\omega)E_o \quad (1.21)$$

De donde se define como la conductividad $\sigma(\omega)$ como:

$$\sigma(\omega) = \frac{nq^2}{m\Gamma - i\omega t} \quad (1.22)$$

El modelo de Drude queda como:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \quad (1.23)$$

Se ha definido que $\omega_p^2 = nq^2/\varepsilon_o m$, donde ω_p es la frecuencia de plasma, $\varepsilon(\omega)$ es la función dieléctrica. La ecuación (1.23) describe el comportamiento de los electrones en el material, es decir, dependiendo del material sus características como la frecuencia de plasma cambia definiendo así a cada material. Por lo tanto, la permitividad eléctrica caracteriza las propiedades ópticas de los materiales, en este caso, a los metales.

Capítulo 2

En el presenta capítulo se expondrán de forma breve los métodos que se utilizaron para el estudio de nanopartículas de Ag, las cuales son: la teoría de Mie el cual se utilizó para calcular el esparcimiento una onda electromagnética para una nanopartícula esférica [9,10], Fuchs para describir el comportamiento óptico de nanopartículas de forma cúbica [11-14] y, finalmente la teoría de Gans que se utilizó para cuantificar el espectro de absorción para elipsoides. [9].

2.1 La teoría de Mie.

La teoría de Mie es un método analítico para describir el esparcimiento de las ondas electromagnéticas debido a nanopartículas esféricas. En esta teoría los campos electromagnéticos se expresan mediante desarrollos en serie de funciones especiales, Bessel esférica y los asociados de Legendre, es una solución rigurosa que describe el esparcimiento y la absorción óptica para una esfera homogénea.

Cuando a una muestra se le incide un haz de luz cuya intensidad I_o , parte de esa energía es removida por fenómenos de absorción y difracción caracterizadas por el coeficiente de extinción γ

$$T = \frac{I}{I_o} = e^{-\gamma x} \quad (2.1)$$

Donde I es la intensidad del haz después de atravesar una distancia x , y T se conoce como transmitancia. Por ejemplo, para la teoría de Mie se obtiene mediante cálculos que

$$\gamma \sim \frac{\sum_l (a_{l1}^s + b_{l1}^s)}{q_1^2} \quad (2.2)$$

Donde q_1 es el vector de onda del haz incidente en el medio donde están las nanopartículas esféricas, a_{l1}^s y b_{l1}^s son coeficientes relacionados con la onda electromagnética esparcida.

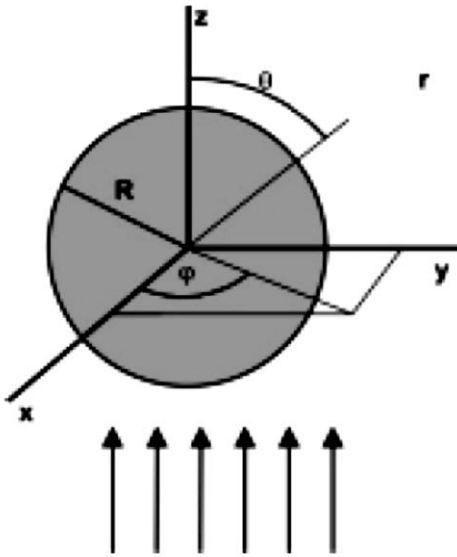


Figura 2.1.1 Se muestra la onda incidente sobre una esfera de radio R .

A continuación se dará una breve explicación de la teoría de Mir partiendo de la ecuación de onda en coordenadas esféricas. Como la ecuación de onda en coordenadas esféricas es separable entonces, se propone como solución $\psi = \psi(r, \theta, \varphi)$ como:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \sum_{l,m} f_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.3)$$

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ son los armónicos esféricos, al sustituir ψ en la ecuación de onda y aplicar el método de separación de variables se encuentra que las funciones $f_l(r)$ satisfacen la ecuación

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + q^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] f_l(r) = 0 \quad (2.4)$$

de donde $l = 1, 2, \dots$ y $m = -l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$.

Haciendo un cambio de variable, $f_l(r) = \frac{1}{\sqrt{r}} u_l(r)$ la ecuación anterior toma la forma:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} + q^2 - \frac{(l+1/2)^2}{r^2} \right] u_l(r) = 0 \quad (2.5)$$

La ecuación anterior toma la forma de una ecuación Bessel de orden $l+1/2$. Las soluciones a esta ecuación son las funciones Bessel esféricas, en honor al astrónomo alemán F.W. Bessel quién fue el primero en calcular la órbita del cometa Halley. Las funciones Bessel esféricas de primera y segunda especie de orden l son

$$j_l(qr) = (-qr)^l \left(\frac{1}{qr} \frac{d}{d(qr)} \right)^l \left(\frac{\text{sen}(qr)}{qr} \right) \quad (2.6)$$

$$y_l(qr) = -(-qr)^l \left(\frac{1}{qr} \frac{d}{d(qr)} \right)^l \left(\frac{\text{cos}(qr)}{qr} \right)$$

Combinando las funciones Bessel esférica de primer tipo se definen las funciones Hankel esférica

$$h_l^{(1)}(qr) = j_l(qr) + iy_l(qr) \quad (2.7)$$

$$h_l^{(2)}(qr) = j_l(qr) - iy_l(qr)$$

Por lo tanto, la solución más general en coordenadas esféricas de la ecuación de Helmholtz es:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \sum_{l,m} \left[a_{lm}^{(1)} h_l^{(1)}(qr) + a_{lm}^{(2)} h_l^{(2)}(qr) \right] Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.8)$$

Donde los coeficientes se determinarán usando condiciones de frontera.

Consideremos el producto escalar entre el vector posición y el campo eléctrico, entonces:

$$\nabla^2(\vec{r} \cdot \vec{E}) = \vec{r} \cdot \nabla^2 \vec{E} + 2\nabla \cdot \vec{E} = \vec{r} \cdot \nabla^2 \vec{E} \quad (2.9)$$

Ya que la divergencia del campo eléctrico es cero, en ausencia de fuentes, tenemos que:

$$[\nabla^2 + q^2](\vec{r} \cdot \vec{E}) = 0 \quad (2.10)$$

manera análoga tenemos:

$$[\nabla^2 + q^2](\vec{r} \cdot \vec{H}) = 0 \quad (2.11)$$

Definiendo un campo magnético multipolar de orden (l, m) como:

$$\begin{aligned}\vec{r} \cdot \vec{H}_{lm}^{(M)} &= \frac{l(l+1)}{q} g_l(qr) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ \vec{r} \cdot \vec{E}_{lm}^{(M)} &= 0\end{aligned}\tag{2.12}$$

De las ecuaciones de Maxwell tenemos que:

$$\begin{aligned}Zq\vec{r} \cdot \vec{H}_{lm}^{(M)} &= -i\vec{r} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = -i \cdot (\vec{r} \times \vec{\nabla}) \cdot \vec{E} = \vec{L} \cdot \vec{E} \\ \vec{L} \cdot \vec{E}_{lm}^{(M)} &= l(l+1)g_l(qr)Y_{lm}(\theta, \varphi)\end{aligned}\tag{2.13}$$

Donde $Z = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}}$ Se le llama impedancia del medio y el momento angular $\vec{L} = -i \cdot (\vec{r} \times \vec{\nabla})$.

Entonces:

$$\vec{E}_{lm}^{(M)} = Zg_l(qr)\vec{L}Y_{lm}(\theta, \varphi)\tag{2.14}$$

El campo magnético se puede escribir en términos del campo eléctrico como:

$$\vec{H}_{lm}^{(M)} = -\frac{i}{qZ} \nabla \times \vec{E}_{lm}^{(M)}\tag{2.15}$$

A estos campos tienen polarización *TE* por sus siglas en ingles Transverse Electric. Por otro lado, la polarización *TM* es:

$$\vec{r} \cdot \vec{E}_{lm}^{(E)} = -Z \frac{l(l+1)}{q} g_l(qr) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.16)$$

$$\vec{r} \cdot \vec{H}_{lm}^{(E)} = 0$$

La solución más general para los campos electromagnéticos multipolares es una superposición de todas las soluciones considerando ambas polarizaciones:

$$\begin{aligned} \vec{H} &= \sum_{l,m} \left[b_{lm} f_l(qr) \vec{X}_{lm}(\theta, \varphi) - \frac{i}{q} a_{lm} \vec{\nabla} \times f_l(qr) \vec{X}_{lm}(\theta, \varphi) \right] \\ \vec{E} &= Z \sum_{l,m} \left[a_{lm} f_l(qr) \vec{X}_{lm}(\theta, \varphi) + \frac{i}{q} b_{lm} \vec{\nabla} \times f_l(qr) \vec{X}_{lm}(\theta, \varphi) \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

Donde hemos introducido el vector armónico esférico normalizado:

$$\vec{X}_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \vec{L} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Los vectores cumplen con las siguientes propiedades de ortogonalidad:

$$\int \vec{X}_{nk}^* \cdot \vec{X}_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{ln} \delta_{mk} \quad (2.18)$$

$$\int \vec{X}_{nk}^* \cdot (\vec{r} \times \vec{X}_{lm}(\theta, \varphi)) d\Omega = 0$$

Un método para estudiar los fenómenos de esparcimiento y absorción de una onda electromagnética debido a una nanopartícula esférica se divide el espacio en dos regiones, dentro de la nanopartícula y otra fuera de ella.

El comportamiento de las funciones Bessel esférica son de importancia ya que, dentro de la esfera el campo electromagnético se debe de comportar de buena forma, fuera de la esfera y lejos como una onda viajera; por lo tanto, se eligen una función Bessel esférica de primer tipo y una función Hankel esférica para cada medio respectivamente.

Las condiciones en la frontera a usar:

$$(\vec{E}^s + \vec{E}^i - \vec{E}^e) \times \hat{r} = 0; r = a \quad (2.19)$$

$$(\vec{H}^s + \vec{H}^i - \vec{H}^e) \times \hat{r} = 0; r = a$$

Donde $\vec{E}^s, \vec{E}^i, \vec{E}^e$ son los campos eléctricos de esparcimiento, incidente y el que está dentro de la esfera. Al sustituir los campos y aplicar las condiciones frontera, y aprovechando las propiedades de ortonormalidad de los vectores armónicos esféricos, se obtiene

$$Z_e a_{l1}^e j_l(q_e a) - Z_1 a_{l1}^s h_l^{(1)}(q_1 a) - Z_1 i^{l+1} \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{2} j_l(q_1 a) = 0 \quad (2.20)$$

$$Z_e a_{l-1}^e j_l(q_e a) - Z_1 a_{l-1}^s h_l^{(1)}(q_1 a) + Z_1 i^{l+1} \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{2} j_l(q_1 a) = 0 \quad (2.21)$$

Para el campo magnético se obtiene las siguientes ecuaciones

$$\frac{a_{l1}^e}{q_e} \frac{d}{dr} [r j_l(q_e r)]_{r=a} - \frac{a_{l1}^s}{q_1} \frac{d}{dr} [r h_l^{(1)}(q_1 r)]_{r=a} = -i^{l-1} \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{2q_1} \frac{d}{dr} [r j_l(q_1 r)]_{r=a} \quad (2.22)$$

$$\frac{a_{l-1}^e}{q_e} \frac{d}{dr} [r j_l(q_e r)]_{r=a} - \frac{a_{l-1}^s}{q_1} \frac{d}{dr} [r h_l^{(1)}(q_1 r)]_{r=a} = i^{l-1} \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{2q_1} \frac{d}{dr} [r j_l(q_1 r)]_{r=a} \quad (2.23)$$

De aquí, es posible concluir que:

$$\begin{aligned}
 & a_{l1}^s \\
 & = i^{l+1} \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{2} \frac{K_e j_l(q_e a) \frac{d}{dr} [r j_l(q_1 r)]_{r=a} - K_1 j_l(q_1 a) \frac{d}{dr} [r j_l(q_e r)]_{r=a}}{K_1 h_l^{(1)}(q_1 a) \frac{d}{dr} [r j_l(q_e r)]_{r=a} - K_e j_l(q_e a) \frac{d}{dr} [r h_l^{(1)}(q_1 r)]_{r=a}} \quad (2.24)
 \end{aligned}$$

Se observa que $a_{l1}^s = -a_{l-1}^s$. Sustituyendo los campos magnéticos en la frontera en $r = a$ y multiplicando por $\vec{X}_{lm}^*(\theta, \varphi)$ e integrando sobre todo el ángulo sólido tenemos

$$b_{l1}^e j_l(q_e a) - b_{l1}^s h_l^{(1)}(q_1 a) - i^l \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{2} j_l(q_1 a) = 0 \quad (2.25)$$

$$b_{l-1}^e j_l(q_e a) - b_{l-1}^s h_l^{(1)}(q_1 a) - i^l \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{2} j_l(q_1 a) = 0 \quad (2.26)$$

Sustituyendo los campos eléctricos en la condición de frontera y multiplicando por la izquierda por \hat{r} y por $\vec{X}_{lm}^*(\theta, \varphi)$, se integra sobre el ángulo sólido se obtiene

$$\begin{aligned}
 & Z_e \frac{b_{l1}^e}{q_e} \frac{d}{dr} [r j_l(q_e r)]_{r=a} - Z_1 \frac{b_{l1}^s}{q_1} \frac{d}{dr} [r h_l^{(1)}(q_1 r)]_{r=a} \\
 & = i^l Z_1 \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{2q_1} \frac{d}{dr} [r j_l(q_1 r)]_{r=a} \quad (2.27)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Z_e \frac{b_{l-1}^e}{q_e} \frac{d}{dr} [rj_l(q_e r)]_{r=a} - Z_1 \frac{b_{l-1}^s}{q_1} \frac{d}{dr} [rh_l^{(1)}(q_1 r)]_{r=a} \\
= i^l \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{2q_1} \frac{d}{dr} [rj_l(q_1 r)]_{r=a}
\end{aligned} \tag{2.28}$$

Donde K_e y K_1 son las constantes dieléctricas magnéticas de la esfera y del medio que la rodea.

El otro coeficiente queda:

$$b_{l1}^s = -\frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{2} i^l \frac{K_e q_1^2 j_l(q_1 a) \frac{d}{dr} [rj_l(q_e a)]_{r=a} - K_1 q_e^2 j_l(q_e a) \frac{d}{dr} [rj_l(q_1 a)]_{r=a}}{K_e q_1^2 h_l^{(1)}(q_1 a) \frac{d}{dr} [rj_l(q_e a)]_{r=a} - K_1 q_e^2 j_l(q_e a) \frac{d}{dr} [rh_l^{(1)}(q_1 a)]_{r=a}} \tag{2.29}$$

Se concluye que $b_{l1}^s = b_{l-1}^s$

Para la teoría de Mie, la sección eficaz de extinción se calcula como

$$\frac{\alpha}{NV} = \frac{1}{q_1^2} \sum \text{Re}(a_{l1}^s + b_{l1}^s). \tag{2.30}$$

Los máximos relativos (resonancias) del espectro relacionado con la respuesta de una nanopartícula metálica son los plasmones de superficie. En la figura se bosqueja el plasmón para una nanopartícula.

2.2 La teoría de Fuchs.

En la década de los 70's, Fuchs desarrolló un método para el estudio del espectro de absorción para cubos iónicos; y en general, para cualquier material donde las propiedades ópticas se describan mediante la constante dieléctrica $\varepsilon(\omega)$. En su trabajo se muestra que la susceptibilidad para una nanopartícula de forma cúbica se puede escribir como la suma de los modos normales de la forma [11-14]:

$$\chi(\omega) = \frac{1}{4\pi} \sum_m \frac{C(m)}{\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_h} - 1\right)^{-1} + n_m} \quad (2.31)$$

Donde ε_h es la constante dieléctrica del medio que rodea a la partícula. La depolarización del medio está introducida en los factores n_m y a su vez, estos parámetros determinan las resonancias.

$$\sum_m C(m) = 1 \quad (2.32)$$

Los modos están caracterizados por la polarización $\vec{P}(\vec{r})$, los modos pueden ser transversales $\nabla \cdot \vec{P} = 0$ en todos los puntos; también los modos longitudinales $\nabla \times \vec{P} = 0$ en toda la región, y finalmente, modos de superficie, $\nabla \cdot \vec{P} = \nabla \times \vec{P} = 0$ dentro de la partícula, pero en la superficie $\nabla \cdot \vec{P} \neq 0$; es decir, existe una polarización en la superficie, estos modos de superficie son los responsables de la absorción óptica. Para el caso de la esfera el factor de depolarización es $n = \frac{1}{3}$; con esto se obtiene la frecuencia típica para la difracción de una esfera pequeña. $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ Tomando $\varepsilon_h = 1$.

Una de las hipótesis de Fuchs fue la de suponer que la partícula es homogénea, isotrópica con una constante dieléctrica $\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega)$, donde $\chi(\omega)$ es la susceptibilidad compleja en general. Entonces, la respuesta óptica del material se calculará asociando un momento dipolar para cada modo.

Fuchs calculó el momento dipolar, y después de susceptibilidad; Cada cara del cubo en $(2N)^2$ pequeños cubos, y asoció un momento a cada centro de cada cubo. El cálculo se realizó para $N = 5, 6$ y 7 . Con esto se obtienen 9 o 10 resonancias, pero solo 6 son predominantes.

Tabla 2.1 Se muestran los factores de depolarización.

Factores de depolarización.	
n_1	0.214
n_2	0.297
n_3	0.345
n_4	0.440
n_5	0.563
n_6	0.706

Tabla 2.2 Muestra los factores de strength.

$C(m)$	
$C(1)$	0.44
$C(2)$	0.24
$C(3)$	0.04
$C(4)$	0.05
$C(5)$	0.10
$C(6)$	0.09

Lo anterior tiene un error en el cálculo de la absorción del 7%. Finalmente, la sección eficaz de absorción es:

$$\frac{\alpha}{NV} = \frac{8\pi^2}{\lambda} \sqrt{\epsilon_h} \text{Im}[\chi(\omega)] \quad (2.33)$$

La discusión del capítulo se basó en dos teorías que se crearon para comprender el comportamiento óptico de nanopartículas de forma esférica y cúbica, obteniéndose resultados que concordaban con los experimentos.

Fuchs utilizó su teoría para describir la respuesta óptica de cristales iónicos MgO y NaCl y, en 1996, Ruppin retomó esta teoría y calculó las resonancias para una nanopartícula de Na cúbica [38]. En 2009, Cao *et. al* aplicó esta teoría cuasi-estática para simular el espectro de extinción de nanocajas de Au variando el índice de refracción del medio donde estaban alojadas las nanopartículas [15].

En la figura se muestra los modos relacionados con la nanopartícula con simetría cúbica.

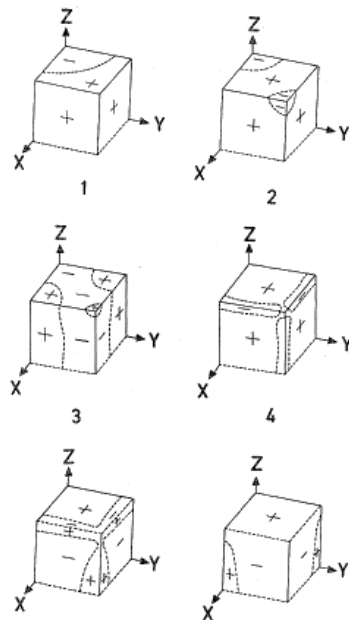


Figura 2.2.1 Se muestra los modos relacionados para una nanopartícula cúbica [11]

En la figura se muestra una nanopartícula cúbica modelada como si fuera la unión de varias contribuciones dipolares.



Figura 2.2.2 Se muestra la nanopartícula cúbica compuesta por varios dipolos eléctricos [11].

2.3 La teoría de Gans.

Gans extendió la teoría de Mie para estudiar elipsoides prolatos y oblatos en revolución. Sus resultados se pueden resumir en las siguientes ecuaciones [7]

$$\frac{\alpha}{NV} = \frac{2\pi\varepsilon_\alpha^{3/2}}{3\lambda} \sum_{i=1}^3 \frac{\frac{1}{p_i^2} \varepsilon_2}{\left(\varepsilon_1 + \frac{1-p_i}{p_i} \varepsilon_\alpha\right) + \varepsilon_2^2} \quad (2.34)$$

p_i es un factor de depolarización correspondiente a los ejes A,B y C.

En el caso de prolatos tenemos:

$$p_1 = \frac{1-e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \frac{1+e}{1-e} - 1 \right]; p_2 = p_3 = \frac{1-p_1}{2} \quad (2.35)$$

Para oblatos:

$$p_2 = \frac{1}{e^2} \left[1 - \sqrt{\frac{1-e^2}{e^2}} \arcsen(e) \right]; p_1 = p_3 = \frac{1-p_2}{2} \quad (2.36)$$

Además:

$$e = \sqrt{1 - \frac{B^2}{A^2}} \quad (2.37)$$

Para casos límites como $A = B = C$, $p_1 = p_2 = p_3 = \frac{1}{3}$ entonces, se obtiene una esfera. También se puede estudiar casos como discos delgados haciendo que $\frac{B}{A} \rightarrow 0$, da $p_1 = p_3 \approx 0$ y $p_2 \approx 1$ obteniéndose

$$\frac{\gamma}{NV} = \frac{2\pi}{3\lambda} \varepsilon_\alpha^{3/2} \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \frac{2\varepsilon_2}{\varepsilon_\alpha^2} \right) \quad (2.38)$$

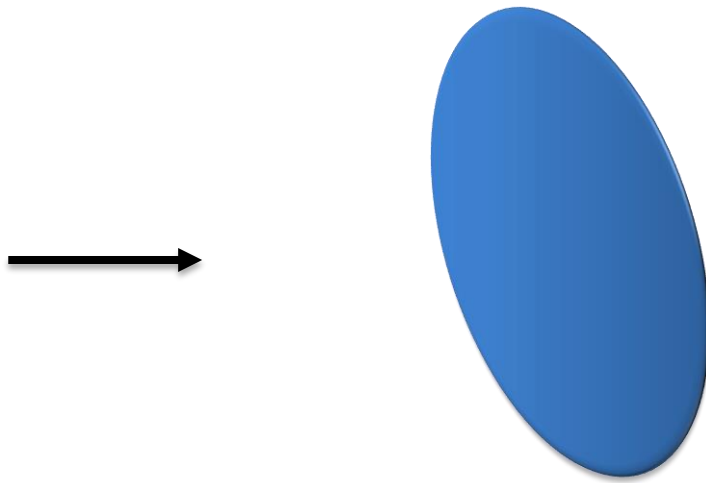


Figura 2.3.1 Nanopartícula de forma elipsoidal

2.4 Respuesta óptica de una esfera en el régimen no retardado.

En régimen no retardado la respuesta de las nanopartículas esféricas se obtiene resolviendo la ecuación de Laplace.

$$\nabla^2 \varphi = 0 \quad (2.39)$$

Donde φ es el potencial electrostático. Una forma de resolver la ecuación de Laplace en coordenadas esféricas es mediante el método de separación de variables.

$$|E| = \left| \frac{1}{\varepsilon + 2} \right| E_o \quad (2.40)$$

De donde E_o es el campo eléctrico incidente. Su solución se puede consultar en referencias con [6,7,9]; lo interesante de este resultado es que cuando $\varepsilon \rightarrow -2$ ocurre una resonancia que al combinarla con el modelo de Drude, resulta que para esfera cuya tamaño es pequeña comparada con la longitud de onda incidente, tenemos una resonancia en $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$.

Capítulo 3. Resultados

En el presente capítulo se expondrán los principales resultados relacionados con las resonancias de nanoestructuras metálicas de distintas geometrías. Estos resultados fueron obtenidos mediante un programa escrito en el lenguaje de alto nivel FORTRAN. El modelo que se utilizó para modelar la permitividad eléctrica fue el modelo de Drude los datos se obtuvieron de la referencia [16].

3.1 Nanopartícula esférica

En esta sección se mostrará las resonancias para nanopartículas de Ag, considerando que la permitividad eléctrica es tipo Drude, en el cual se varió el índice de refracción para una nanopartícula de 10 nm de radio. Como se puede observar en la figura 3.1.1 a medida que aumenta el tamaño de la nanopartícula hay un corrimiento hacia el rojo, además, el sistema dispersa más. Cabe notar que las variaciones del índice de refracción del medio donde se aloja las nanopartículas afectan a su respuesta óptica, la variación del plasmon con respecto al índice de refracción es lineal, bajo el régimen que se estudió en el presente trabajo.

Este resultado es de suma importancia, ya que, al asociar los plasmones con el tamaño de las nanopartículas y con el medio donde se encuentran ellas, nos permite tener conocimiento para realizar un control para fines tanto de ciencia básicas como de tecnología, en el capítulo 1 se mencionaron ejemplos.

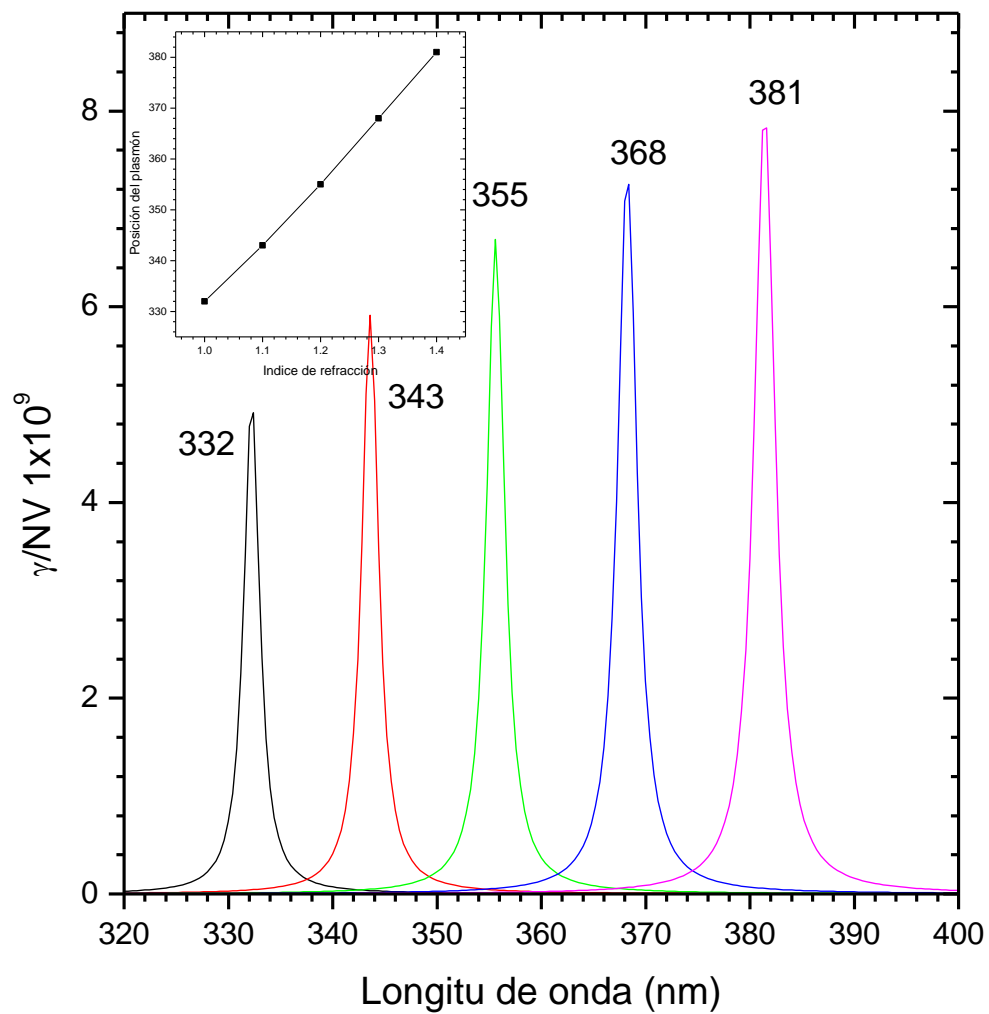


Figura 3.1.1 Espectro de extinción con respecto a la longitud de onda incidente con geometría esférica.

3.2 Nanopartícula cúbica.

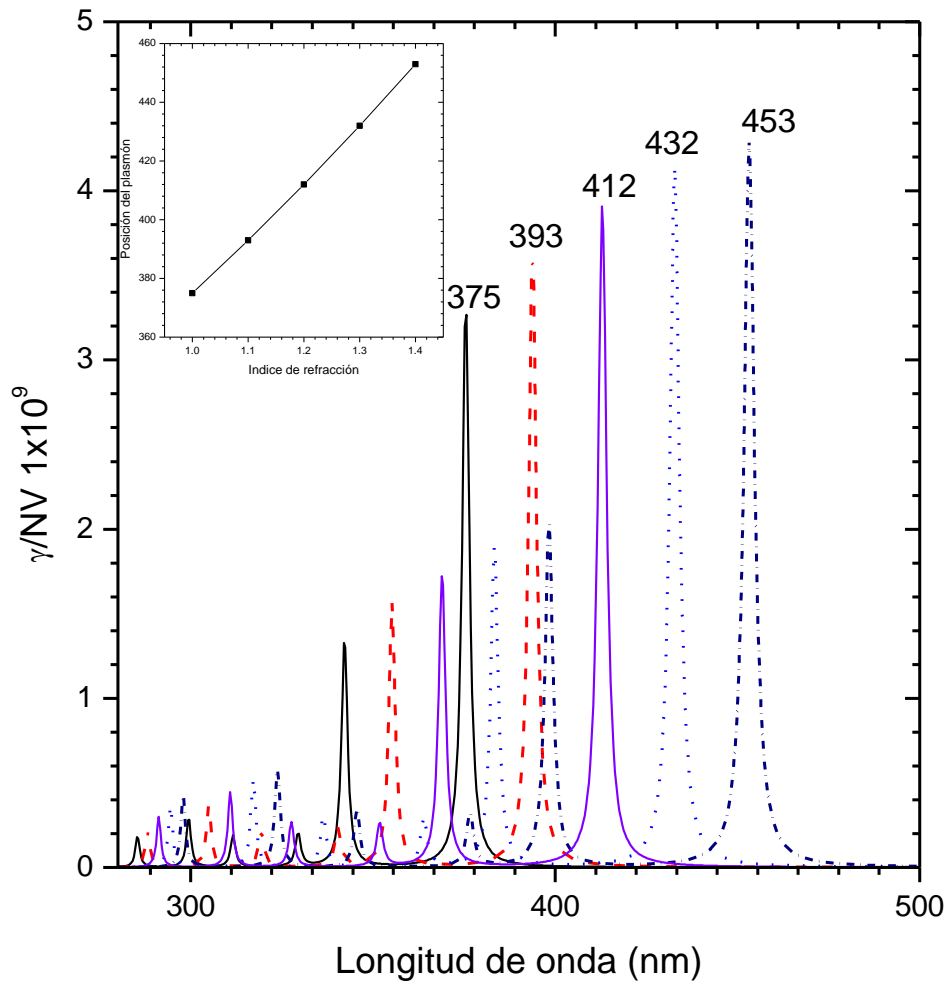


Figura 3.2.1 Espectro de extinción con respecto a la longitud de onda incidente para una nanopartícula cúbica.

Se puede observar que a medida que aumenta el índice de refracción del medio que aloja a las nanopartículas cúbicas hay un corrimiento hacia el rojo y se incrementa la absorbancia, al igual que en la geometría esférica. Sin embargo, por el cambio de geometría se provoca un aumento de resonancias generándose principalmente 6.

Como se observó la teoría de Fuchs es válida para cualquier geometría, sin embargo, él se limitó a trabajar con nanopartículas cúbicas. La variación lineal de la posición de un plasmon con respecto al índice de refracción sigue. La presente teoría, aunque sencilla en la práctica, se apoyó en el artículo [17-18] donde se utilizó el método de elemento finito.

3.3 Nanopartícula nanorod

En esta sección se estudiará nanopartículas de forma elipsoidal los cuales pueden ser prolatos ($A > B = C$) u oblatos ($A = C > B$). En este caso se estudió la geometría de prolatos.

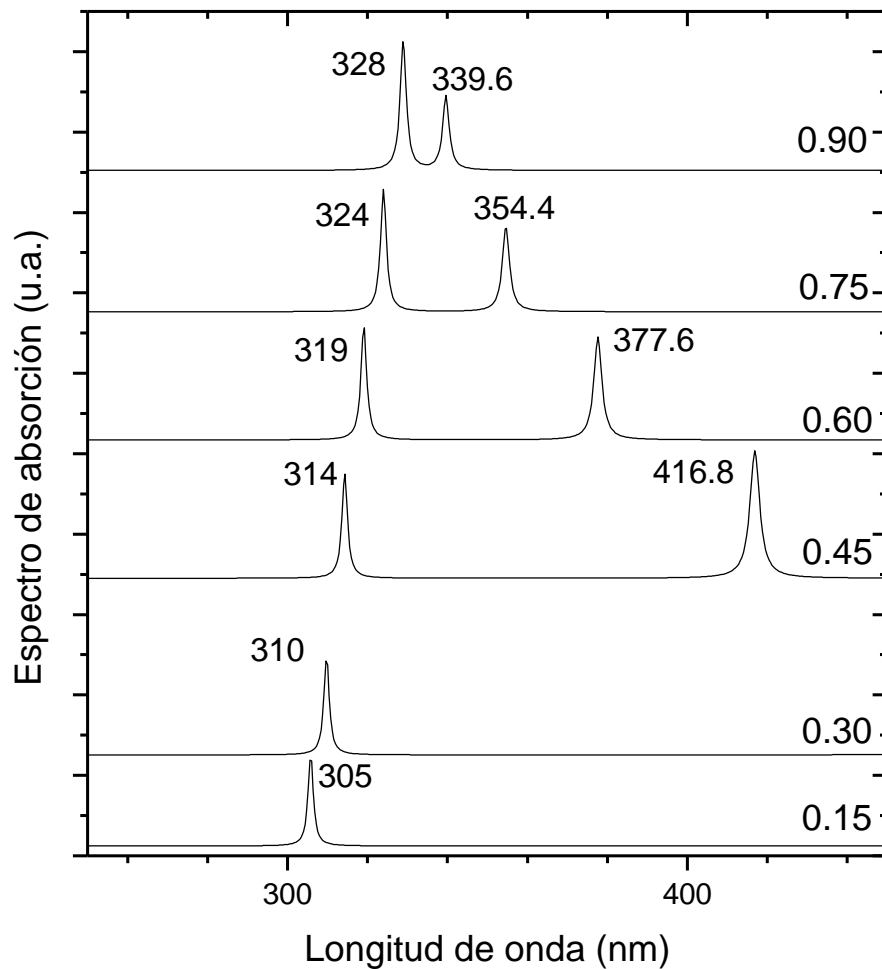


Figura 3.3.1 Espectro de extinción con respecto a la longitud de onda incidente con geometría elipsoidal, variando desde 0.15 hasta 0.90 la relación B/A

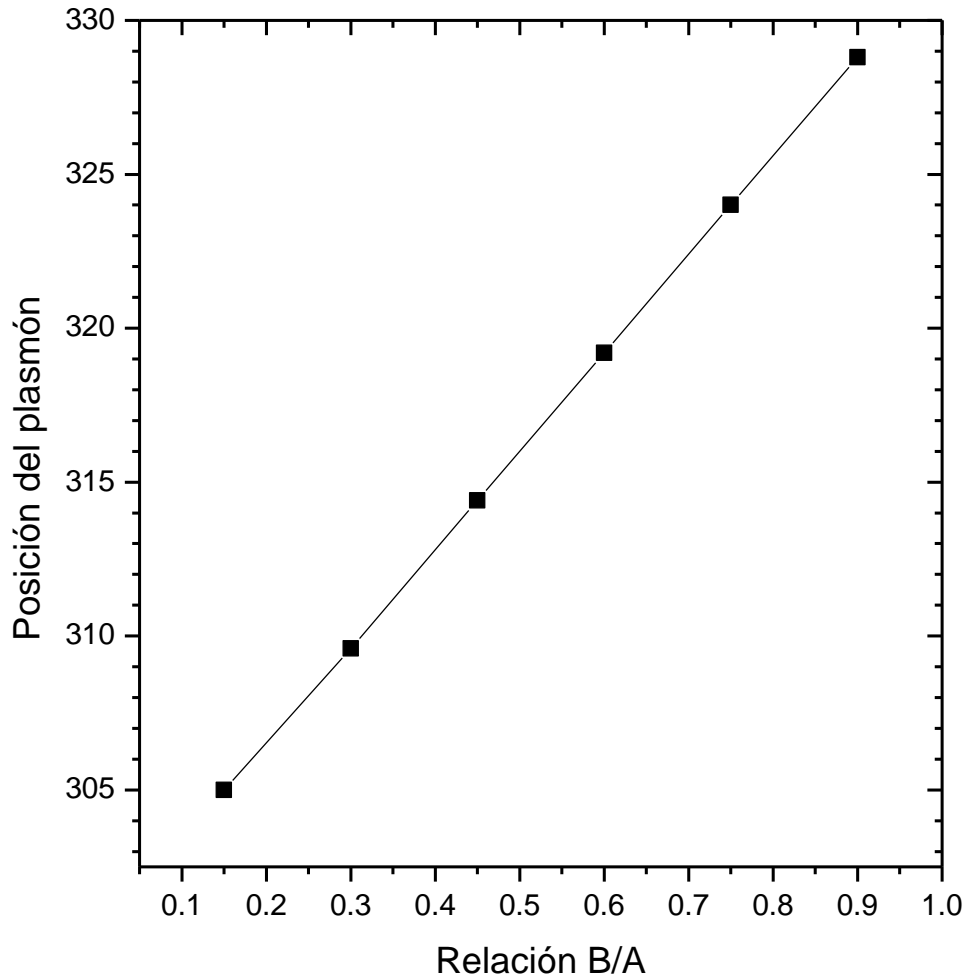


Figura 3.3.2 Variación de la posición del plasmon, con respecto a la geometría del nanorod.

La variación lineal de la posición de un plasmon con respecto al índice de refracción es al parecer, independiente de la geometría y solo depende del material. Se puede observar de los resultados de que hay seis resonancias para una nanopartícula cubica, dos para el elipsoide y una para para una nanopartícula esférica. En la siguiente figura se muestra una comparación del comportamiento óptico para distintas geometrías.

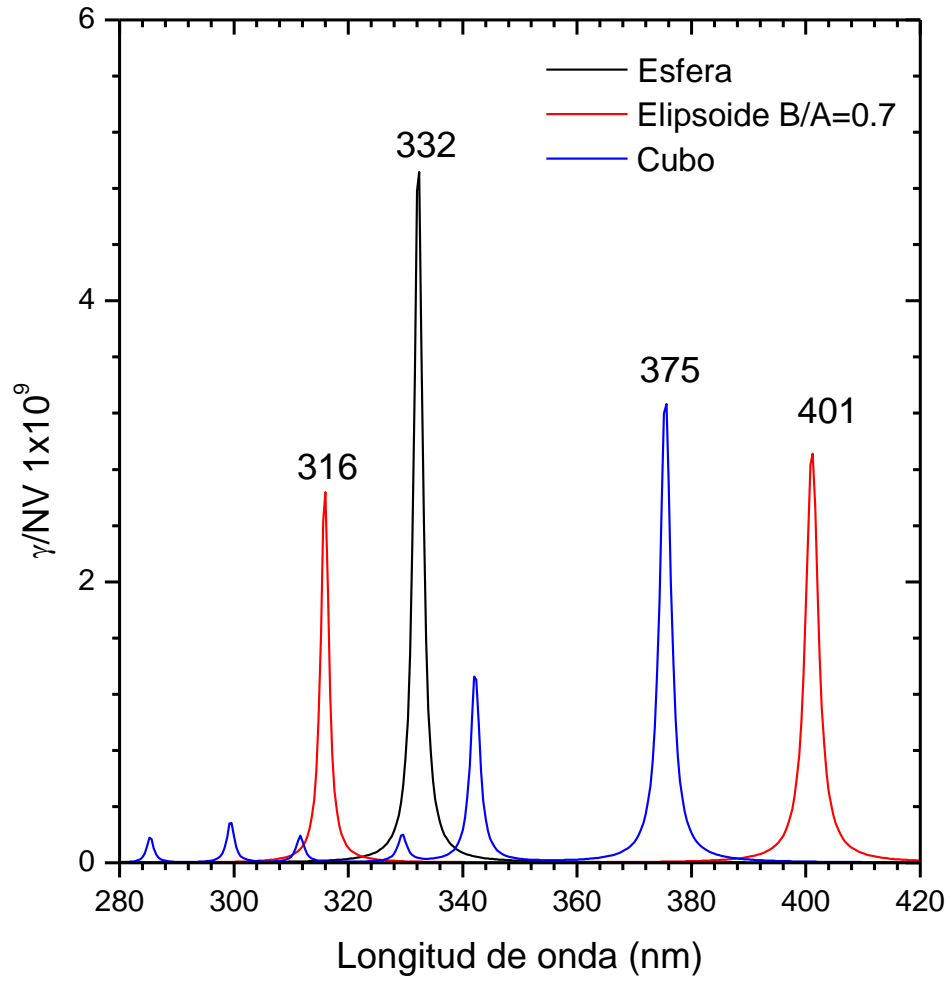


Figura 3.3.3 Espectro de extinción con respecto a la longitud de onda incidente de las geometrías estudiadas en el presente trabajo.

Conclusiones y perspectivas.

Se puede determinar la posición del plasmon para distintos metales aplicando la teoría de Mie para una nanoestructura esférica, la teoría de Fuchs para una nanopartícula cúbica, Gans para los *nanorods*, donde para estas teorías la permitividad eléctrica es $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$, ya que los materiales dependen de la frecuencia, para el presente trabajo se utilizó la teoría de Drude, mostrando que los plasmones dependen fuertemente de la geometría de las nanopartículas.

A partir de estos resultados se pudo demostrar que es posible modelar los plasmones para la Ag aplicando los modelos mencionados, ya que las resonancias calculadas por el de Fuchs y el método de FEM se ajustan bien.

Las perspectivas del presente trabajo son:

- 1) Determinar los plasmones para nanoestructuras cilíndricas.
- 2) Determinar los plasmones de resonancias que se encontraron en la presente tesis usando COMSOL.
- 3) Extender el modelo de Drude a modelos más sofisticados para considerar efectos no incluidos en el presente trabajo y así mejorar las simulaciones numéricas.

Referencias bibliográficas

1. Ramírez Rodríguez Luis Patricio, Tesis de Doctorado en Ciencias (Física), Septiembre de 2014.
2. Manuel Munguía Rodríguez, Tesis de Licenciatura en Física, Enero 2011.
3. Bohren, C. F., & Huffman, D. R. (2008). *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons.
4. Atwater, H. A. (2007). The promise of plasmonics. *Scientific American*, 296(4), 56-62
5. Flores-López, N. S., Castro-Rosas, J., Ramírez-Bon, R., Mendoza-Córdova, A., Larios-Rodríguez, E., & Flores-Acosta, M. (2012). Synthesis and properties of crystalline silver nanoparticles supported in natural zeolite chabazite. *Journal of Molecular Structure*, 1028, 110-115.
6. Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*, 3rd edn., (1999). John Wiley & Sons.
7. Reitz, J. R., Milford, F. J., & Christy, R. W. (2008). *Foundations of electromagnetic theory*. Addison-Wesley Publishing Company.
- 8.-Walter Lewin, John Becher & Peter Dourmashkin. *Curso de Physics II: Electricity & Magnetism*, (MIT). <http://ocw.mit.edu/courses/physics/8-02sc-physics-ii-electricity-and-magnetism-fall-2010/index.htm>
9. Kreibig, U., & Vollmer, M. (1995). Optical properties of metal clusters.
10. Hulst, H. C., & Van De Hulst, H. C. (1957). *Light scattering by small particles*. Courier Dover Publications.
11. Fuchs, R. (1975). Theory of the optical properties of ionic crystal cubes. *Physical Review B*, 11(4), 1732.
12. Fuchs, R., & Liu, S. H. (1976). Sum rule for the polarizability of small particles. *Physical Review B*, 14(12), 5521.
13. Ruppin, R. (1996). Plasmon frequencies of cube shaped metal clusters. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 36(1), 69-71.
14. Fuchs, R. (1974). Theory of the optical properties of small cubes. *Physics Letters A*, 48(5), 353-354.

15. Cao, M., Wang, M., & Gu, N. (2009). Optimized surface plasmon resonance sensitivity of gold nanoboxes for sensing applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(4), 1217-1221.
16. Zhang, S., Bao, K., Halas, N. J., Xu, H., & Nordlander, P. (2011). Substrate-induced Fano resonances of a plasmonic nanocube: a route to increased-sensitivity localized surface plasmon resonance sensors revealed. *Nano letters*, 11(4), 1657-16
17. Jin, J. (2002). *The finite element method in electromagnetics*. John Wiley & Sons.
18. Polycarpou, A. C. (2005). Introduction to the finite element method in electromagnetics. *Synthesis Lectures on Computational Electromagnetics*. Morgan & Claypool Publishers.