


Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

The seal of the University of Sonora is a circular emblem. It features an owl at the top, a shield in the center with a wavy pattern, and the text 'UNIVERSIDAD DE SONORA' around the perimeter. The year '1942' is visible at the bottom of the seal.

*Propiedades ópticas de
nanopartículas metálicas de plata:
Modelo de Mie*

TESIS

Que para obtener el grado de:

Licenciado en Física

Presenta:

Manuel Munguía Rodríguez

Hermosillo, Sonora, México, Enero 2011.

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. Rogelio Gámez Corrales.

Dr. Roberto Pedro Duarte Zamorano.

Dr. Raúl García Llamas.

Dr. Alejandro Apolinar Iribe

AGRADECIMIENTOS.

A mi familia, que siempre me ha apoyado en el transcurso de mi carrera en las buenas y malas.

A mis amigos con los que he pasado grandes momentos.

Al comité evaluador de tesis, Rogelio, Roberto Pedro, Raúl García y Alejandro Apolinar agradeciendo sus comentarios y enseñanzas.

En especial a mi linda novia Ana Karina Celaya, ya que con su apoyo he mejorado mi trabajo, muchas gracias karys.

CONTENIDO

RESUMEN.....	6
1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1 NANOCIENCIA, NANOMATERIALES Y EL PLASMÓN.....	7
2. MARCO TEÓRICO.....	13
2.1 RELACIÓN ENTRE LUZ Y ELECTROMAGNETISMO (NATURALEZA DE LA LUZ).....	13
2.2 TEORÍA CLÁSICA PARA LA FUNCIÓN DIELECTRICA.....	15
2.3 EL PLASMÓN Y LOS FENÓMENOS LUMINOSOS.	21
2.4 INTERPRETACIÓN FÍSICA DEL PLASMÓN.....	24
2.5 SOLUCIÓN DE MIE.....	30
2.6 EXPANSIÓN DE UNA ONDA PLANA EN TÉRMINOS DEL VECTOR ARMÓNICO ESFÉRICO.....	34
2.7 CAMPO INTERIOR Y DISPERSADO.....	36
2.8 COEFICIENTES DE DISPERSIÓN.....	38
2.9 COEFICIENTES DE EXTINCIÓN EN LA APROXIMACIÓN DIPOLAR Y MODELO DE DRUDE.....	40
3. RESULTADOS.....	44
3.1 CÁLCULO Y ANÁLISIS DEL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN PARA PARTÍCULAS ESFÉRICAS MEDIANTE EL USO DE MÉTODOS COMPUTACIONALES CON LA APROXIMACIÓN DIPOLAR.....	44
3.2 CÁLCULO Y ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN DIELECTRICA, ÍNDICE DE REFRACCIÓN Y REFLECTANCIA.....	50
3.3 EFECTO DEL PARÁMETRO DE AMORTIGUAMIENTO DEL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN.....	52
3.4 EFECTO DEL PARÁMETRO DE AMORTIGUAMIENTO EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS.....	54

CONCLUSIONES.....	57
APÉNDICE (A).....	58
OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE ONDA.....	58
APÉNDICE (B).....	61
LEY DE BEER-LAMBERT.....	61
APÉNDICE (C).....	62
COMPARACIÓN DE LA REFLECTANCIA EXPERIMENTAL DE LA PLATA CON EL MODELO DE DRUDE.....	62
APÉNDICE (D).....	65
PROGRAMA PARA EL CÁLCULO DE LA SECCIÓN EFICAZ DE EXTINCIÓN PARA ESFERAS EN LA APROXIMACIÓN DIPOLAR.....	65
BIBLIOGRAFÍA.....	68

RESUMEN.

La formación de nanopartículas, que son aquellas partículas en que al menos una de sus dimensiones es del orden de nanómetros (1×10^{-9} metros), se ha vuelto fundamental en el desarrollo de nueva tecnología, por lo que es necesario mejorar las técnicas y el control de la producción de estas partículas. Actualmente se utilizan con mayor frecuencia dos métodos de síntesis para estas: a) de abajo a arriba, los cuales tratan de sintetizar nanopartículas utilizando métodos físicos y químicos, y b) de arriba hacia abajo, los cuales parten de estructuras macroscópicas y por medio de alguna técnica desbaratarlas y obtener partículas microscópicas, como ejemplo, la molienda. Es de vital importancia la determinación de la forma, tamaño y composición química de las nanopartículas mediante cualquier método disponible, una de las razones más importantes es la aplicación que ya tienen los nanomateriales en la industria actual, por ejemplo, algunos automóviles tienen incrustadas nanopartículas en sus ventanas las cuales pueden dar propiedades como tener mejor visibilidad, resistencia etc.

El problema para caracterizar las nanopartículas se puede atacar mediante el estudio de sus propiedades macroscópicas, por ejemplo, midiendo sus propiedades magnéticas, ópticas, térmicas, catalíticas, entre otras. Cabe mencionar que el estudio de las propiedades ópticas es el más utilizado alrededor del mundo, ya que suele ser el menos complicado de todos los tipos de análisis para caracterizarlas.

Este trabajo presenta el uso de un modelo teórico llamado teoría de Mie, que no es otra cosa más que la solución de la ecuación de onda en coordenadas esféricas para describir una onda electromagnética, lo que permite obtener el coeficiente de extinción de partículas esféricas en su aproximación dipolar (1), el cual es indispensable para el cálculo de la absorbencia que presentan partículas muy pequeñas (1nm- 15nm), en una síntesis química. En consecuencia este trabajo presentaremos el cálculo computacional de algunas de las propiedades ópticas más importantes como el índice de refracción, reflectancia, función dieléctrica y por supuesto del coeficiente de extinción.

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN.

En la siguiente sección se darán a conocer temas de actualidad relacionados con el mundo de la nanociencia y los nanomateriales, para después centrarnos en el objetivo y desarrollo de este trabajo.

1.1 NANOCIENCIA, NANOMATERIALES Y EL PLASMÓN.

La nanociencia, es un término usado para referirse al desarrollo de conocimiento que se realizan a nivel nanométrico para la caracterización y estudio de la materia en la que al menos una de sus dimensiones está en esa escala.

El primer científico en mencionar de manera seria la idea de un mundo accesible a nivel nanométrico, fue Richard Feynman, en especial durante su conferencia en el año 1959 en el Instituto de Tecnología de California, titulada, “There is plenty of room at the bottom”(“Hay mucho espacio en el fondo”). Feynman fue uno de los científicos más importantes del siglo XX (2).

A pesar de que hasta 1959 se mencionó de manera seria las posibilidades del mundo nanométrico, ya algunos alquimistas en el pasado sacaban provecho de efectos microscópicos sin saberlo. Así crearon vidrieras policromadas (como los ventanales de las iglesias) o copas de color, que incorporaban al vidrio pequeñas partículas metálicas.

El ejemplo más notable es el de la copa de Licurgo, un vaso romano del siglo IV, hoy conservado en el museo británico. A causa de la excitación plasmónica de electrones de las partículas metálicas, la copa absorbe la luz azul y refleja la verde (3).

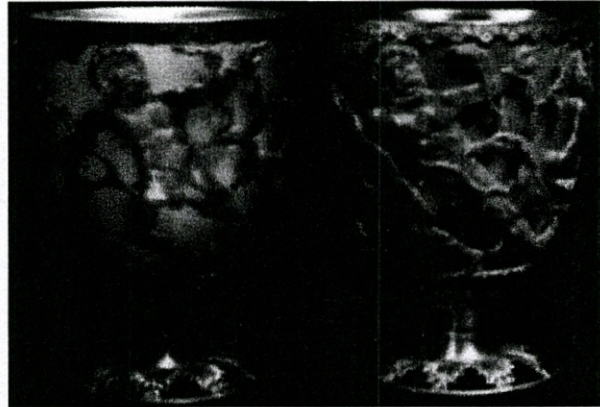


Fig. 1.1 Izquierda: copa de Licurgo con una luz blanca dentro, transmite luz roja. Derecha: la copa refleja luz verde. (3)

¿Pero qué tan pequeño es el mundo a esas escalas?, para darnos una idea un nanómetro es 75 mil veces más pequeño que el grosor de un cabello humano, es el tamaño de 5 átomos en línea, o siendo más exactos, es la milmillonésima parte de un metro (10^{-9} m).

Desde hace algunas décadas se ha venido investigando mucho en esta área, tanto así que ha cobrado gran importancia a nivel mundial y cada institución de investigación en física, por lo general, cuenta con instalaciones para efectuarla.

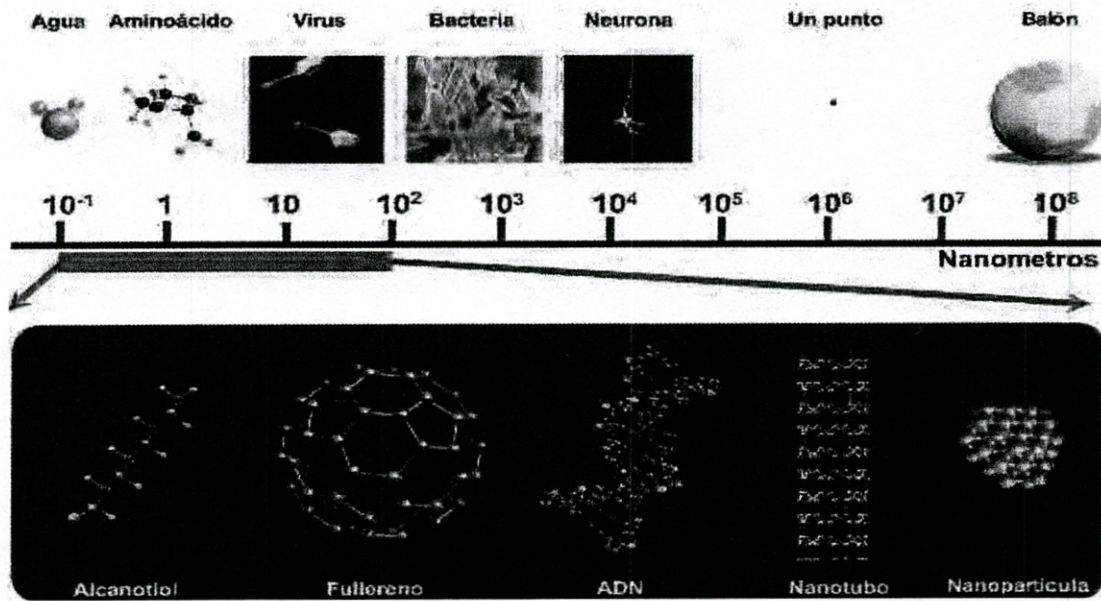


Fig. 1.2 Comparación del tamaño de objetos en nanómetros. (2)

Las propiedades de los materiales a nivel macroscópico, como por ejemplo un alambre de oro, plata, etc., son distintas, cuando nos referimos a los mismos, pero a escala nanométrica. Por ejemplo las propiedades dieléctricas de los metales son diferentes cuando su tamaño es del orden de nanómetros (1).

La nanociencia y la nanotecnología, ha tenido tanto éxito que se está desarrollando en diferentes áreas científicas, como en química, electrónica, medicina, biología, etc. Mencionaremos algunos ejemplos a continuación.

Para el mundo de los nanomateriales, la nanotecnología se ha hecho fundamental para el desarrollo de estos, un ejemplo muy común y publicitado, es el manejo del grafito a escalas nanométricas, se han logrado construir tubos, llamados nanotubos de carbono, que tienen propiedades espectaculares como tener una resistencia superior a cualquier metal, pero por otro lado, ser muy flexible. La NASA ya ha utilizado este tipo de materiales, para la fabricación de sus vehículos espaciales.

Recientemente se han descubierto nuevas formas del carbono que son prometedoras para la nanotecnología, una de ellas es el llamado fullereno, que es parecido a un balón de fútbol.

Para darnos una idea la relación de tamaños entre la tierra y un balón de fútbol, es muy parecida a la que existe entre un balón y el fullereno.



Fig. 1.3 Fullereno como un nanobalon.

En electrónica, se han logrado construir chips más veloces y eficaces con el desarrollo y manipulación de nanomateriales.

Además se investigan los fenómenos físicos que ocurren a esas escalas, como por ejemplo, los efectos que produce la luz al interactuar con materiales como la plata, oro, cobre, etc., por ejemplo uno en particular es el plasmón, que es una excitación colectiva de los electrones “libres” en un material, directamente relacionado con la luz absorbida por algún material.

Con respecto a esto, en los años ochenta se reportaron experimentos donde informaron que es posible, bajo condiciones adecuadas, inducir una interacción resonante de las ondas con los electrones libres del material. Dicho de otra manera, los electrones “bailan” al ritmo que dicta la onda electromagnética. El resultado es la generación de plasmones en la superficie.

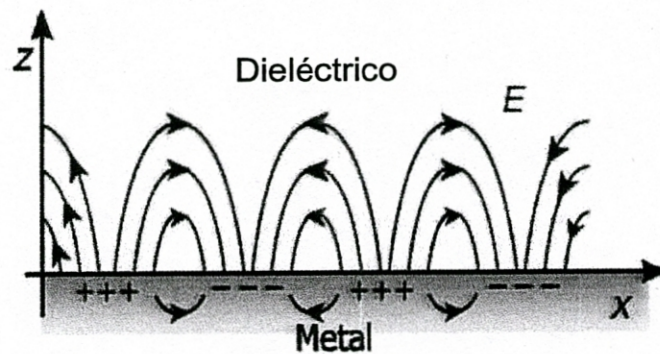


Fig. 1.4 Plasmón superficial, la onda incidente genera un movimiento colectivo de los electrones de superficie.

En un futuro próximo los plasmones serían esenciales en el desarrollo de la optoelectrónica, ya que conserva información de la luz incidente, y podrían viajar entre “interconectores” (hilos de tamaño nanométrico) y trasladar información de una partes a otras de un microprocesador (3).

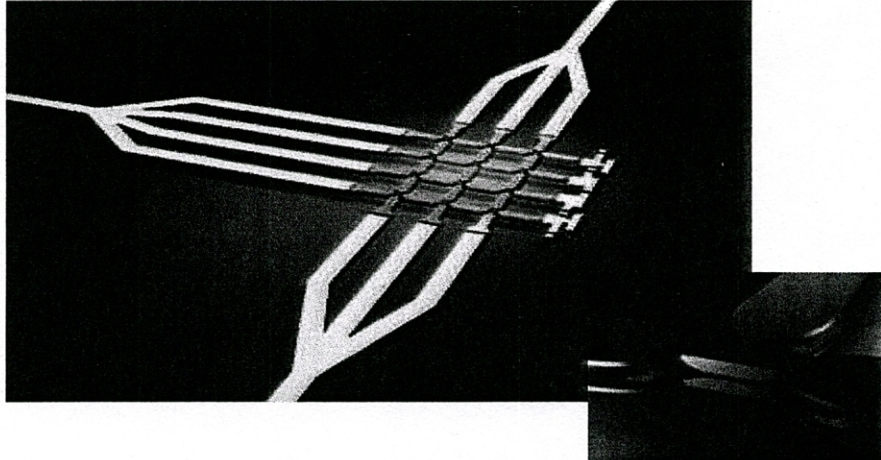


Fig. 1.5 Guías de onda para el transporte del plasmón. Los plasmones generados viajarán a través de los interconectores conservando la información de la onda incidente. (3)

En el área de medicina se ha propuesto un tratamiento contra el cáncer basado en efectos plasmónicos para destruir tumores. Se inyectarían en el torrente sanguíneo unas nanocápsulas (partículas de silicio recubiertas de oro), que se alojarían en el tumor. Al iluminar la zona afectada con luz de laser infrarroja, que penetra los tejidos humanos, se inducirían en las cápsulas oscilaciones electrónicas resonantes, que matarían a las células tumorales sin afectar el tejido circundante.

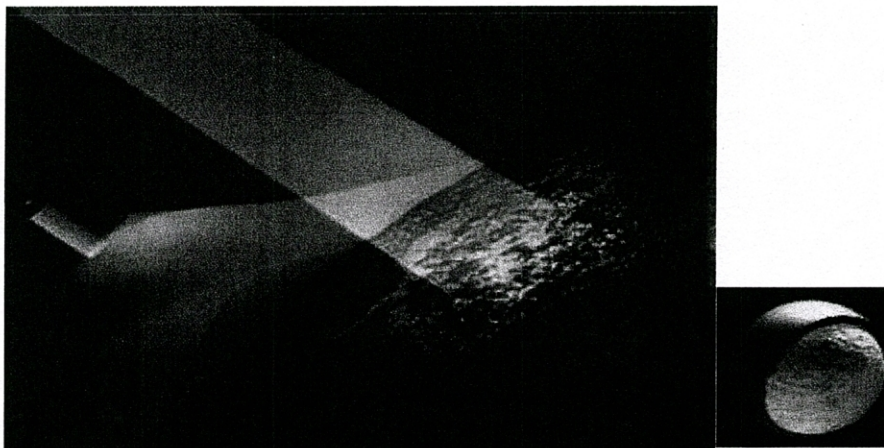


Fig. 1.6 Cáncer de mama y nanocápsula plasmónica. la luz infrarroja induciría en la nanocápsula recubierta, oscilaciones electrónicas. (3)

Para este último ejemplo, cabe señalar que en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), ya se han llevado a cabo experimentos con ratas y nanopartículas de diferentes materiales (plata, cobre, oro, etc.) obteniendo resultados prometedores, aunque para la prueba en humanos todavía falta tiempo.

Así, existen muchos otros ejemplos donde la nanociencia ha encontrado aplicación, como también existen muchas nuevas ideas para llevarse a cabo. Las revistas científicas continuamente contienen información sobre estos temas, además, en Internet se encuentran también muchas notas y artículos relacionados a la nanociencia y también a los nanomateriales.

Este tema es algo que está marcando la época actual y además tiene mucho por dar todavía, el desarrollo de la tecnología futurista depende mucho del dominio que tengamos de la materia a estas escalas. Es necesario entender, experimental y teóricamente, los fenómenos físicos que se presentan y cuáles son sus repercusiones medibles. El plasmón, resulta ser muy útil para la descripción del tamaño de nanopartículas, especialmente metales, ya que está directamente relacionado con la absorción de luz que presentan.

En consecuencia con todo lo mencionado anteriormente, en este trabajo se presentaran las propiedades ópticas más importantes de las nanopartículas de plata, basándonos en modelos físicos muy importantes, como el modelo de Drude para la función dieléctrica y como la solución de Mie que describe la difracción de luz en esferas.

En el siguiente capítulo se abordaran los conceptos y teoría necesaria para nuestro trabajo, centrándonos en el significado físico de los problemas en cuestión, para después hacer un análisis de los resultados teóricos obtenidos para las propiedades ópticas de las nanopartículas de plata.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO.

En este capítulo se presenta la teoría básica que necesita este trabajo, revisando conceptos de una manera más profunda que como se vieron en el capítulo 1, obtendremos la función dieléctrica con el modelo de Lorentz, y a partir de este obtendremos el modelo de Drude para metales. Analizaremos la solución de Mie y la relación que tiene con la absorbencia de partículas esféricas, que son de interés particular en esta tesis.

2.1 RELACIÓN ENTRE LUZ Y ELECTROMAGNETISMO (NATURALEZA DE LA LUZ).

En 1873 James C. Maxwell publicó la monumental obra *Tratado de electricidad y magnetismo*, en la que presentó una síntesis de los conocimientos de este tema. Maxwell formuló matemáticamente la ley de Faraday. La síntesis fue hecha en términos de un conjunto de ecuaciones, conocidas como las ecuaciones de Maxwell (Ec. 2.1), que contenían como fondo físico los descubrimientos de científicos ya mencionados con anterioridad. El gran físico vienés Ludwig Boltzmann exclamó al leer las ecuaciones de Maxwell: "¿Fue un Dios quien trazó estos signos?", usando las palabras de Goethe.

Ecuaciones en el vacío

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \vec{B} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0$$

Ecuaciones en un medio

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0$$

$$\text{Donde, } \vec{B} = \mu \vec{H}, \vec{D} = \epsilon \vec{E} \text{ y } c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$$

Ecuación 2.1 Ecuaciones de Maxwell

Con este trabajo se logró explicar lo que es la luz, y resultó ser una onda electromagnética transversal. Maxwell tuvo tanto éxito con su teoría que pudo explicar cualitativa y cuantitativamente todos los fenómenos luminosos conocidos entonces y aun predecir otros más. Lo más interesante fue que obtuvo el valor de la velocidad de la luz en el vacío, calculándola teóricamente a partir de constantes eléctricas conocidas del vacío (4) (5).

Explicó que la luz está compuesta por un campo magnético y un campo eléctrico perpendiculares entre sí, y que la propagación de la onda es perpendicular a ambos.

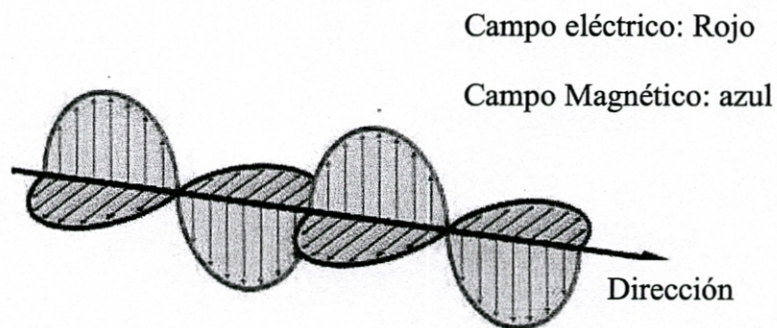


Fig 2.1 Onda electromagnética.

El entendimiento de la luz, entonces, quedaba clarificado con el trabajo de Maxwell, así todos se convencieron de la naturaleza ondulatoria de la luz y se comenzaron a realizar experimentos más específicos para demostrarlo.

En este momento histórico de la ciencia en general, específicamente en el área de las ciencias físicas, parecía que todo estaba entendido con la mecánica Newtoniana y la electrodinámica de Maxwell, y que solo faltaba afinar detalles para entender nuestro universo. Pero en realidad, apenas se conoció una pequeña parte de la naturaleza.

La mecánica cuántica junto con la teoría de Maxwell sobre la luz, impulsó el desarrollo de nueva tecnología para poder observar fenómenos del mundo atómico, o de escalas similares, por ejemplo, el mundo de nanomateriales.

2.2 TEORÍA CLÁSICA PARA LA FUNCIÓN DIELECTRICA.

Para iniciar, consideremos un conglomerado de átomos con una estructura de red bien definida.

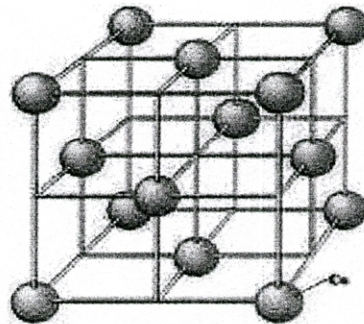


Fig 2.2 Red de átomos

En la capa más externa de nuestro conglomerado se encuentran un conjunto de n electrones por átomo en su última capa, cantidad que depende del material en cuestión.

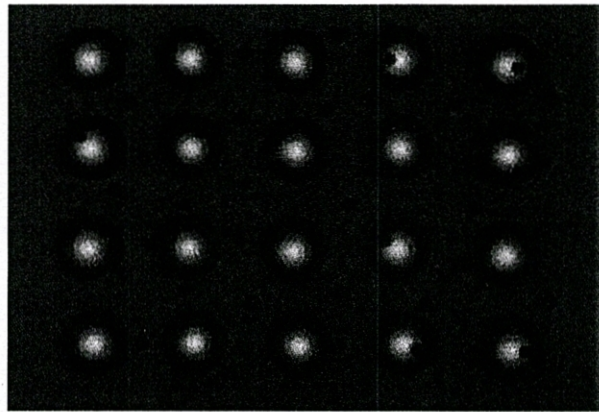


Fig. 2.3 Núcleo atómico y electrones

Consideraremos que estos electrones están atados a cada átomo por una fuerza proporcional a la distancia de separación del núcleo atómico como en un oscilador armónico de forma que $F = -kx$, donde k es una constante y x la distancia de separación del electrón.

Para considerar la interacción de estos electrones con el medio que los rodea, es decir los demás átomos y electrones, agregamos un término a nuestra ecuación de movimiento igual a $A = \gamma v$, donde γ es un factor de amortiguamiento que depende de la velocidad v de esta partícula.

Esto es una aproximación burda de la mecánica del electrón en el átomo, pero aun así se han obtenido resultados interesantes.

Así la ecuación más general que hemos construido hasta el momento para describir el movimiento del electrón es:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0,$$

donde:

$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ es la frecuencia típica del oscilador armónico.

Para obtener la ecuación de la función dieléctrica, vamos a considerar una onda electromagnética que interactúa con los electrones del material.

Consideramos que esta afecta el movimiento de los electrones de la última capa de cada átomo, para nuestros propósitos únicamente vamos a considerar el campo eléctrico que compone dicha onda ya que el efecto que produce es mucho más relevante que el producido por el campo magnético.

Así la fuerza de interacción del campo eléctrico con un electrón es $f_e = -eE$, donde E es el campo eléctrico y $-e$ la carga del electrón.

Con esta consideración tenemos que la ecuación de movimiento que gobierna al electrón es:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = (-eE) / m_0, \quad \text{Ec. (2.2)}$$

La forma matemática del campo eléctrico es:

$$E(t) = E_0 \cos \omega t = E_0 \operatorname{Re}(e^{-i\omega t}), \quad \text{Ec. (2.3)}$$

donde E_0 es la amplitud del campo eléctrico.

Así para solucionar esta ecuación proponemos:

$$x(t) = x_0 \operatorname{Re}(e^{-i\omega t}),$$

La solución de $x(t)$ queda:

$$x(t) = (-eE_0 / m_0) \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \cos \omega t + (eE_0 / m_0) \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \operatorname{sen} \omega t.$$

En este punto, se toma únicamente el término del coseno o del seno si se desea, ya que estas son soluciones linealmente independientes.

El desplazamiento del electrón a partir de su posición de equilibrio produce un momento dipolar que depende del tiempo. Esta proporciona una contribución resonante de la polarización macroscópica (por unidad de volumen) del medio.

La polarizabilidad es:

$$P = -ex(t)$$

Para considerar un conjunto de electrones afectados por la onda electromagnética tenemos:

$$P = -Nex(t)$$

Donde N es el número de electrones por unidad de volumen.

Sustituyendo x(t) en la ecuación anterior, podemos ver que P toma su máximo valor en $\omega = \omega_0$:

$$P = \frac{Ne^2}{m_0} \frac{E(t)}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega}$$

Con lo anterior hemos echado un vistazo a nivel microscópico y mesoscópico de nuestro sistema, ahora vamos a conectar esto a un nivel macroscópico haciendo uso del desplazamiento dieléctrico.

El desplazamiento dieléctrico es:

$$D = \epsilon_0 E + P,$$

donde P es la polarizabilidad que obtuvimos.

Sustituyendo la forma del campo (Ec. (2.3)) tenemos que:

$$D = \epsilon_0 \left(1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) E \quad \text{Ec. (2.4)}$$

Por otro lado asumimos que el material es isotrópico, entonces D también tiene la siguiente forma:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E, \quad \text{Ec. (2.5)}$$

donde:

ε_r , es la función dieléctrica del material.

Comparando la ecuación (2.4) con (2.5) tenemos que:

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}.$$

Separando la parte real e imaginaria de la función dieléctrica obtenemos:

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \omega_p^2 \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (\text{parte real})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \omega_p^2 \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (\text{parte compleja})$$

donde, $\omega_p = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0}$ es la frecuencia típica del plasmón en bulto.

Si consideramos que entre el ión y el electrón no existe una fuerza restitutiva, la frecuencia típica sería cero para este caso. Así, se deja cualquier tipo de interacción eléctrica del medio, pero se considera la presencia física de los iones como obstáculos para el movimiento de los electrones.

Entonces, la función dieléctrica nos queda como:

$$\varepsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma} \text{ (parte real),}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \text{ (parte compleja).}$$

El resultado anterior es propiamente del modelo de Drude, el cual considera que existe un gas de electrones libres en los materiales conductores y usa la presencia de los iones como obstáculos en los cuales los electrones chocan, de esta forma considera la acción del medio circundante.

Podemos hacer una analogía para entender esto mejor, imaginemos una pared llena de clavos separados de manera uniforme, si dejamos caer un pequeño disco desde la parte más alta de la pared, cada cierto tiempo este disco chocara con los clavos hasta llegar al suelo (considerando que el disco siempre tiene que estar pegado a la pared), así, los clavos funcionarían como los iones y el disco sería un electrón moviéndose entre ellos.

2.3 EL PLASMÓN Y LOS FENÓMENOS LUMINOSOS.

Consideremos un experimento mental. Imaginemos que un haz luminoso interactúa con la superficie de algún material delgado.

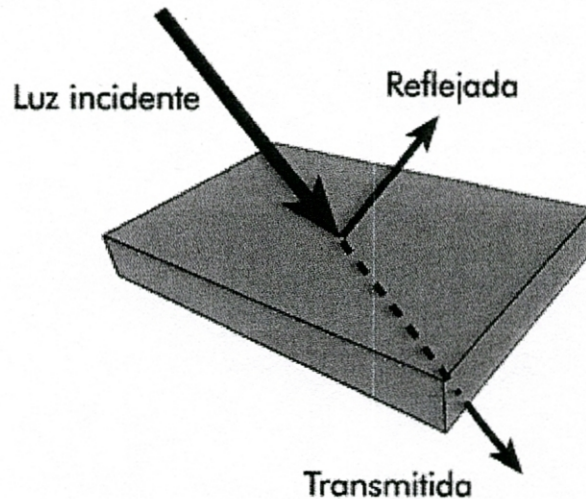


Fig. 2.4 Luz incidente en un material.

Como podemos ver en el dibujo, la luz puede ser reflejada o transmitida, también puede presentar absorción de luz, pero esto depende de la frecuencia del haz incidente y las características del metal. Esto es a nivel macroscópico. Pero, ¿qué sucede a nivel microscópico?, es aquí donde comenzamos a considerar la estructura atómica de la materia, y por ende necesitamos pensar que pasa con los electrones al ser afectados por la onda luminosa.

Como vimos anteriormente, el modelo de Lorentz describe el movimiento de los electrones cuando un campo eléctrico oscilante interactúa con ellos. Cuando el movimiento de los electrones entra en resonancia con el campo eléctrico se genera el plasmón.

Dependiendo de las condiciones en la frontera, el plasmón se puede clasificar en tres tipos: plasmón en bulto, plasmón de superficie y plasmón de nanopartícula.

El plasmón en bulto es una oscilación colectiva del gas de electrones dentro de la red cristalina del metal masivo. Las fluctuaciones en la densidad normal del gas de electrones se propagan como una fluctuación longitudinal de la densidad de carga.

El plasmón en bulto que presenta un metal depende de la frecuencia de la resonancia, comúnmente denominada frecuencia del plasmón ω_p y se calcula

$$\omega_p = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0},$$

Donde e es la carga del electrón, ϵ_0 la permitividad del vacío, m_e la masa efectiva del electrón y N es la densidad electrónica del metal en cuestión.

El plasmón superficial es un término utilizado para describir otra forma de oscilación de los electrones que se presenta en los límites de superficie de un material conductor.

El plasmón de nanopartícula es el término la excitación colectiva de los electrones de conducción en una nanopartícula metálica y es diferente a los plasmones de superficie y en bulto. En una nanopartícula el gas de electrones está confinado en el volumen de la partícula. Debido al tamaño de las nanopartículas este desplazamiento produce la polarización de esta, lo que a su vez origina una fuerza restauradora para las cargas.

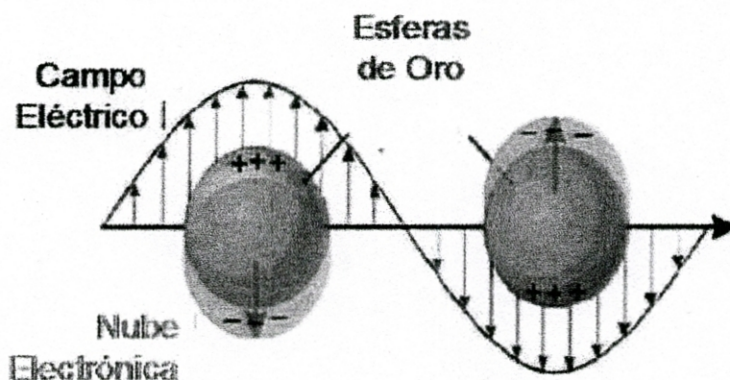


Fig. 2.5 Partícula esférica polarizada, efecto del plasmón.

Los electrones libres en la nanopartícula irradiada actúan como un oscilador, y por ello el comportamiento de la resonancia del plasmón de la nanopartícula determina sus propiedades ópticas. A diferencia de los plasmones de bulto y superficie, el plasmón de nanopartícula puede ser excitado por ondas de luz que se propaguen libremente.

Para un conjunto de partículas, cuando el plasmón se presenta es cuando existe una mayor absorbencia de luz, esto también depende de las características del medio y de las partículas, aunado al cálculo del coeficiente extinción (1), (6).

Cabe mencionar que las propiedades ópticas de una sustancia pueden ser caracterizadas por medio del estudio del índice de refracción complejo $N=n+ik$ o de la función dieléctrica compleja $\epsilon=\epsilon'+i\epsilon''$.

Ambas están relacionadas de la siguiente manera:

$$\frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = n^2 - k^2, \quad \text{Ecs. (2.6)}$$

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_0} = 2nk. \quad (7)$$

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + \epsilon'}{2}}, \quad \text{Ecs. (2.7)}$$

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \epsilon'}{2}}. \quad (7)$$

El uso de una o de la otra propiedad depende del problema en cuestión, por ejemplo si lo que quieres es caracterizar de manera microscópica las propiedades ópticas de tu sustancia utilizamos preferentemente la función dieléctrica.

2.4 INTERPRETACIÓN FÍSICA DEL PLASMÓN.

La densidad de electrones libres N es constante en el tiempo y espacio que junto con los iones conformarían la neutralidad de carga en el medio, siempre y cuando no exista algo que los perturbe, esto podemos asociarlo a la primera ley de Newton, pero entonces si existe alguna fuerza perturbadora ocasionaría el movimiento de alguna cantidad cualquiera de electrones, generándose así un campo eléctrico, debido a que ahora podemos pensar que se generan huecos en la distribución de carga, es decir, si en un cierto volumen tenemos una densidad de carga igual a cero debido a la igualdad de electrones y iones, ahora algunos electrones se movieron y crearon un déficit de densidad que podemos interpretarla como si se dejaran agujeros en la distribución eléctrica, con esto podemos asociar una nueva densidad como $N - \delta N$.

El campo eléctrico generado lo podemos asociar a la forma diferencial de la ley de Gauss:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{e\delta N}{\epsilon_0},$$

Donde δN lo asociamos a la densidad de carga "sobrante" por unidad de volumen.

Si consideramos que el número de electrones libres en movimiento es pequeño comparado con el total, esto implica que $\left| \frac{\delta N}{N} \right| \ll 1$.

La ecuación de continuidad es aproximadamente

$$\nabla \cdot u = \frac{\partial \delta N}{\partial t N}, \quad \text{Ec. (2.8)}$$

Donde u es la velocidad de campo del gas electrónico, la ecuación de movimiento de este fluido es

$$\frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla)u = -\frac{e}{m} E. \quad \text{Ec. (2.9)}$$

En las ecuaciones (2.8) y (2.9) hemos dejado de lado la presencia de campos magnéticos y gradientes de fuerzas. El primer término de la ecuación (2.9) es del orden

u/τ donde u es una velocidad característica asociada a la cinética del electrón y τ es un tiempo característico del sistema relacionada al tiempo de choque del electrón; el segundo

término es del orden de $\frac{u^2}{L}$, donde L es una longitud característica asociada a la distancia recorrida del electrón antes de algún choque. Si asumimos que $1/\tau$ es mucho mayor que u/L , entonces la ecuación (2.8) es aproximadamente

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{e}{m} E, \quad \text{Ec. (2.10)}$$

Con estas últimas 3 ecuaciones podemos construir una nueva para $\delta N/N$; para ello primero vamos a derivar la ecuación (2.8) con respecto al tiempo

$$\nabla \cdot \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial t^2} \frac{\delta N}{N},$$

ahora usamos la identidad (2.10) y obtenemos

$$\frac{-e}{m} \nabla \cdot E = \frac{\partial^2}{\partial t^2} \frac{\delta N}{N},$$

Por último utilizamos la ecuación (2.7), agregamos $\frac{\partial N}{N}$ del lado izquierdo y reacomodamos

la ecuación para llegar a lo que buscamos

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \frac{\delta N}{N} + \omega_p^2 \frac{\delta N}{N} = 0, \quad \text{Ec. (2.11)}$$

con esta ecuación nos damos cuenta que $\delta N/N$ debe satisfacer la ecuación de onda.

si proponemos como solución

$$\frac{\delta N}{N} = C e^{(ik \cdot x - i\omega t)},$$

sustituyendo en la ecuación (2.11) y realizando las operaciones necesarias vemos que debe de cumplirse que(6)

$$C(\omega^2 - \omega_p^2) = 0. \quad \text{Ec. (2.12)}$$

Por otro lado nosotros tenemos la existencia de una onda plana que interactúa con el material de la forma

$$E = E_0 e^{(ik \cdot x - i\omega t)},$$

Considerando esto en la ecuación (2.7) llegamos a que

$$ik \cdot E = \frac{e\delta N}{\epsilon_0}, \quad \text{Ec. (2.13)}$$

La ecuación (2.12) admite la existencia de dos soluciones, $\omega^2 \neq \omega_p^2$ $C=0$ esta solución implicaría que $\delta N=0$ y como consecuencia $k \cdot E=0$, lo que nos indica que el campo eléctrico es una onda transversal y (2) $C \neq 0$, $\omega^2 = \omega_p^2$, esto corresponde a una oscilación del gas electrónico al que se le denomina oscilación de plasma y fue investigada por Tonks and Langmuir (1929), después por Bohm and Gross (1949), quienes refinaron la teoría existente.

En consecuencia el plasmón es una colección de electrones que se mueven en conjunto, en nuestro caso consideramos que el movimiento se da sobre la superficie, aunque también puede ser en todo el volumen.

La placa se polariza de la misma manera que el campo electromagnético que lo genera, imaginemos una placa de sección transversal muy pequeña, al generarse el plasmón esta se polariza al ritmo que marca la onda electromagnética, esto se debe a que los electrones se mueven de arriba abajo sobre la placa.

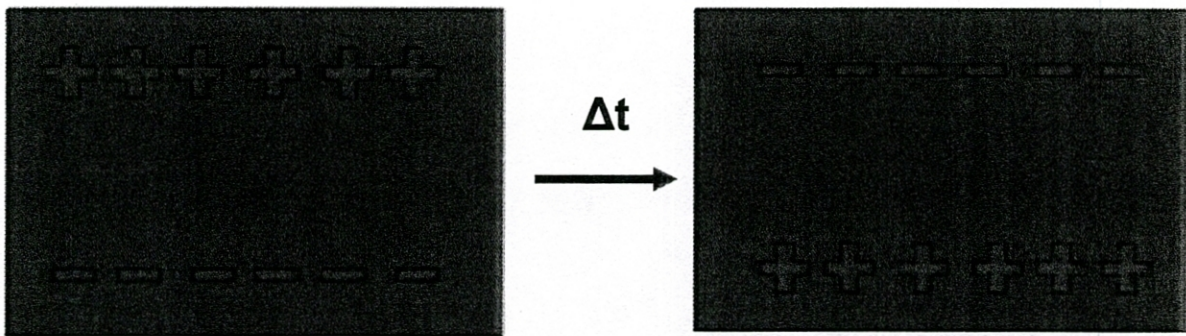


Fig. 2.6 Plasmón superficial generado por una onda electromagnética.

Si consideramos que el fenómeno se produce sobre la superficie de una esfera, el plasmón girara sobre esta y la esfera se polarizara.

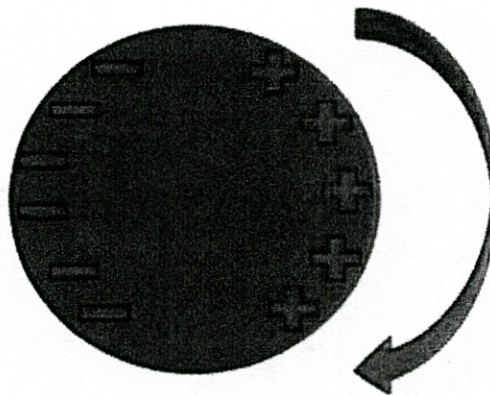


Fig. 2.7 Plasmón en la superficie de una esfera.

Para metales a temperatura ambiente, el factor de amortiguamiento γ es mucho menor que ω , con lo que podemos aproximar la función dieléctrica, como sigue:

$$\varepsilon' \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2},$$

Ecs. (2.14)

$$\varepsilon'' \approx \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3}.$$

Aquí se observa que cuando $\omega = \omega_p$ la parte real de la función dieléctrica es aproximadamente 0 y en consecuencia casi no refleja luz.

Cuando ω es bastante mayor a ω_p , se tiene que $\varepsilon' \sim 1, \varepsilon'' \sim 0$, lo que significa que $n \sim 1$ y $k \sim 0$, así el material se vuelve transparente a frecuencias mayores a la frecuencia de plasma.

Entonces los materiales pueden ser utilizados como filtro ópticos para longitudes de onda mayores a la longitud de onda del plasmón.

$N(\text{cm}^{-3})$	$\omega_p (\text{sec}^{-1})$	λ_p	Tipo de Plasma	Frecuencia de plasmón típica para algunos metales en S-1
10^{24}	5.7×10^{16}	330 A		Al $.36 \times 10^{16}$
10^{22}	5.7×10^{15}	3300 A	metales	Cs 8.18×10^{14}
10^{20}	5.7×10^{14}	$3.3 \mu\text{m}$		Ag 1.37×10^{16}
10^{18}	5.7×10^{13}	$33 \mu\text{m}$	Semiconductores Dopados	
10^{17}	1.8×10^{13}	$105 \mu\text{m}$	Semiconductores Dopados	
10^{16}	5.7×10^{12}	$330 \mu\text{m}$		
10^6	5.7×10^7	33 m	ionosfera	
10^5	1.8×10^7	105 m	ionosfera	

Tabla 1. Longitud de onda típica de plasmón para diversos materiales.

Podemos observar que la longitud de onda del plasmón para los metales es menor a la de los materiales semiconductores, y se presenta en el rango de ultravioleta, aunque también en algunos casos está en el ultravioleta cercano y la luz visible (7).

Una de las aplicaciones más importantes y conocidas en el ámbito científico, en especial en el área de física de materiales, es la relación directa que tiene este fenómeno con la determinación del tamaño de partículas esféricas metálicas a escalas nanométricas, esto se lleva a cabo con el estudio de las propiedades ópticas que presentan, en base a la absorción

y dispersión de luz del material, es decir la forma, composición y tamaño de las partículas está relacionado con sus propiedades ópticas.

Lo anterior podría no sorprender del todo, pues en óptica básica y por experiencia cotidiana nos damos cuenta de que así sucede, ya que no es lo mismo ver la luz que pasa a través de la ventana de tu casa, por un vidrio polarizado de un auto o ver los brillos que presentan las joyas como algún diamante. La diferencia radica en que ahora, debido a las escalas que queremos tratar, necesitamos mediciones más precisas y soluciones formales para la descripción adecuada de estos fenómenos, en nuestro caso usaremos la solución de Mie.

2.5 SOLUCIÓN DE MIE.

Para una descripción formal de los fenómenos ópticos es necesario usar las ecuaciones de Maxwell ya que a final de cuentas la luz es un campo electromagnético, aquí estudiaremos la solución de la ecuación de onda considerando que un haz de luz incide sobre una partícula esférica.

Pensemos en un haz luminoso que incide en una partícula, como ya vimos se presentarán tres fenómenos, que la luz sea reflejada, absorbida y dispersada. Como ahora nos centramos en que la luz es un campo electromagnético podemos hacer una analogía, la luz absorbida podemos asociarla al campo electromagnético dentro de la esfera, la luz dispersada y reflejada serían entonces campos electromagnéticos fuera de la esfera. Nos centraremos en el estudio del campo eléctrico que es el que nos interesa para nuestro caso particular.

El campo eléctrico de la luz es descrito por la ecuación de onda. Considerando que el campo eléctrico tiene dependencia oscilatoria en el tiempo, de la forma $e^{-i\omega t}$, la ecuación de onda se reduce a la forma.

$$\nabla^2 E(\vec{r}) + k^2 E(\vec{r}) = 0. \quad \text{Ec. (2.15)}$$

La obtención de la ecuación de onda se detalla en el apéndice A).

Esta ecuación describe la parte espacial del campo eléctrico y se asocia a la forma geométrica del medio con el que interacciona. El campo eléctrico es un campo vectorial que cumple con la ecuación de onda, esto implica que existe una función escalar que también cumple con esta y que está relacionada con el campo eléctrico (7).

La solución adecuada para nosotros la tendremos en coordenadas esféricas.

$$\nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) + k^2 \psi(r, \theta, \phi) = 0, \quad \text{Ec. (2.16)}$$

La ecuación de onda se resuelve por el método de separación de variables, así proponemos como solución

$$\psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi), \quad \text{Ec. (2.17)}$$

Que será aplicable para el campo dentro y fuera de la esfera así como también para el campo incidente, además vamos a tener consideraciones físicas para la solución general en cada caso.

El laplaciano en coordenadas esféricas es:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}, \quad \text{Ec. (2.18)}$$

sustituyendo las ecuaciones (2.18) y (2.16) en (2.15) tenemos que

$$\begin{aligned} \nabla^2 E(r, \theta, \phi) = & \frac{1}{r} \Theta(\theta)\Phi(\phi) \left(\frac{d^2}{dr^2} rR(r) \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} R(r)\Phi(\phi) \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta)) \\ & + \frac{R(r)\Theta(\theta)}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) + k^2 R(r)\Theta(\theta)\Phi(\theta) = 0, \end{aligned} \quad \text{Ec. (2.19)}$$

Esta ecuación se puede separar en 3 ecuaciones diferenciales ordinarias.

La ecuación (I) para el ángulo polar queda como sigue

$$(I) \quad \frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) + m^2 = 0,$$

cuya solución es

$$\Phi = Ae^{im\phi} + Be^{-im\phi}. \quad \text{Ec. (2.20)}$$

La ecuación para la componente radial es

$$(II) \quad y''(r) + \frac{y'(r)}{r} + \left[1 - \frac{\left(n + \frac{1}{2} \right)^2}{(kr)^2} \right] k^2 y(r) = 0.$$

Si comparamos (II) con la ecuación de Bessel $y''(r) + \frac{y'(r)}{r} + \left[1 - \frac{n^2}{r^2} \right] y(r) = 0$ nos damos cuenta que la su solución entonces es $y(kr)_{n+\frac{1}{2}}$, que son las funciones de Bessel de orden $n+1/2$ (6), también llamadas funciones Bessel esféricas. Existe otra solución linealmente independiente que son las funciones de Neumann y las denominaremos como $n(kr)_{n+\frac{1}{2}}$.

Con lo anterior las soluciones para (II) son entonces:

$$Y_n(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} y_{n+1/2}(kr), \quad \text{Ec. (2.21)}$$

$$N_n(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} n_{n+1/2}(kr), \quad \text{Ec. (2.22)}$$

donde introducimos $\sqrt{\frac{\pi}{2}}$ por conveniencia.

Cualquier combinación lineal de $Y(kr)_n$ y $N(kr)_n$ también es solución para (II). Dos de estas combinaciones son importantes para nuestro trabajo debido a sus propiedades, y son llamadas funciones esféricas de Hankel.

$$H_n^{(1)}(kr) = Y_n(kr) + iN_n(kr), \quad \text{Ec. (2.23)}$$

$$H_n^{(2)}(kr) = Y_n(kr) - iN_n(kr). \quad \text{Ec. (2.24)}$$

La ecuación para el ángulo azimutal es

$$(III) \quad \frac{1}{\text{sen}(\theta)} \frac{d}{d\theta} (\text{sen}\theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta)) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\text{sen}^2(\theta)} \right] \Theta(\theta) = 0.$$

La ecuación (III) es la ecuación de Legendre y tiene como solución los polinomios asociados de Legendre $P_n^m(\cos\theta)$.

En este momento ya podemos construir una solución general para Ψ en coordenadas esféricas que satisfacen por supuesto la ecuación de onda:

$$\psi_{pem} = \cos m\phi P_n^m(\cos\theta) Z_n(kr), \quad \text{Ec. (2.25)}$$

$$\psi_{iem} = \text{sen}m\phi P_n^m(\cos\theta) Z_n(kr), \quad \text{Ec. (2.26)}$$

donde el subíndice p e i, indican la paridad del coseno y del seno respectivamente y $Z_n(kr)$ es cualquiera de las cuatro función Bessel esféricas que describimos.

La función escalar genera vectores armónicos esféricos:

$$\begin{aligned} M_{pmn} &= \nabla \times (r\psi_{pmn}), & M_{imn} &= \nabla \times (r\psi_{imn}). \\ N_{pmn} &= \frac{\nabla \times M_{pmn}}{k}, & N_{imn} &= \frac{\nabla \times M_{imn}}{k}. \end{aligned}$$

que a su vez toman la forma:

$$M_{pmn} = \frac{-m}{\text{sen}\theta} \text{sen}m\phi P_n^m(\cos\theta) Z_n(kr) \hat{e}_\theta - \text{cos}m\phi \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} Z_n(kr) \hat{e}_\phi, \quad \text{Ec. (2.27)}$$

$$M_{imn} = \frac{m}{\text{sen}\theta} \text{cos}m\phi P_n^m(\cos\theta) Z_n(kr) \hat{e}_\theta - \text{sen}m\phi \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} Z_n(kr) \hat{e}_\phi, \quad \text{Ec. (2.28)}$$

$$\begin{aligned} N_{pmn} &= \frac{Z_n(kr)}{kr} \text{cos}m\phi n(n+1) P_n^m(\cos\theta) \hat{e}_r \\ &+ \text{cos}m\phi \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [kr Z_n(kr)] \hat{e}_\theta \\ &- m \text{sen}m\phi \frac{P_n^m(\cos\theta)}{\text{sen}\theta} \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [kr Z_n(kr)] \hat{e}_\phi, \end{aligned} \quad \text{Ec. (2.29)}$$

$$\begin{aligned} N_{imn} &= \frac{Z_n(kr)}{kr} \text{sen}m\phi n(n+1) P_n^m(\cos\theta) \hat{e}_r \\ &+ \text{sen}m\phi \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [kr Z_n(kr)] \hat{e}_\theta \\ &+ m \text{cos}m\phi \frac{P_n^m(\cos\theta)}{\text{sen}\theta} \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [kr Z_n(kr)] \hat{e}_\phi, \end{aligned} \quad \text{Ec. (2.30)}$$

Con estos vectores estamos en condiciones de construir las soluciones para la ecuación del campo eléctrico y así podremos atacar la dispersión de luz de una esfera.

2.6 EXPANSIÓN DE UNA ONDA PLANA EN TÉRMINOS DEL VECTOR ARMÓNICO ESFÉRICO.

La expansión de una onda plana en armónicos del vector esférico es un proceso largo y minucioso, por esta razón únicamente haremos una descripción general para la obtención de los coeficientes necesarios para esta expansión.

El problema que nos concierne es la dispersión de una onda plana polarizada en x, que se escribe en coordenadas esféricas como

$$E_i = E_0 e^{ikr \cos \theta} \hat{e}_x, \quad \text{Ec. (2.31)}$$

donde

$$\hat{e}_x = \text{sen} \theta \cos \phi \hat{e}_r + \cos \theta \cos \phi \hat{e}_\theta - \text{sen} \phi \hat{e}_\phi, \quad \text{Ec. (2.32)}$$

esto, para una esfera arbitraria.

El campo incidente puede tomar la forma

$$E_i = \sum \sum (B_{pmn} M_{pmn} + B_{imn} M_{imn} + A_{pmn} N_{pmn} + A_{imn} N_{imn}). \quad \text{Ec. (2.33)}$$

La ortogonalidad de las componentes del vector esférico, implica que los coeficientes de la expansión toman la siguiente forma (6):

$$B_{pmn} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi E_i \cdot M_{pmn} \text{sen} \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |M_{pmn}|^2 \text{sen} \theta d\theta d\phi},$$

el resto de los coeficientes tienen formas similares.

Debido a la ortogonalidad del seno y coseno la integral del numerador es cero para los coeficientes A_{imn} y B_{pmn} , por lo tanto, también valen cero.

Los otros dos coeficientes valen cero al menos que $m=1$ por las mismas razones.

El campo eléctrico incidente es finito en el origen, por lo tanto no todas las soluciones que obtuvimos para la parte radial funcionan, así que debemos considerar únicamente la adecuada para este caso particular, y es la función $Y_n(kr)$.

Así, la expansión para el campo eléctrico incidente toma la forma

$$E_i = \sum_{n=1}^{\infty} (B_{i\ln} M_{i\ln}^{(1)} + A_{p\ln} N_{p\ln}^{(1)}), \quad \text{Ec. (2.34)}$$

el subíndice (1) en los coeficientes indica que hemos usado la ecuación $Y_n(kr)$ para describir la parte radial del campo.

El siguiente paso es el cálculo de los coeficientes en la expansión (2.34) (6)

$$B_{i\ln} = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)}, \quad \text{Ec. (2.35)}$$

$$A_{p\ln} = -iE_0 i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)}, \quad \text{Ec. (2.36)}$$

teniendo en cuenta los resultados anteriores, la expansión para el campo eléctrico incidente es:

$$E_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (M_{i\ln}^{(1)} - iN_{p\ln}^{(1)}). \quad \text{Ec. (2.37)}$$

2.7 CAMPO INTERIOR Y DISPERSADO.

Necesitamos ahora expandir el campo dentro de la esfera y el campo dispersado, en términos del vector armónico esférico. En la superficie de la esfera debemos considerar la condición de frontera

$$(E_i + E_l - E_s) \times \hat{e}_r = 0. \quad \text{Ec. (2.38)}$$

Esta condición, junto con la ortogonalidad de los armónicos del vector esférico y la forma del campo incidente nos dictan la forma del campo interno. Al igual que el campo incidente, este también debe ser finito en el origen, por lo tanto, la función adecuada para la

parte radial es igual que en el caso anterior $Y_n(k_1 r)$, con la diferencia de que ahora k_1 es el numero de onda en la esfera.

La expansión queda de la siguiente forma

$$E_l = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(C_n M_{i\ln}^{(1)} - id_n N_{p\ln}^{(1)} \right), \quad \text{Ec. (2.39)}$$

Donde. $E_n = \frac{i^n E_0 (2n + 1)}{n(n + 1)}$

Sin entrar en mayores detalles, el campo dispersado a distancias grandes comparadas con el radio de la esfera, debe desvanecerse, por lo tanto, consideramos la función Hankel $H_n^{(1)}(kr)$ ecuación (2.23) para darle una forma adecuada.

La expansión del campo dispersado es en consecuencia

$$E_d = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(ia_n M_{i\ln}^{(3)} - b_n N_{p\ln}^{(3)} \right), \quad \text{Ec. (2.40)}$$

donde el supra índice (3) indica que la dependencia radial es gobernada por $H_n^{(1)}(kr)$.

Las ecuaciones para el campo magnético se obtienen de manera similar y son las siguientes

$$\begin{aligned} H_i &= \frac{-k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (M_{p\ln} + N_{i\ln}), \\ H_l &= \frac{-k_1}{\omega\mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n M_{p\ln} + ic_n N_{i\ln}), \\ H_d &= \frac{k}{\omega\mu} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n N_{i\ln} + a_n M_{p\ln}). \end{aligned} \quad \text{Ec. (2.41)}$$

2.8 COEFICIENTES DE DISPERSIÓN.

Nos encontramos en un momento clave en donde tenemos que ver ejemplos concretos de la dispersión y absorción de luz en una esfera, donde será necesario realizar cálculos numéricos que nos ayuden a entender un poco mejor nuestro problema. Para esto será necesario primeramente obtener las expresiones para los coeficientes de dispersión a_n y b_n .

Para una n dada existen 4 coeficientes desconocidos a_n, b_n, c_n y d_n por consiguiente, necesitamos 4 ecuaciones independientes para obtenerlos, las cuales las podemos obtener de las condiciones de frontera, para los campos E y H dados por las ecuaciones (2.40) y (2.41).

$$\begin{aligned}
 E_{i\theta} + E_{d\theta} &= E_{l\theta}, & E_{i\phi} + E_{d\phi} &= E_{l\phi}. \\
 & & & \text{valuados en } r=a \\
 H_{i\theta} + H_{d\theta} &= H_{l\theta}, & H_{i\phi} + H_{d\phi} &= H_{l\phi}.
 \end{aligned}$$

donde a es el radio de la esfera.

Es demostrable, considerando lo anterior, que podemos llegar al siguiente sistema de ecuaciones(6)

$$\begin{aligned}
 Y_n(mx)c_n + H_n^{(1)}(x)b_n &= Y_n(x), \\
 \mu [mxY_n(mx)]' c_n + \mu_1 [xH_n^{(1)}(x)]' b_n &= \mu_1 [xY_n(x)]', \\
 \mu m [Y_n(mx)] d_n + \mu_1 H_n^{(1)}(x)a_n &= \mu_1 Y_n(x), \\
 [mxY_n(mx)]' d_n + m [xH_n^{(1)}(x)]' a_n &= m [xY_n(x)]',
 \end{aligned}
 \tag{Ec. (2.42)}$$

En estas ecuaciones las comillas indican diferenciación con respecto al argumento, el parámetro de tamaño es x y el índice de refracción es m , los cuales son

$$x = ka = \frac{2\pi Na}{\lambda}, \quad m = \frac{k_1}{k} = \frac{N_1}{N}$$

donde N_1 y N son los índices de refracción del medio y la esfera respectivamente. El sistema de ecuaciones no tiene mayor complicación y puede ser resuelto relativamente fácil para los coeficientes del campo interno de la partícula, obteniéndose

$$c_n = \frac{\mu_1 J_n(x) [xH_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 H_n^{(1)}(x) [xJ_n(x)]'}{\mu_1 J_n(mx) [xH_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 H_n^{(1)}(x) [mxJ_n(mx)]'}$$

Ec. (2.43)

$$d_n = \frac{\mu_1 m J_n(x) [xH_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 m H_n^{(1)}(x) [xJ_n(x)]'}{\mu m^2 J_n(mx) [xH_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 H_n^{(1)}(x) [mxJ_n(mx)]'}$$

mientras que los coeficientes de dispersión resultan

$$a_n = \frac{\mu m^2 J_n(mx) [xJ_n(x)]' - \mu_1 J_n(x) [mxJ_n(mx)]'}{\mu m^2 J_n(mx) [xH_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 H_n^{(1)}(x) [mxJ_n(mx)]'}$$

$$b_n = \frac{\mu_1 J_n(mx) [xJ_n(x)]' - \mu J_n(x) [mxJ_n(mx)]'}{\mu_1 J_n(mx) [xH_n^{(1)}(x)]' - \mu H_n^{(1)}(x) [mxJ_n(mx)]'}$$

Ec. (2.44)

Estos últimos coeficientes se pueden simplificar introduciendo las ecuaciones Riccati-Bessel:

$$\Psi(\rho) = \rho J_n(\rho), \quad \xi_n(\rho) = \rho H_n^{(1)}(\rho).$$

Si consideramos que la permeabilidad del medio y de la esfera es la misma, llegamos a que

(6)

$$a_n = \frac{m\Psi_n(mx)\Psi_n'(x) - \Psi_n(x)\Psi_n'(mx)}{m\Psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\Psi_n'(mx)}$$

Ec. (2.45)

$$b_n = \frac{\Psi_n(mx)\Psi_n'(x) - m\Psi_n(x)\Psi_n'(mx)}{\Psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\Psi_n'(mx)}$$

Nótese que a_n y b_n se acercan al cero conforme m tiende a 1, lo cual se puede interpretar como si no existiera la partícula y por lo tanto no hay dispersión de luz, o que fuera una partícula de las mismas características del medio.

2.9 COEFICIENTES DE EXTINCIÓN EN LA APROXIMACIÓN DIPOLAR Y MODELO DE DRUDE.

Anteriormente vimos que la solución para determinar la absorción y dispersión de luz de partículas nanométricas, le corresponde a la teoría electromagnética, Gustav Mie en 1908 desarrollo la solución formal. Cuando un conjunto de partículas son iluminadas por un haz luminoso, la cantidad de energía absorbida y dispersada depende de su forma, tamaño, material del que están constituidas, el medio en el que se encuentran, entre otras cosas.

La relación entre la suma de velocidad neta de energía electromagnética absorbida y dispersada por las partículas W_{ext} , y la radiación incidente, es una cantidad que tiene dimensiones de área y se designa como la sección transversal de extinción.

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} \quad \text{Ec. (2.46)}$$

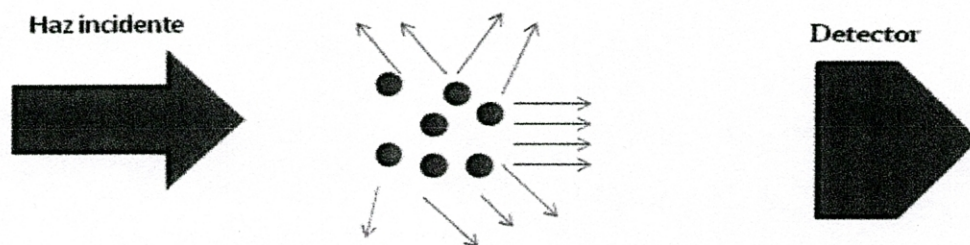


Fig. 2.8 Dispersión de luz por un conjunto de partículas.(5)

La ecuación (2.46) se obtiene considerando el vector de pointing el cual representa la energía por unidad de área y tiempo transportada por los campos de la onda.

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \vec{E} \times \vec{H}^* \}$$

\vec{E} es el campo electrico y \vec{H}^* es el complejo conjugado del campo magnético.

Cuando un haz luminoso incide sobre un conjunto de partículas se genera dispersión, tal como se ve en la figura 2.7, así el vector de pointing toma la siguiente forma

$$\vec{S} = \vec{S}_i + \vec{S}_s + \vec{S}_{in},$$

donde \vec{S}_i es el vector de Poynting asociado al haz incidente, \vec{S}_s es el vector asociado al haz esparcido y \vec{S}_{in} es el vector asociado a la interferencia del haz incidente y esparcido.

La energía en el sistema debe conservarse con lo cual tenemos que:

$$-W_{ab} = W_i + W_s + W_{in},$$

donde W_{ab} es el cambio de energía absorbida por la partícula, W_i , W_s y W_{in} son las integrales de la componente radial del vector de Poynting de la onda incidente, la esparcida y la de interferencia.

Para el caso de una esfera no absorbente podemos escribir:

$$W_i + W_s = -W_{in}.$$

Tomando la potencia del campo esparcido y dividiendola entre el módulo del campo eléctrico incidente, obtenemos la sección eficaz de esparcimiento, y por ende la de extinción.

La sección transversal C_{ext} , depende de los coeficientes de dispersión a_n y b_n de tal forma que (1):

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

Ec. (2.47)

donde $k = \frac{2\pi N}{\lambda}$

Se puede definir una sección transversal de extinción por unidad de área, para una esfera, de la forma que sigue:

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi R^2}.$$

Ec. (2.48)

Algunos investigadores como Mulvaney han señalado que para partículas muy pequeñas, únicamente el primer término dipolar de la ecuación (2.47) es el significativo, en este caso tenemos que el coeficiente toma la forma (1):

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon' + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon''^2}. \quad \text{Ec. (2.49)}$$

La ecuación anterior es de vital importancia para este trabajo, ya que determina la posición del pico de plasmón y la forma del espectro de absorción de un conjunto de nanopartículas.

Esta ecuación tiene un pico cuando $\varepsilon' = -2\varepsilon_m$, y en consecuencia se puede calcular una frecuencia de resonancia utilizando el modelo de Drude, la cual es:

$$\omega_r^2 = \frac{\omega_p^2}{1 + 2\varepsilon_m} - \omega_d^2. \quad \text{Ec. (2.50)}$$

Retomando las ecuaciones del modelo de Drude para la función dieléctrica, tenemos que

$$\varepsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (\text{Parte real})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (\text{Parte compleja})$$

Las partes real e imaginaria de la función dieléctrica para el modelo de Drude también pueden ser escritas como sigue (1), (6).

$$\varepsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_d^2} \quad (\text{Parte real})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \omega_d}{\omega(\omega^2 + \omega_d^2)} \quad (\text{Parte compleja})$$

ω_d es la constante de apantallamiento, la cual es el inverso del tiempo de colisión de los electrones de conducción y para partículas muy pequeñas entre 1 y 2 nanómetros depende inversamente del tamaño de la partícula (1). Este es el modelo de Drude para las propiedades ópticas de un metal en bulto: un gas moviéndose libremente con los iones positivos inmóviles.

CAPÍTULO 3.

RESULTADOS.

En este capítulo se presentan algunos de los resultados más importantes e ilustrativos que se obtuvieron en este trabajo de tesis, en una primera sección se muestra el efecto del tamaño de partículas esféricas de plata, en la determinación del coeficiente de extinción, realizando los cálculos con la aproximación dipolar para partículas muy pequeñas, descrita por Paul Mulvaney. Además analizaremos las propiedades ópticas de mayor interés general, como el índice de refracción, la función dieléctrica y reflectancia.

3.1 CÁLCULO Y ANÁLISIS DEL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN PARA PARTÍCULAS ESFÉRICAS MEDIANTE EL USO DE MÉTODOS COMPUTACIONALES CON LA APROXIMACIÓN DIPOLAR.

Primeramente analizaremos una medición experimental, de la absorbencia de una solución de partículas de plata mediante el método de reducción química de sales (7).

KOH/100 °C

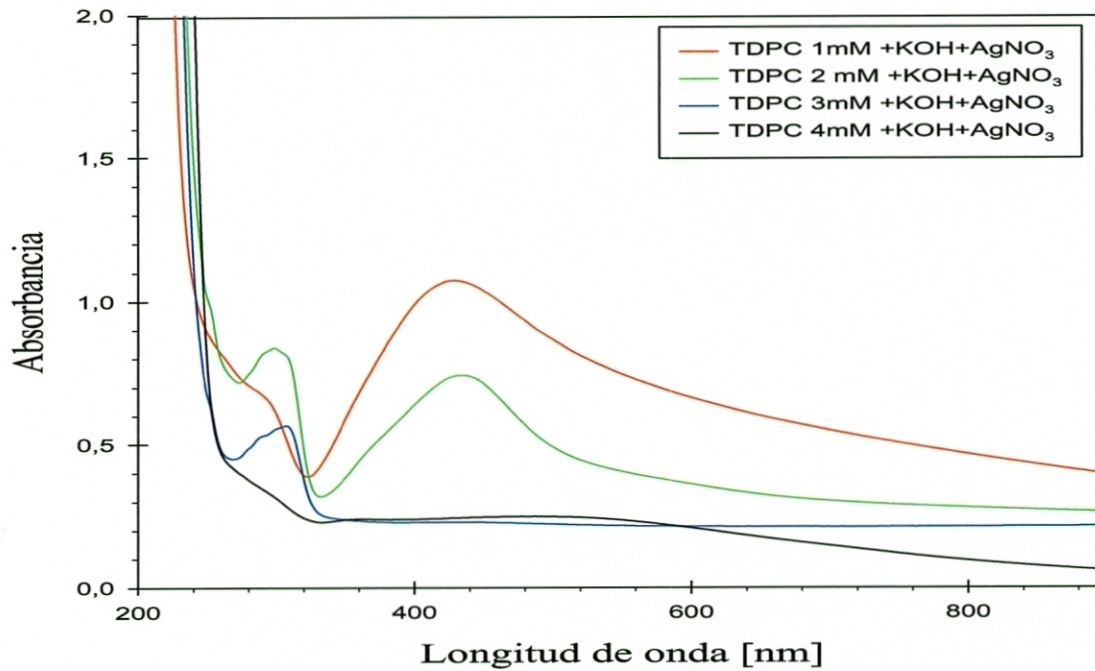


Fig. 3.1 Espectros UV-Vis de la formación de nanopartículas de plata (8).

La solución fue $AgNO_2 + TDPC + KOH \rightarrow Ag^0$, con diferentes concentraciones de TDPC (ácido tiodiopropiónico). Como podemos observar, los espectros mostraron picos bien definidos en la absorbancia, uno alrededor de los 280 nm, asociado a la formación de iones $Ag^+ + Ag^{++}$, y otro alrededor de los 410 nm. Este último pico está asociado a la formación de partículas de plata (Ag^+0).

Si analizamos esta figura podemos concluir que la banda del plasmón se presenta en el rango entre visible y ultravioleta, en nuestro cálculo teórico ocurre algo similar, como veremos enseguida.

La absorbancia de un conjunto de partículas está directamente relacionada con el coeficiente de dispersión que la caracteriza, mediante la expresión:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon''}{(\epsilon' + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon''^2}.$$

Donde se consideran unicamente contribuciones debido a la interacción de electrones de valencia (en el caso de los electrones en un metal, son iguales a los electrones de conduccion desde un punto de vista energetico) consigo mismo de manera debil, y estos a su vez presentan una interacción, con el resto de los electrones de los atomos que componen al material metálico, aun más debil. De tal manera el coeficiente de extincion por unidad de area es:

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi R^2}. \quad \text{Ec.(2.48)}$$

Como se puede apreciar en la figura 3.2, la grafica presenta un valor máximo centrado en un longitud de onda media de aproximadamente 364nm, este pico en el coeficiente es asociado al plasmón de superficie localizado e indica la maxima absorbencia de la particula. Cabe señalar que el plasmón superficial en las partículas se le denomina plasmón superficial localizado para distinguirlo respecto del plasmón superficial en materiales no nanometricos.

Este valor máximo en el coeficiente de extinción aparece cuando $\epsilon' = -2\epsilon_m$, es decir, presentando una dependencia con el medio en que se encuentra inmersa la particula, en nuestro caso consideramos agua. En la siguiente figura consideraremos una partícula esférica de plata en un medio acuoso, con parametros caracteristicos del sistema (1).

Qext vs Longitud de onda

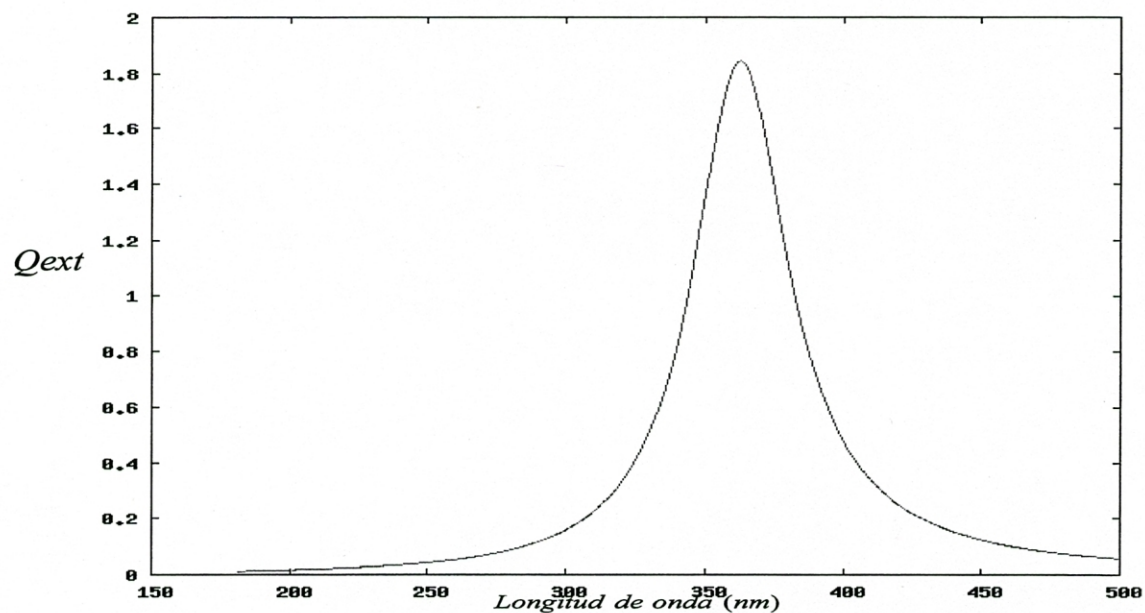


Fig. 3.2 Cálculo de la banda de absorción del plasmón, longitud de onda vs Q_{ext} , para un partícula de 5 nm con parametros, $\omega_d=0.4$ eV, $\omega_p=10$ eV y $\epsilon_m=1.77$.

El pico del plasmón se encuentra alrededor de los 364 nm. Para longitudes mucho mayores a la longitud de onda del plasmón ($\lambda \gg 700$ nm), se obtiene información del medio en que está inmersa la partícula, en este caso agua.

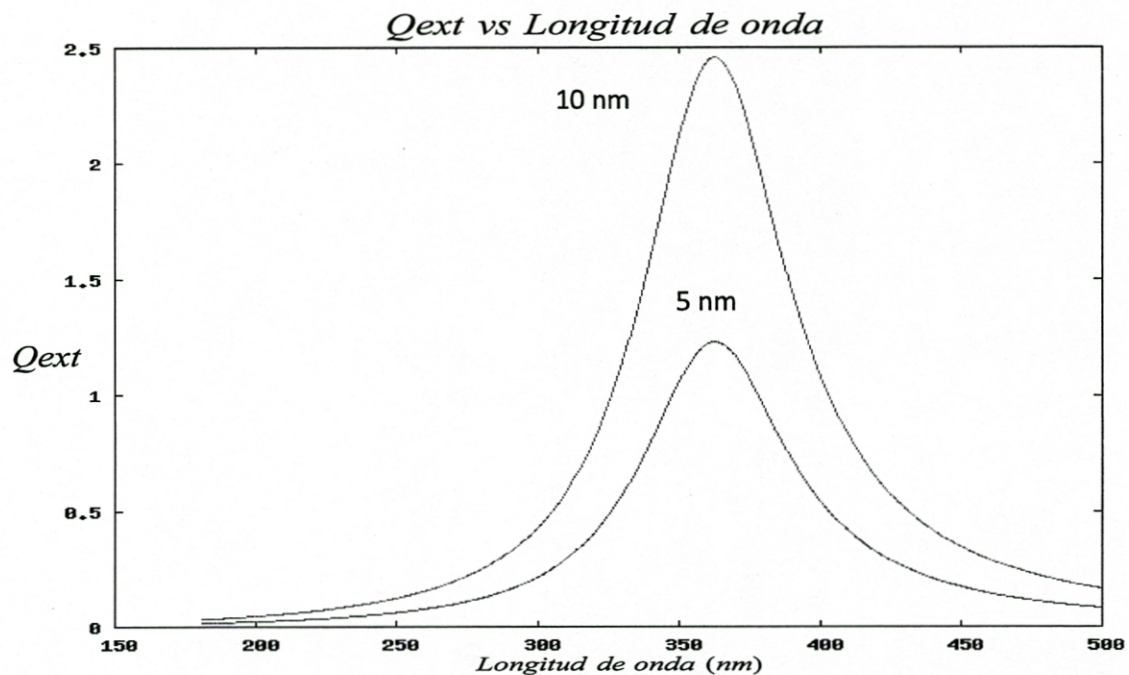


Fig. 3.3 Cálculo de la banda de plasmon, longitud de onda vs Q_{ext} , para partículas de 5 y 10 nm, con parametros, $\omega_d=0.6$ eV, $\omega_p=10$ eV y $\epsilon_m=1.77$.

La longitud de onda del plasmón es independiente del valor del radio de la partícula, el efecto producido se observa en el aumento del valor del coeficiente de extinción, es decir, mientras mas grande es la partícula tiene mayor capacidad de absorción.

La figura 3.3, puede ser comparada con la figura 3.1 de los resultados experimentales:

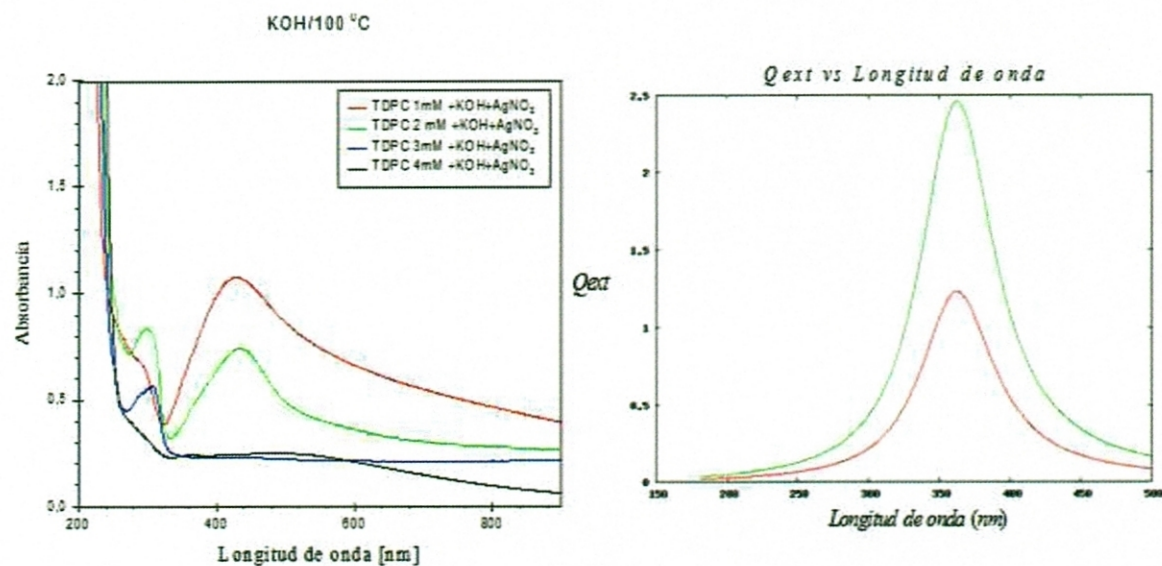


Fig. 3.4 Comparación de la forma teorica de la absorbancia de partoculas esfericas de plata, con el resultado experimental.

En la figura 3.4 podemos observar la forma teórica calculada para la absorbancia. Comparando con el experimento podemos ver que el pico del plasmón se encuentra cercano al calculado y la forma de la curva es parecida, por lo tanto podriamos pensar que en la solución se encuentran partuculas parecidas a esfearas de tamaño nanométrico.

3.2 CÁLCULO Y ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN DIELECTRICA, ÍNDICE DE REFRACCIÓN Y REFLECTANCIA.

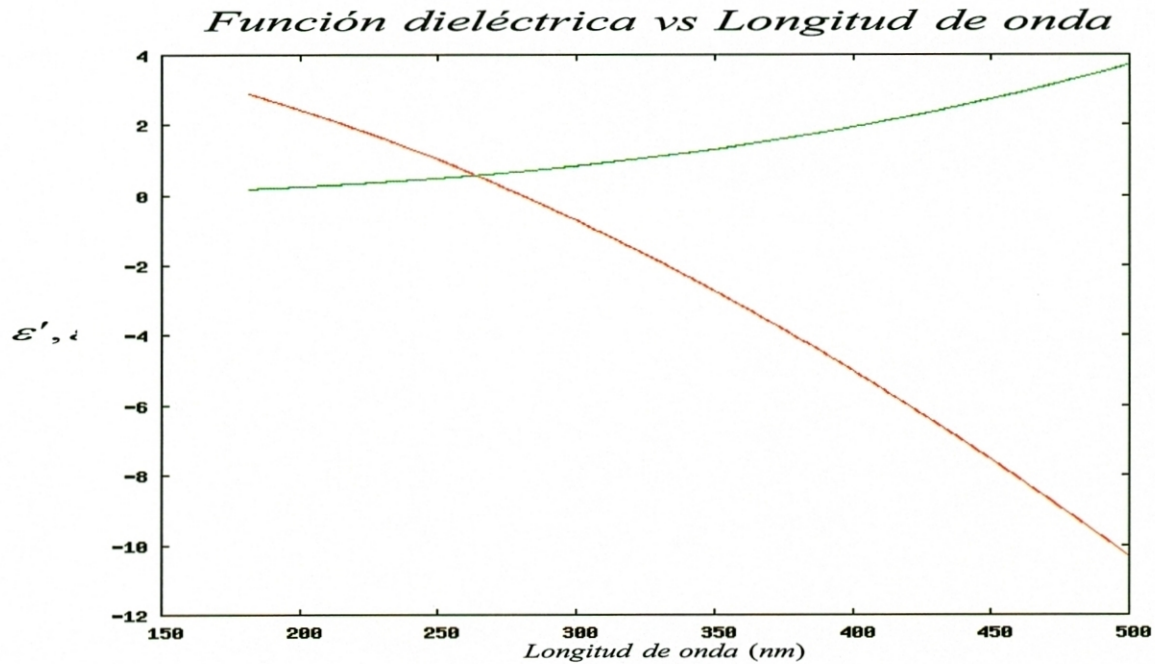


Fig. 3.5 Función dielectrica ϵ' (rojo) y ϵ'' (verde) en función de la longitud de onda con $\omega_d = 0.6$ eV.

Como se puede observar en la figura, ϵ' decrece a mayor longitud de onda, tomando valores positivos y negativos. Por otro lado, ϵ'' crece con la longitud de onda.

Ahora vamos a analizar el índice de refracción calculado con el modelo de Drude, para hacer una análisis más completo de las propiedades ópticas.

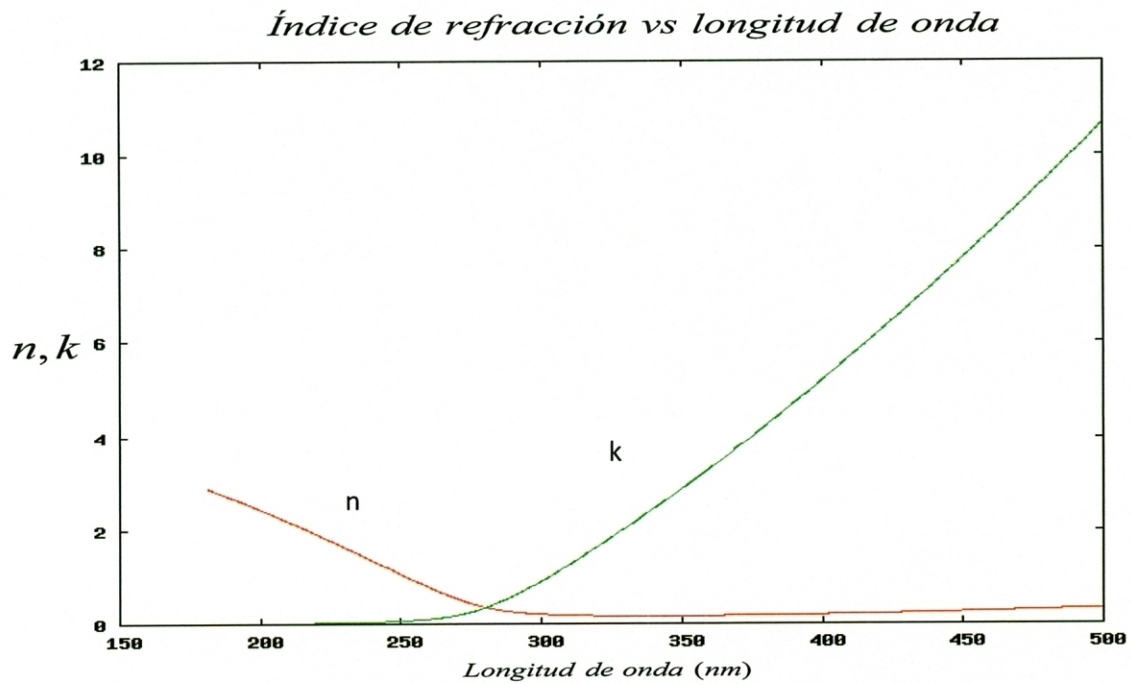


Fig. 3.6 Índice de refracción en función de la longitud de onda, n (rojo) y k (verde), con $\omega_d = 0.6$ eV.

Analizando la figura 3.5, se concluye que para longitudes de onda mayores a la longitud de onda del plasmón (364 nm), las partículas de plata reflejan casi toda la luz, es decir, $n \rightarrow 0$.

El resultado del análisis del índice de refracción n, concuerda con los resultados de la reflectancia que se mostrará enseguida.

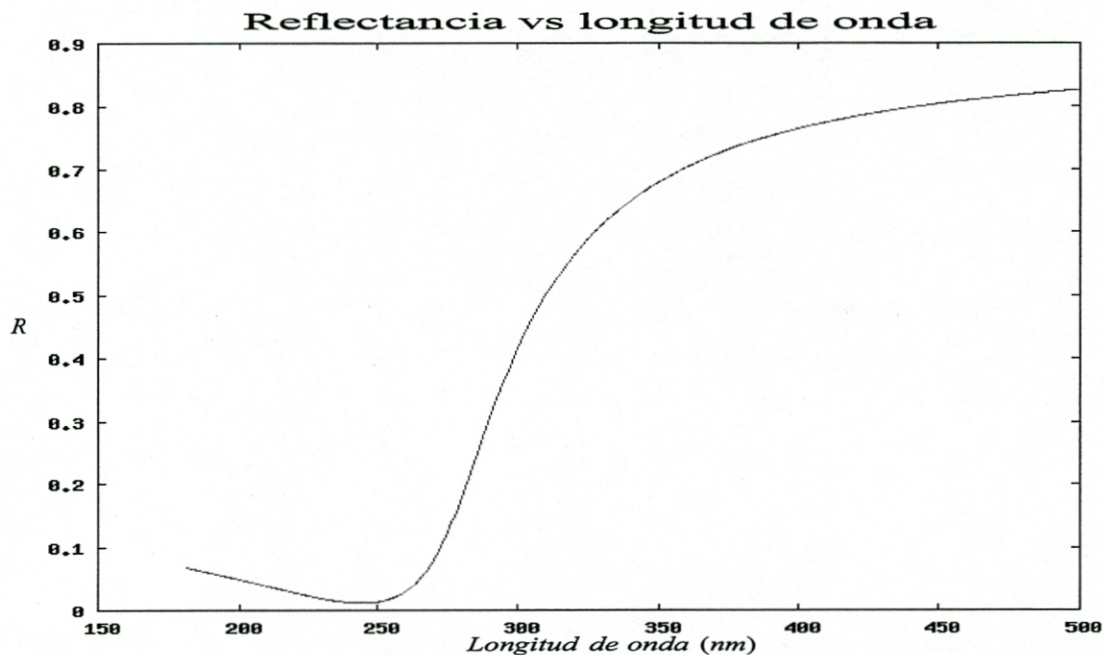


Fig. 3.7 Reflectancia de una partícula de plata en función de la longitud de onda, con $\omega_d = 0.6$ eV.

Como podemos observar en la grafica 3.6, las particulas de plata reflejan casi toda la luz cuando la longitud de onda incidente es mayor a la longitud de onda del plasmón, mientras que para longitudes de onda menores se presenta la región de transimitancia y absorbencia de luz.

3.3 EFECTO DEL PARÁMETRO DE AMORTIGUAMIENTO DEL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN.

Utilizando la aproximacion dipolar ec. (2.51), hemos logrado reproducir los resultados publicados por Paul Mulvaney (1), para diferentes valores de la constante de apantallamiento ω_d , donde el pico del plasmón se encuentra alrededor de los 364 nm.

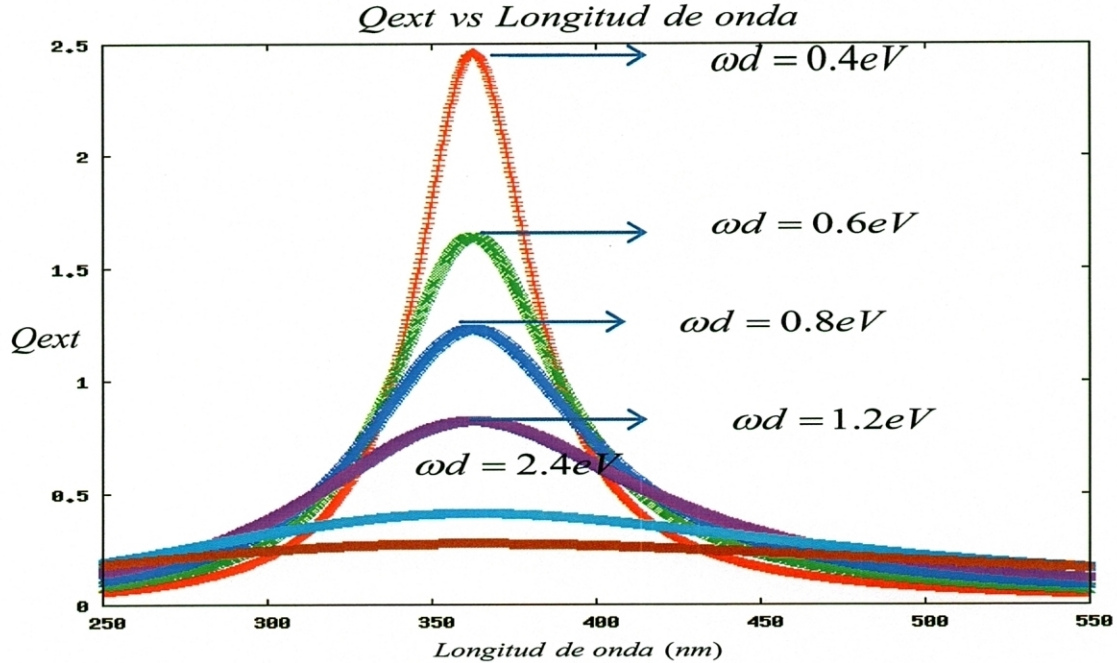


Fig. 3.8 Cálculo de la banda de absorción del plasmón para plata en agua, longitud de onda vs Q_{ext} , con diferentes valores para ω_d , el valor de Q_{ext} disminuye mientras ω_d aumenta.

Los valores tomados para ω_d son .4, .6, .8, 1.2, 2.4, 3.6. Con parámetros $\omega_p = 10 \text{ eV}$, $\varepsilon_m = 1.77$ y $R = 5 \text{ nm}$.

Mulvaney señala que para partículas muy pequeñas del orden de 1-2 nm, los electrones sienten el efecto de la superficie de la partícula y, en consecuencia, ω_d tiene dependencia radial cuyo consecuencia dicta una relación inversa con ω_d , mientras más pequeña es la partícula mayor es el parámetro de amortiguamiento(1).

En consecuencia con lo anterior, la banda del plasmón se ve apantallada para valores más grandes del parámetro de amortiguamiento, como vemos en la figura 3.7.(1)

Analizando la figura 3.7 y 3.3, queda claro que el radio de la partícula no afecta de manera notable la posición del pico del plasmón, únicamente cambia el valor para Q_{ext} .

3.4 EFECTO DEL PARÁMETRO DE AMORTIGUAMIENTO EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS.

Mulvaney señala que las propiedades ópticas se modifican al variar los valores de ω_d , a continuación mostraremos los resultados calculados.

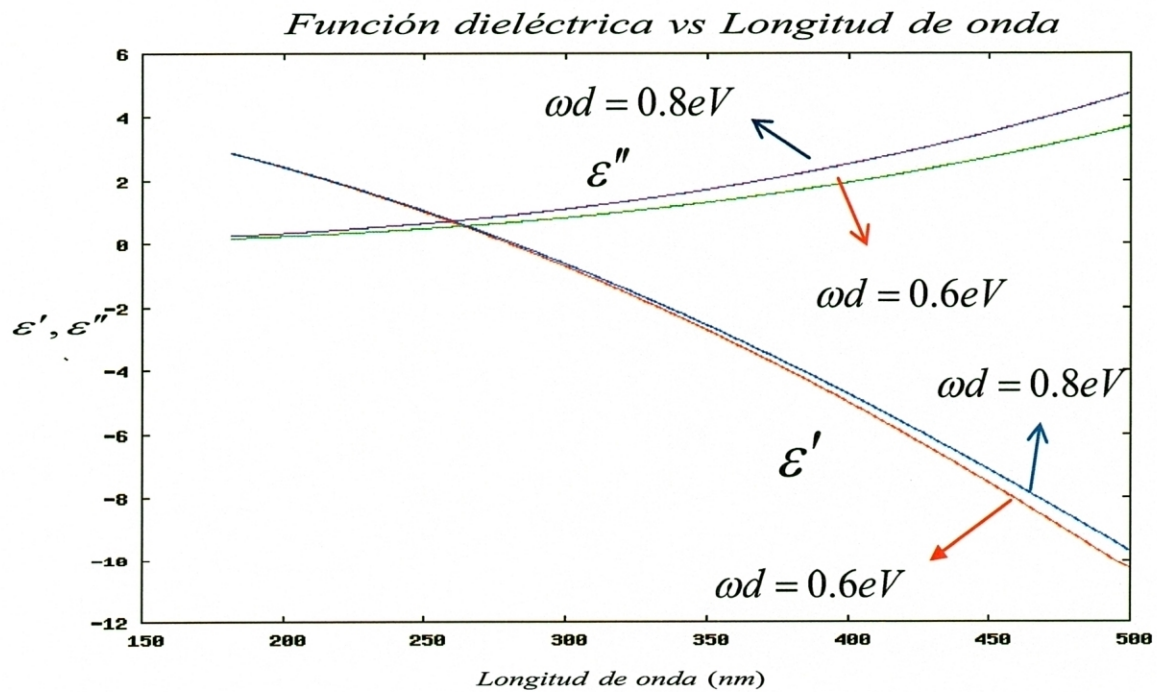


Fig. 3.9 Longitud de onda vs índice de refracción parte real n e imaginaria k , con diferentes valores para ω_d , las gráficas rojo y verde, parte real e imaginaria respectivamente, fueron calculados con $\omega_d = .6eV$, mientras que las gráficas azul y morado, fueron calculados con $\omega_d = .8eV$.

Como podemos observar en la figura 3.8, el valor tanto la parte real e imaginaria del índice de refracción, es mayor, mientras más grande es el valor de ω_d .

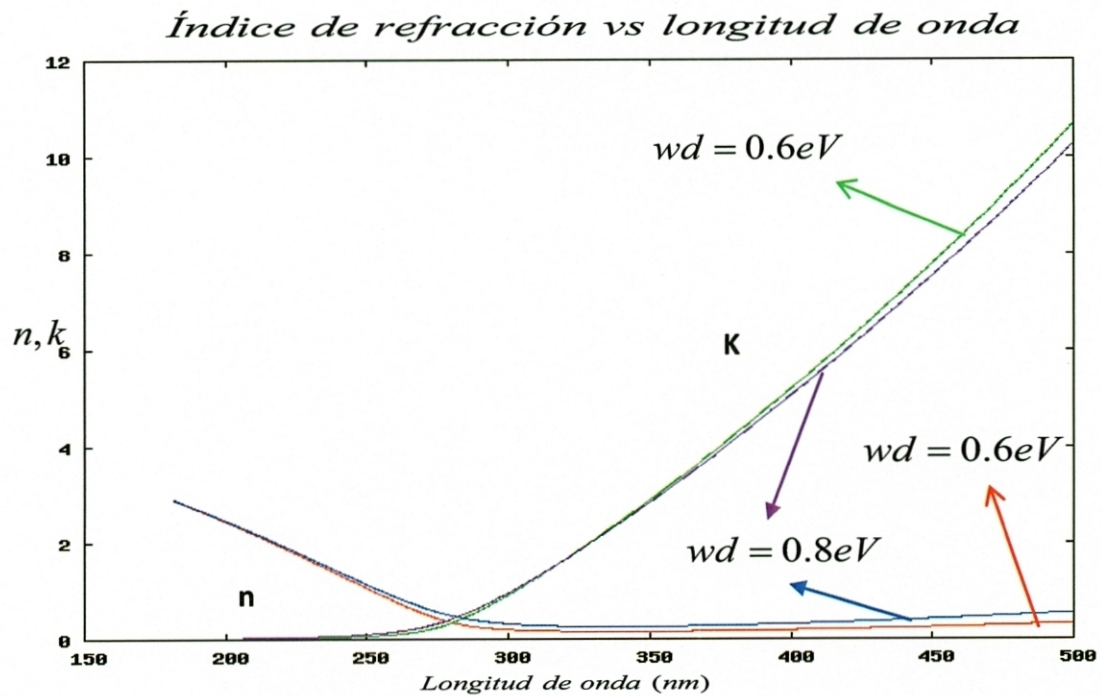


Fig. 3.10 Índice de refracción en función de la longitud de onda, parte real n e imaginaria k , al igual que para la función dieléctrica, el valor del índice de refracción es mayor, para valores más grandes del parámetro de amortiguamiento.

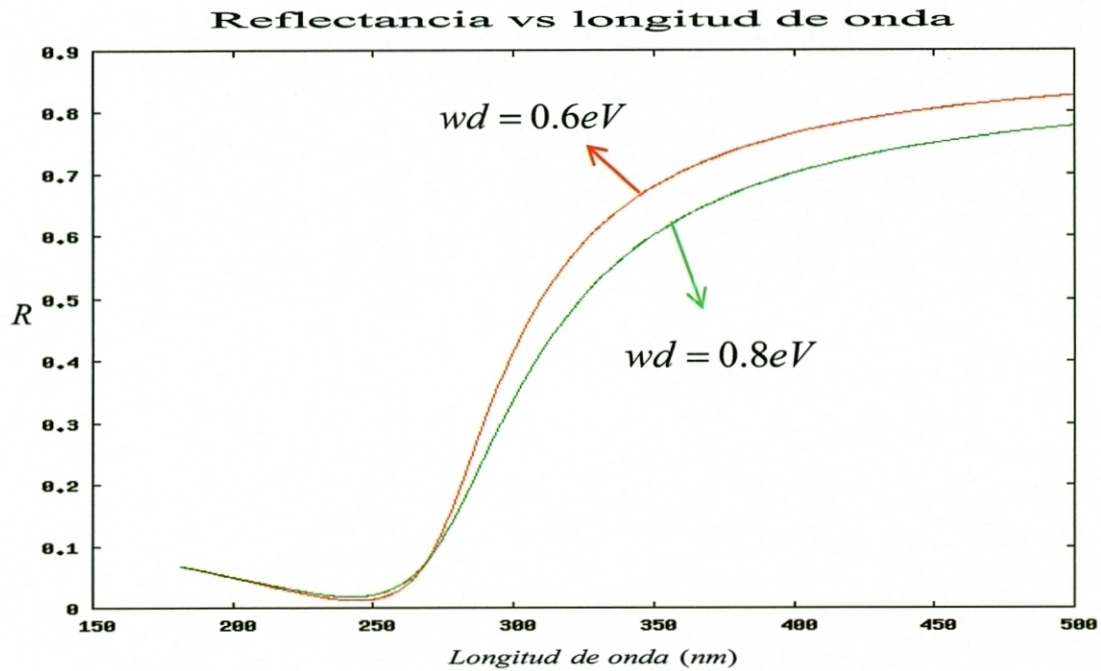


Fig. 3.11 Reflectancia en función de la longitud de onda para un partícula de plata con $\omega_d=0.6$ (rojo) y $\omega_d=0.8$ (verde).

El valor de la reflectancia se comporta de distinta manera a la función dieléctrica y el índice de refracción, ya que su valor disminuye al aumentar el valor de ω_d .

En conclusión, el efecto del tamaño de la partícula únicamente modifica el cálculo del coeficiente de extinción, mientras que el parámetro de amortiguamiento ω_d , modifica todas las propiedades ópticas aquí calculadas, es decir, el tamaño de las partículas cuando son muy pequeñas (1-2 nm) modifica las propiedades dieléctricas que las caracteriza, tal como señala Mulvaney. (1)

CONCLUSIONES.

Los resultados que obtuvimos para la localización de la banda del plasmón, ajustan bastante bien con los resultados experimentales considerados, 462nm contra 364nm, y recordando que los cálculos consideran partículas con simetría esférica, podemos pensar que en la solución se crearon partículas de plata, similares a esferas de tamaño nanométrico.

Las propiedades ópticas calculadas con el modelo de Drude, arrojaron información sobre la transmitancia y reflectancia de la plata, además observamos que las propiedades dieléctricas se ven afectadas cuando las partículas son muy pequeñas. (1)

Dentro de las reflexiones más importantes que podemos hacer, para mejorar este trabajo, es incluir el efecto del tamaño de las partículas en el cálculo de la función dieléctrica, para obtener resultados más apegados a la realidad (5), ya que con esto se obtendrá el desplazamiento del pico del plasmón debido al tamaño de las partículas. Además podemos considerar más términos de la serie para el coeficiente de extinción, y así poder caracterizar partículas cada vez más grandes, una buena opción sería utilizar el término cuadripolar además del dipolar. También se debe tomar en cuenta el medio en el que se encuentran las partículas de una manera más general que como se hizo en esta tesis.

Para los conocedores de física en general, se hace obvio que se debe introducir un tratado con los principios de la mecánica cuántica, en nuestro caso hemos considerado un método clásico en un sistema cuántico, más sin embargo, podemos ver que se han calculado resultados apegados a la realidad (1), (5).

Las perspectivas a futuro lucen muy alentadoras, ya que sin considerar los casos más generales para la caracterización de partículas esféricas de plata, llegamos a conclusiones bastante buenas para nuestro trabajo.

Con este trabajo se ha hecho una revisión de los principios que sostienen la caracterización de nanopartículas esféricas, mediante modelos clásicos funcionales, por esto el objetivo de esta tesis ha cumplido las expectativas, y sostiene además posibles trabajos a futuro.

APÉNDICE (A).

OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE ONDA.

Si consideramos un medio homogéneo, isotrópico y libre de corrientes, las ecuaciones de maxwell son las siguientes.

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (\text{I})$$

$$\nabla \times \vec{B} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (\text{II})$$

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

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (\text{IV})$$

ε es la constante dieléctrica.

μ es la permeabilidad magnética.

La ecuación (III) es la que asegura que el material se encuentre libre de corrientes.

De aquí con estas ecuaciones definidas podemos construir la ecuación de onda de la siguiente manera:

1.-Aplicamos el operador rotacional en la ecuación (I)

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla \times \left(-\mu \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right),$$

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \vec{B}.$$

2.-hacemos uso de la siguiente identidad $\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$ para obtener:

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \vec{B} + \nabla(\nabla \cdot \vec{E}).$$

3.-haciendo uso de la ecuación (2) para el rotacional del campo magnético y la ecuación (3) de la divergencia del campo eléctrico tenemos:

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}.$$

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{V})$$

Esta la denominaremos como ecuación (V) y es la ecuación de onda circundante en el espacio y dependiente del tiempo.

Ahora vamos a considerar un caso particular en donde nuestra ecuación para el campo eléctrico toma la siguiente forma:

$$\vec{E} = U(\vec{r})e^{-i\omega t}.$$

Ahora sustituimos en la ecuación de onda (V) y desarrollando obtenemos:

$$\nabla^2 \vec{U}e^{-i\omega t} - \mu \epsilon (-i\omega)^2 \vec{U}e^{-i\omega t} = 0,$$

$$(\nabla^2 \vec{U} + \omega^2 \mu \epsilon \vec{U})e^{-i\omega t} = 0.$$

Quitando el término exponencial y definiendo $k^2 = \omega^2 \mu \epsilon$ finalmente tenemos que:

$$\nabla^2 \vec{U} + k^2 \vec{U} = 0. \quad (\text{VI})$$

La solución de esta ecuación describirá el campo electromagnético como función del espacio.

Esto se cumple en general para ondas electromagnéticas, es por esto que la solución propuesta para la parte temporal tomó esa forma. Cabe señalar que el término k^2 se le conoce como la relación de dispersión.

Las soluciones de esta ecuación dependen de la geometría del espacio circundante, por ejemplo en el vacío la solución es:

$$\vec{U} = e^{ik_0^2 z}.$$

Ya que en el vacío la onda no está encerrada por alguna pared y puede circular libremente, esta es una función muy bien comportada y es ideal para este caso, pero si hablamos que la onda se encuentra en una esfera, cilindro, entre otras geometrías, tendríamos que buscar soluciones más apropiadas para el caso.

APÉNDICE (B).

LEY DE BEER-LAMBERT.

Esta ley es una relación empírica es decir, experimental, que relaciona la absorción de luz con las propiedades del material con el que interacciona.

Los resultados obtenidos de pueden expresar de diversas formas:

$$A = \alpha lc,$$

A, es la absorbencia de la sustancia

α , es el coeficiente de absorción o la absorbancia molar de la sustancia

l, es la distancia que la luz atraviesa por el cuerpo

también

$$A = -\log \frac{I_1}{I_0},$$

I_1 = intensidad de luz dispersada (la que ha atravesado el material)

I_0 = intensidad de luz incidente

$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$, donde k es el coeficiente de extinción y λ la longitud de onda de la luz.

Esta ley deja de funcionar cuando la concentración de una sustancia es muy grande, y en especial si dispersa demasiado la luz.

Fue descubierta de manera independiente por Pierre Bouguer en 1729, Johann Heinrich Lambert en 1760 y August Beer en 1852.

También se conoce como la ley de Beer-Lambert-Bouguer, en honor a estos científicos.

APÉNDICE (C).

COMPARACIÓN DE LA REFLECTANCIA EXPERIMENTAL DE LA PLATA CON EL MODELO DE DRUDE.

La reflectancia obtenida en esta tesis, usando el modelo de Drude para el índice de refracción es la siguiente:

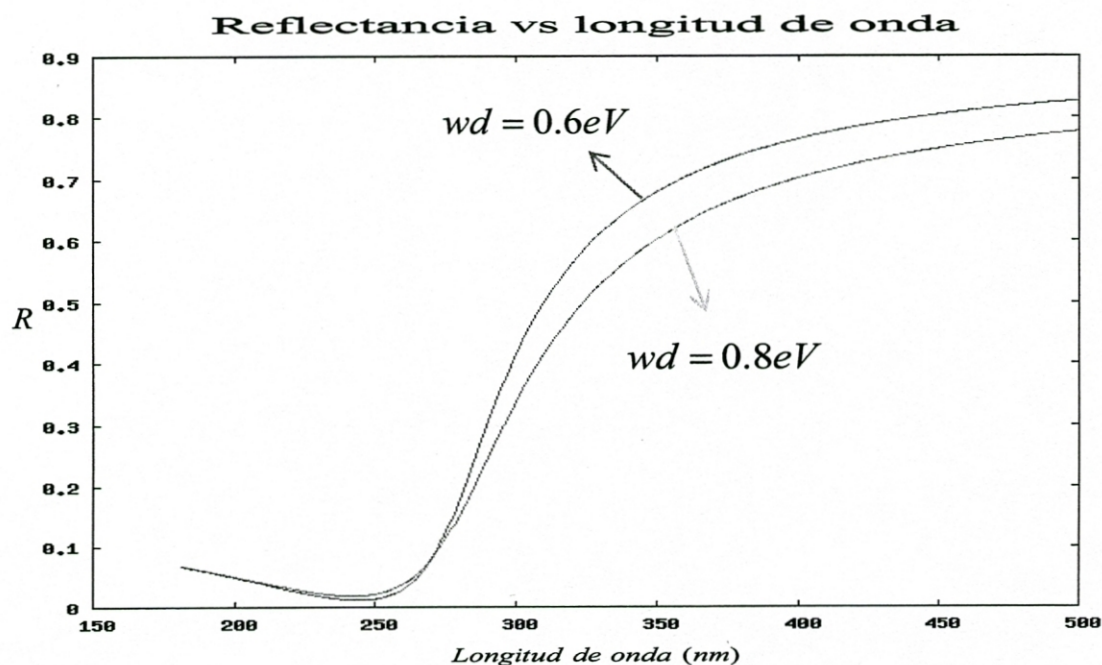


Fig. 3.10 Reflectancia calculada usando el modelo de Drude con diferentes valores del parámetro de amortiguamiento.

Como ya vimos la reflectancia calculada nos arroja información sobre el rango de longitudes de onda en el cual el material es prácticamente transparente y el rango en el cual es muy reflectivo, utilizando para esto el modelo de Drude.

En realidad el modelo de Drude no es suficiente para describir de manera adecuada las propiedades ópticas de la plata, y es necesario un modelo modificado.

Si comparamos con la reflectancia experimental de la plata, veremos que esta desplazada hacia la derecha en comparación con los resultados que obtuvimos

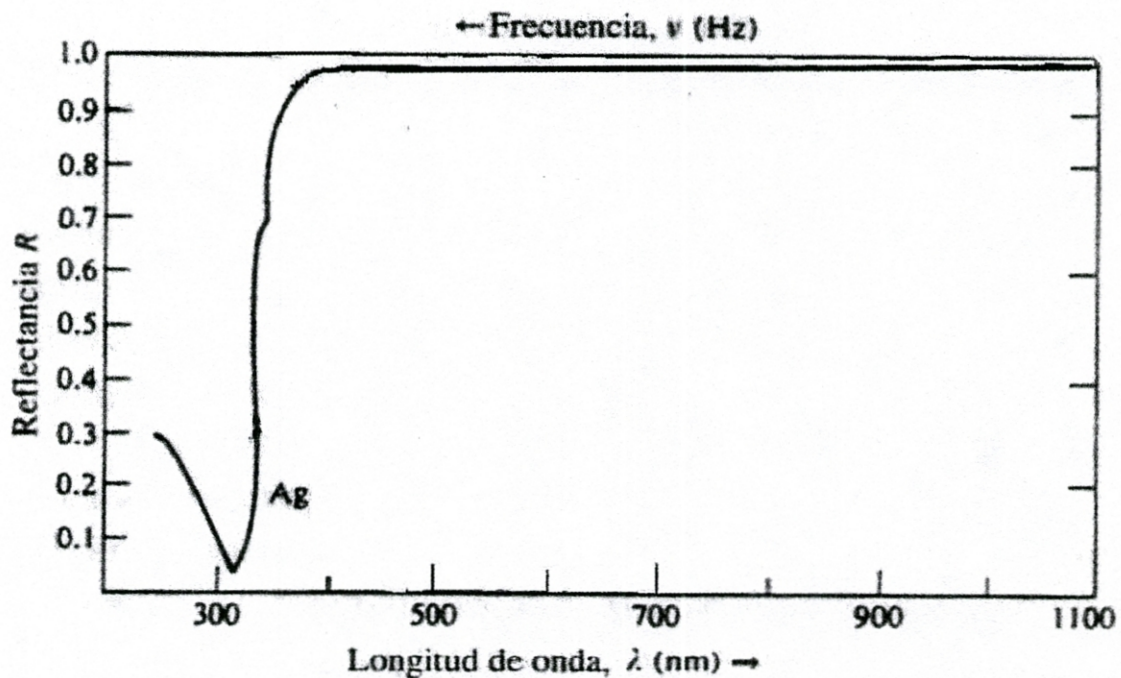


Fig. C1 Reflectancia experimental para la plata

Si comparamos la reflectancia en la figura 3.10 con la reflectancia experimental, podemos ver que la experimental esta desplazada hacia la derecha.

Una manera de corregir esto, es modificando la frecuencia de plasmón obtenida por el modelo de Drude o de Lorentz para la plata, en este caso modificaremos la frecuencia del plasmón utilizada multiplicándola por un factor de .75, para obtener la nueva frecuencia.

Reflectancia vs longitud de onda

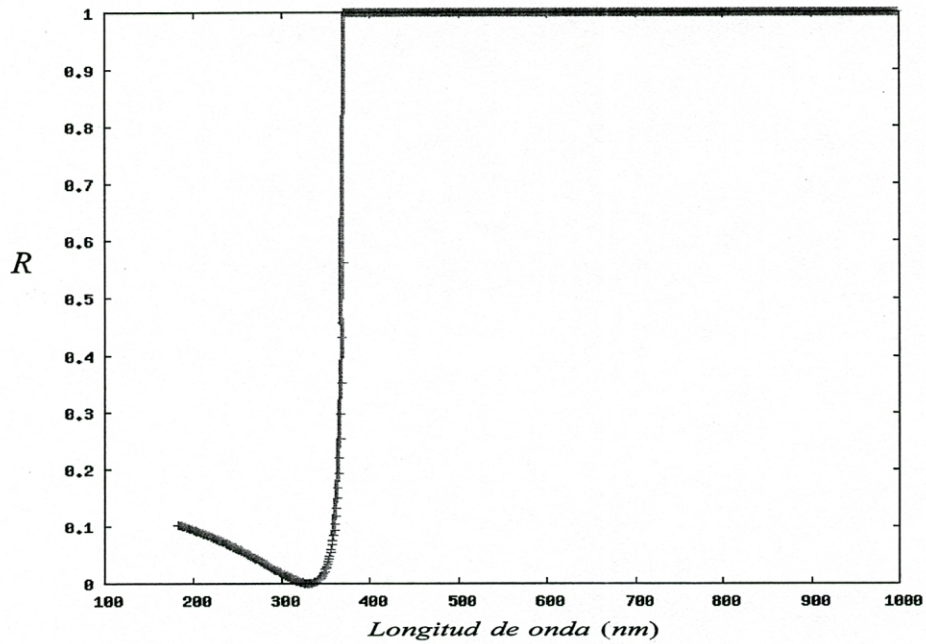


Fig. C2 Reflectancia calculada con un frecuencia de plasmón de 7.5 eV (10 eV para la plata).

En la figura C2 el parámetro de amortiguamiento se tomo igual a cero ($\omega_d = 0$). Así se puede observar que este reflectancia ajusta de mejor manera con los resultados experimentales. En conclusión necesitamos otro modelo para analizar el comportamiento óptico de la plata.

APÉNDICE (D).

PROGRAMA PARA EL CÁLCULO DE LA SECCIÓN EFICAZ DE EXTINCIÓN PARA ESFERAS EN LA APROXIMACIÓN DIPOLAR.

Para los cálculos hechos en esta tesis de Q_{ext} , se realizó un programa en lenguaje fortran considerando la aproximación dipolar señalada por Mulvaney (1).

program Calculo de la sección eficaz de extinción para esferas en la aproximación dipolar.

```
integer nmax,u
parameter(nmax=1000,u=20)
real x(nmax),y(nmax),z(nmax)
implicit complex*16 (c)
implicit double precision (r)
implicit integer*4 (i)
implicit character*20 (a)

rpi = 4.0d0*atan(1.0d0)           ! el valor de pi
rh = 6.6260689633d-34           !constante de Planck (J.s)
rc = 3.0d8                       !velocidad de la luz (m/s)
re = 1.60217653d-19             !carga del electrón (Coulombs)
vf=1.39d6
B=1

!Definimos los parámetros del calculo
```

```

rlambdai = 181.0d-9
rlambdaf = 500.0d-9

                                ! el radio R (m)
rem = 1.77                       ! el valor de  $\epsilon m$ 
reinf = 5.0                       ! el valor de  $\epsilon \alpha$ 
romegad = .4                       !la frecuencia de frenado  $\omega d$  (eV)
romegad = romegad * (re/rh)        !que convertimos a  $s^{-1}$ 
romegap = 10                       !la frecuencia de plasma (eV)
romegap = romegap * (re/rh)       !que convertimos a  $s^{-1}$ 

rlon=1d-9                          !Longitud del camino óptico (m)
rcag=10                             !concentración de partículas/ $m^3$ 

10  print *, 'Dame el radio en metros, o para terminar'
    read(*,*)rr
    if(rr .eq. 0.0) goto 100

    write (*,*) "radio=",rr
    print *, 'Dame el nombre para el archivo de
qext(entre comillas), 0 para terminar'
    read(*,*)arch

open(unit=11,file=arch,access='sequential',status='unknown')

do i = 1,1000
rdeltalambda = (rlambdaf-rlambdai)/1000
rlambda = rlambdai + i * rdeltalambda

```

```

    romeqa = rc/rlambda
    re1=reinf-(romegap**2)/(romeqa**2+romegad**2)

re2=(romegad*romegap**2)/((romeqa**2+romegad**2)*romeqa)
    re21 = re2/((re1+2.0d0*rem)**2+re2**2)

rcext=((24.0d0*rpi**2*rr**3*rem**(3/2))/rlambda)*re21
    rqext = rcext / (rpi * rr**2)
bsor=rcext*rcag*rlon/(2.303)
write(11,31) rlambda*1.0d9,rqext

    rm1=(re1*re1+re2*re2)**0.5
    rn=((rm1+re1)/2.0d0)**0.5
    rk=((rm1-re1)/2.0d0)**0.5
    rnn1=(rn-1.0d0)*(rn-1.0d0)+rk*rk
    rnn2=(rn+1.0d0)*(rn+1.0d0)+rk*rk
    rref=rnn1/rnn2
    rn((((re1**2+re2**2)**.5)+re1)/2)
    rk((((re1**2+re2**2)**.5)-re1)/2)
end do
close( 11 )
CLOSE (U)

31  format(1x, f7.3, 2x, f15.10)

go to 10

100 end program

```

BIBLIOGRAFÍA.

1. **Mulvaney, Paul.** *Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal.* 1996.
2. **Carlo Briones Llorente, elena Casero Junquera, José Martín Gago, Pedro Amelio Serena Domingo.** *NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA. Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro.* Madrid, España : FECYT (fundación española para la ciencia y la tecnología.), 2009.
3. **Atwater, Harry A.** *PLASMONICA.* Barcelona, España : Prensa Científica, S.A muntaner, 339 pral. 1.a 080021, 2007.
4. **Malacara, Daniel.** *Óptica tradicional y moderna.* . México D.F: FONDO DE CULTURA ECONOMICA, 1997.
5. **Fox, Mark.** *Optical Properties of Solids.* New York : OXFORD University Press Incorporation inc., 2006.
6. **Grijalva, Angel slistan.** *Determinación de los mecanismos de Formación de Nanopartículas de Plata Sintetizadas en Etilén Glicol Utilizando Caracterización Teórica y Experimental de la Banda del Plasmón.* Hermosillo, Sonora : s.n., 2005.
7. **Craig F. Bohren, donald R. Huffman.** *Absorption and Scattering of Light by Small Particles.* A Wiley-Interscience Publication : s.n., 1983.
8. **Molina, Ramón Antonion Silva.** *SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MÉTÁLICAS DE PLATA POR EL MÉTODO DE REDUCCIÓN DE SALES Y SU CARACTERIZACIÓN.* Hermosillo, Sonora : s.n., 2008.
9. **Hauser, Walter.** *Introducción a los principios de mecánica.* s.l. : s.l.: UNION TIPOGRAFICA EDITORIAL HISPANO AMERICANA.
10. **Rodriguez, Luis Patricio Ramirez.** *Esparcimiento resonante de luz debido a una esfera detrás de una superficie.* Hermosillo, Sonora : s.n., 2010.