

***Desarrollo de técnicas de espectroscopía de scattering
óptico y de resonancia plasmónica para la determinación
de tamaño de micro y nanopartículas***

Tesis de Doctorado

Fabián Alfredo Videla

Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la
Universidad Nacional de La Plata
como requisito para la obtención del grado académico de

DOCTOR EN INGENIERÍA

Dirección de tesis :

Director: Dr. Daniel Carlos Schinca
Co-Director: Dra. Lucía Beatriz Scaffardi

Jurados de Tesis:

Dr. Marcelo Lester
Dr. Guillermo Santiago

Fecha de la defensa oral y pública: Diciembre 27 de 2011

RESUMEN

Esta tesis trata fundamentalmente sobre el desarrollo de técnicas ópticas útiles en la determinación del tamaño de partículas tanto dieléctricas en el rango micrométrico como metálicas en el rango nanométrico. Dichas técnicas están basadas en el análisis espectroscópico de la radiación interactuante con el material particulado. Para el caso de partículas dieléctricas se implementó la llamada espectroscopía de retrodispersión, mientras que para partículas metálicas se recurre a la espectroscopía de resonancia de plasmones.

Las propiedades de las nanopartículas se diferencian notablemente de su comportamiento como material volumétrico (bulk). La Ingeniería y la Física Aplicada están trabajando actualmente en forma interdisciplinaria para el estudio y desarrollo de materiales nanoestructurados con propiedades novedosas que puedan ser diseñados y funcionalizados para aplicaciones específicas.

Se han obtenido resultados empleando la transformada de Fourier para la determinación de tamaño de partículas dieléctricas en suspensiones mono y multimodales resultando un método relativamente sencillo. El rango de tamaños de partículas abarcado ha sido desde el micrómetro hasta 60 micrómetros dependiendo la región del espectro electromagnético utilizada.

Se discuten los principales mecanismos involucrados en la fabricación y fragmentación de partículas metálicas de oro utilizando pulsos láser ultracortos, algunos de ellos son: modificación del espectro irradiado debido a efectos no lineales en el medio donde se sumerge la muestra (parámetro de Keldish). y formación del espectro supercontinuo debido a efectos no lineales.

Como métodos para funcionalización se presentan resultados empleando fluencia controlada. Se examinan los efectos del supercontinuo en el proceso de fragmentación aplicando fluencias bajas. El supercontinuo fue generado externamente en un cristal de zafiro y en agua. El cambio más grande fue obtenido para 0.855 J/cm^2 de fluencia aplicadas al agua, pues el pico del plasmón pasó a estar en 521 nm. respecto del pico de la solución inicial ubicado en 531 nm.

También se han diseñado procedimientos para la funcionalización de partículas metálicas núcleo cubierta utilizando distintas fluencias. Se analiza la extinción óptica de

las suspensiones coloidales de Nps de Ag generadas usando un amplio rango de fluencias (60 J/cm^2 , 160 J/cm^2 , 800 J/cm^2 y 1000 J/cm^2) para caracterizar el tamaño del núcleo y espesores de la cubierta, observándose como resultado cambios en la posición del pico de extinción del plasmón de acuerdo a los distintos espesores de la cubierta. En estos casos para obtener la extinción se han utilizado expresiones de la aproximación electrostática para partículas

Por último se han analizado reflectancias de films delgados. Se propone un nuevo método híbrido para medida de espesores en multicapas basado en las propiedades ópticas de la resonancia de plasmones superficiales y del modo acoplado de guía de onda óptica. Por medio de la simulación de la reflectancia para sistemas multicapa constituidos por plata y óxido de plata se han obtenido parámetros característicos que dependen sensiblemente de los espesores y en consecuencia hacen posible la medida.

ABSTRACT

This work treat with the developement of optical technics suitable for sizing of dielectric and metallic particles in the micrometric and nanometric range respectively. Such technics are based on the spectroscopic analysis of the interacting radiation with the particulate material. In the case of dielectric particles it was applied the backscattering spectroscopy, in turn in the case of metallic particles spectroscopy plasmon resonance (SPR) was applied.

The properties of nanoparticles have a behaviour notably different when is compared against the bulk state. Engineering and Applied Physics are working together in interdisciplinary form with the aim of studying and developing new nanostructured materials with properties that can be designed and functionalized for specific applications.

It was obtained results by employing the Fourier transform applied to the sizing of dielectric particles in aqueous suspension monomodal as well as multimodal resulting in a relative simple method. The range of particles used were from 1 nm up to 60 nm in radius depending on the region of electromagnetic spectra used for irradiate the sample.

It was discussed the main mechanism involved in the fabrication fragmentation of gold metallic nanoparticles by using ultrashort laser pulses. Some of them are: Spectra modifying due to non linear effects in the medium that surround the sample (taken into

account by mean of the Keldish parameter) This modification is manifested by the formation of supercontinuum spectrum supercontinuum .

In addition are shown results of applying the functionalization method by using controlled fluence, also supercontinuum effects are examined in the fragmentation process employing low fluences Supercontinuum was generated both, externally with a sapphire crystal and in water .The larger change was observed for a fluence of value $0.855\text{J}/\text{cm}^2$ applied in water because the extinction plasmon peak changed to 521 nm from 531nm the position of the peak in the initial solution

In order to achieve the functionalization of core shell metal particles using different fluences procedures have also been designed. We analyze the optical extinction of Ag Nps. colloidal suspensions generated using a wide range of fluences ($60\text{ J}/\text{cm}^2$, $160\text{ J}/\text{cm}^2$, $800\text{ J}/\text{cm}^2$ and $1000\text{J}/\text{cm}^2$) to characterize the core, size and thickness cover, observing as a result changes in the position of the plasmon peak of extinction according to the different thickness of the cover.

At last we have analyzed the reflectance of thin films. It is proposed as a new hybrid method for measurement of thickness in multilayers based on the optical properties of the surface plasmon resonance.(SPR) and optical waveguide mode coupling (OWMC) . Through reflectance simulation for multilayers of Ag and Ag_2O it was obtained some characteristic parameters strongly dependant of thickness allowing made measurements.

INTRODUCCION GENERAL.

En la *Ingeniería de Nuevos Materiales*, la utilización de nanopartículas metálicas y semiconductoras de tamaños de pocos nanómetros juegan un papel primordial en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, circuitos ópticos integrados, almacenamiento de información, comunicaciones, micro y nanosensores de aplicación actual. Como ejemplo citamos la tesis de Luke A. Sweatlock “Plasmonics: Numerical Methods and Device Applications”.

También en *Biotecnología* se han desarrollado métodos para el estudio de la propagación de la luz en medios turbios considerando métodos experimentales podemos mencionar a Valeri Tuchin “Handbook of Optical Sensing of Glucose in Biological Fluids and Tissues”, I. Bigio “Predictions and measurements of scattering and absorption over broad wavelength ranges in tissue phantoms”, por otra parte en cuanto a métodos de cálculo aplicados a propagación de la luz en medios turbios podemos citar el trabajo de Lihong Wang y Steven L. Jacques “Monte Carlo Modeling of light transport in multilayered” Tissues in standard C) y finalmente una obra de *interés general* con una importante cantidad de temas como: Scattering Raman superficial mejorado (surface enhanced Scattering Raman), microscopía de efecto túnel utilizando exploración con fotones (photon scanning tunneling microscopy), nanosphere lithography, litografía con nanoesferas espectroscopia de quantum dots individuales (spectroscopy of single quantum dots), pinzas opticas en “Principles Of Nano-Optics” de Lukas Novotny y Bert Hecht.

Las propiedades de las nanopartículas componentes se diferencian notablemente de su comportamiento como material volumétrico (bulk). La Ingeniería y la Física Aplicada están trabajando actualmente en forma interdisciplinaria para el estudio y desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados con propiedades novedosas que puedan ser diseñados y funcionalizados para aplicaciones específicas.

Esta tesis trata fundamentalmente sobre el desarrollo de técnicas ópticas útiles en la determinación de tamaño de partículas tanto dieléctricas en el rango micrométrico como metálicas en el rango nanométrico. Dichas técnicas están basadas en el análisis espectroscópico de la radiación interactuante con el material particulado. Para el caso de partículas dieléctricas se implementó la llamada espectroscopía de retrodispersión,

mientras que para partículas metálicas se recurre a la espectroscopía de resonancia de plasmones.

El análisis espectroscópico tiene antecedentes en el estudio de tamaño de partículas como las técnicas de scattering angular con sus variantes para ángulos fijos (Dynamic Light Scattering) y exploración angular (algunos basados en luz monocromática pueden encontrarse en “Laser Light Scattering ” por Benjamin Chu). En la obra de G. Gouesbet y G. Gréhan “Optical Particle Sizing” se presenta una gran colección de métodos.

El marco teórico para interpretar los resultados obtenidos en ambos casos está basado en la teoría de dispersión de ondas electromagnéticas (scattering, absorción, extinción). Para partículas metálicas (que presentan absorción) debe utilizarse la expresión compleja de la función dieléctrica, mientras que para partículas dieléctricas (no absorbentes) solo debe tomarse la parte real de aquella.

En base a este marco se desarrollaron procedimientos de análisis y tratamiento de datos experimentales que condujeron a la determinación de tamaño de partículas dieléctricas entre 0.5 y 30 μm de radio y metálicas de estructuras simples, o de núcleo cubierta entre unas pocas y varias decenas de nanómetros así como procedimientos de calibración. Antecedentes con un amplio desarrollo de la teoría e implementación de algoritmos pueden encontrarse en el libro de Bohren y Huffman “Light scattering by small particles”. El desarrollo de una interfaz para usuario a sido realizada por ejemplo por Phillip Laven (Mieplot).

La técnica de *ablación láser pulsada en líquidos* ha probado ser una técnica especialmente eficaz para efectuar el proceso de dos etapas de *generación y fragmentación* (Two-step femtosecond laser ablation-based method for the synthesis of stable and ultra-pure gold nanoparticles in water S.Besner, V. Kabashin), dando lugar en todos los casos a Nps de geometría esférica. Por otra parte el análisis del espectro de los láseres pulsados permite investigar los efectos no lineales de la radiación de femtosegundo de absorción multifotónica de los materiales (Brodeur y Chin).

Se incluye también el tratamiento de la fabricación de nanopartículas empleando la ablación efectuada con láseres de femtosegundos aplicado sobre muestras de oro y plata. En este caso se ha trabajado sobre el control del tamaño de las partículas una vez fabricadas por medio del proceso de fragmentación. El tamaño de estas partículas está en el rango de 5 a 60 nm. aproximadamente. Para la determinación de tamaños, en este caso se emplearon nuevamente técnicas espectroscópicas. También se han aplicado otras técnicas, como microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en

inglés) y espectroscopia de dispersión de rayos X a pequeños ángulos (SAXS por sus siglas en inglés).

La ablación practicada con láseres de femtosegundo, ha dado lugar a la formación de sistemas más complejos, debido a la aparición de una cubierta de óxido causada por la interacción con el medio. La luz dispersada por las nanopartículas de tipo núcleo cubierta o “core shell” pueden ser estudiadas con teoría de Mie, teniendo en cuenta la función dieléctrica de la cubierta de óxido además de la del núcleo y la del medio.

Como se dijo, en este caso el material que corresponde a las cubiertas es un óxido, en consecuencia se ha estudiado y establecido la influencia de las características geométricas de las capas, de las relaciones entre su tamaño y el del núcleo y parámetros característicos del espectro de extinción, esto es, posición del pico (máximo de resonancia plasmónica), ancho a altura media y forma.

También, y como aplicación de estos materiales se ha estudiado un sensor cuya estructura consiste en un apilamiento de films fabricados por deposición de diferentes materiales con propiedades ópticas particulares y cuya reflectancia presenta una disminución notable al incidir en ella con luz en un determinado ángulo. Esa absorción puede explicarse por la aparición de un plasmón superficial. Los resultados de reflectancia obtenidos para depósitos de plata y óxido de plata fueron estudiados aplicando un formalismo matricial para sistemas multicapas que es una extensión de las expresiones de reflectancia dadas por Fresnel. En este caso se estudia la curva de reflectancia del arreglo multicapas y su relación con los espesores y concentraciones de diversos compuestos que constituyen los films depositados. El objetivo de este estudio es establecer propiedades útiles para el desarrollo de sensores de los compuestos mencionados (en este caso oxígeno).

En forma sintética en lo que sigue se describe la estructura de la tesis.

El contenido de los capítulos esta orientado a, por una parte, presentar la teoría básica para la comprensión de los resultados y por otra parte a la interpretación y análisis de los resultados de experimentos realizados. El contenido de los anexos puede soslayarse en una primer lectura, su inclusión es para remitir en forma cercana a la bibliografía mas especializada.

En el **capítulo I** se describen principios básicos referidos a la interpretación de la luz dispersada por el fenómeno de scattering. Esta radiación se caracteriza por su intensidad (leyes de Lambert Beer), el efecto de la fase en el campo propagado y su relación con el índice de refracción de las partículas y el medio que la circunda (teoría

de Rayleigh Gans) .Otro aspecto de interés es la polarización, se tratan aquí los formalismos que describen el efecto sobre ella de materiales anisótropos utilizando la matriz de Muller. También se trata con algún grado de detalle la distribución espacial del campo dispersado por un dipolo, por ser otras distribuciones más complejas interpretables como combinaciones dadas por diferentes arreglos de dipolos. Se compendian además las definiciones de sección eficaz de absorción y de scattering y sus eficiencias asociadas. Por último se introduce la teoría de plasmones superficiales para estudiar nanoestructuras metálicas de tipo film.

En el **capítulo II** aborda la aplicación de la teoría específica del scattering de luz para partículas esféricas, considerando relaciones diámetro vs. longitud de onda, arbitrarias. Los resultados de este capítulo están destinados a al cálculo efectivo más que a la interpretación de las características de la luz dispersada. En él se analizan las expresiones de la solución de las ecuaciones de Maxwell hallada por primera vez por Mie (de ahí el discutible nombre “Teoría de Mie”), los términos de sus desarrollos en serie y criterios para el tratamiento relativos al cálculo numérico de esas series y criterios de convergencia. Otro aspecto importante es la comparación con resultados obtenidos por medio de la aproximación electrostática.

En el **capítulo III** se realiza la determinación de tamaño de partículas dieléctricas (sin absorción) en solución acuosa, utilizando como método una variante de los algoritmos de cálculo explicados en el capítulo II basados en teoría de Mie .Como la técnica de medida empleada es de tipo espectroscópico, pues se analiza la retrodispersión o backscattering, deben modificarse las expresiones para obtener resultados en función de la longitud de onda. En este caso cada respuesta espectral es característica de un tamaño de partículas y permitirá determinar su tamaño tanto para soluciones monodispersas como polidispersas. Este desarrollo dio lugar a la redacción de una patente de invención ante el INPI (Instituto Nacional de la Propiedad Industrial)(UNLP-CONICET-CIC) a partir del desarrollo del dispositivo experimental endoscópico y del procedimiento de cálculo correspondiente para la determinación de tamaño de las partículas componentes de una mezcla.

El **capítulo IV** trata sobre la fabricación de partículas metálicas de tamaño nanométrico. Se presentan los fundamentos de la formación de clústeres y también valores de fluencia característicos utilizados en los procesos de fabricación y fragmentación cuando se aplican a material masivo o a nanopartículas. Las partículas fabricadas o fragmentadas son analizadas por métodos espectroscópicos para determinar

su tamaño y estas medidas son a su vez comparadas con las dadas por teoría de Mie. En este caso se incluye una corrección en la constante de amortiguamiento para partículas menores que 10 nm. Los valores obtenidos se contrastan con los que resultan de aplicar TEM o SAXS.

El *capítulo V* incorpora un nuevo elemento: la aparición de cubiertas de óxido en partículas metálicas fabricadas en agua configurando partículas de tipo núcleo cubierta o core shell. Estas cubiertas modifican notablemente las características del espectro por ejemplo el pico de absorción y el ancho total a altura mitad del espectro de absorción. En este caso se hace necesario remodelar el sistema y así poder determinar el espesor de las cubiertas. En forma anexa se discuten variantes del modelo de la función dieléctrica para casos donde la distribución de la función dieléctrica no presenta simetría radial.

El *capítulo VI* está dedicado a sensores que utilizan películas metálicas (en este caso plata) y de óxido de ese metal apilado sobre un sustrato dieléctrico en configuraciones de tipo Kretschmann y utilizando el principio de resonancia plasmónica. Algunas de las herramientas teóricas que se utilizan en este capítulo ya se introdujeron en el capítulo I utilizándose en este caso una generalización o extensión de estas expresiones dadas por Fresnel. Estos sensores presentan una reflectividad cuyas variaciones dependen de las características geométricas y físicas de los films apilados. El estudio de algunos parámetros que presenta la reflectividad representada en función del ángulo de reflexión total interna (mínima reflectividad), su polarización, el espesor de la capa de óxido permitió establecer la sensibilidad de los parámetros elegidos de acuerdo al rango de los espesores de óxido cuya variabilidad depende en este caso del flujo de oxígeno que interactúa con la capa metálica. .

ÍNDICE.

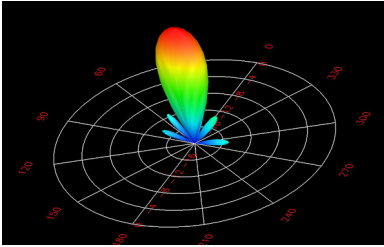
RESUMEN	3
ABSTRACT	4
INTRODUCCION GENERAL	6
ÍNDICE.....	11
CAPITULO I Caracterización de la Luz Dispersada por Nano y Micro estructuras. ...	16
Introducción.....	16
I.1. Análisis de la Distribución del Campo Eléctrico para Dipolos Oscilantes.	17
I.1.1. Campo Lejano.	17
I.1.2. Radiador Dipolar.	19
I.2. Parámetros Característicos de la Luz Dispersada. Scattering de Luz.	23
I.2.1. El Término Scattering.	23
I.2.2. Absorción y Extinción.....	24
I.2.3. Scattering Independiente.	25
I.2.4. Scattering Estático y Elástico de Luz.	25
I.2.5 Scattering Dinámico.	27
I.2.6. Scattering Simple.	27
I.2.7. Scattering Múltiple.	28
I.2.8. Diagrama de Scattering y Función De Fase.	29
I.2.9. Secciones Eficaces.	30
I.2.9 A Función de Fase.....	30
I.2.9 B Sección Eficaz de Scattering.	31
I.2.9 C Sección Eficaz de Absorción.	31
I.2.10 Aplicación del Teorema de Conservación de la Energía.	31
I.2.11 Conservación de la Cantidad de Movimiento.	32
I.2.12 Factores de Eficiencia.	33
I.3. Efectos de la Polarización y la Fase sobre la Intensidad de la Luz Dispersada.	34
I.3.1. Fórmulas de Fresnel.	34
I.3.2. Analogía entre el Campo de Una Partícula y el Campo en una Placa.	36
I.3.3. Intensidad para muchas Partículas Considerando la Polarización.	37
I.3.4. Parámetros de Stokes. Matriz de Müller.	38
I.3.5. Relaciones de Fase en una Onda Plana Propagante.	39
I.3.6. La Fórmula de Extinción. Sección Eficaz de Extinción.	42
I.3.7. Obtención de la Matriz de Müller para un Dipolo Oscilante.	44
I.3.8. Medición de la Distribución Angular de Intensidad.	47
I.4. Electromagnetismo en Nanoestructuras Metálicas.	50
I.4.1. La Función Dieléctrica.	50
I.4.2. Propagación de los Plasmones Superficiales.	52
I.4.3. Propiedades de los Plasmones Superficiales.	60
I.4.4. Refuerzo en Campo Cercano.....	62
I.4.5. Ondas Evanescentes.	62
I.4.6 Reflectancia. Solución como Producto de Matrices.	63
Conclusiones.....	66
ANEXO.	70
A1.1 Elipse de Polarización.	70
A1.2 El Vector de Stokes.	71
CAPITULO II. Solución de las Ecuaciones De Maxwell para partículas esféricas.	
Obtención de las expresiones para el cálculo numérico.	73

Introducción.....	73
II.1. Solución de las Ecuaciones de Maxwell Aplicadas al Caso de Una Esfera Dispersora.....	74
II.2 Expresión De La Onda Plana En Armónicos Esféricos.....	77
II.2.1 Coeficientes de Mie a_n y b_n	77
II.2.2 Matriz de amplitudes (Jones).....	78
II.2.3. Scattering de Rayleigh. ($a \ll \lambda$). Polarizabilidad para una partícula esférica ..	79
II.2.4. Campo Dispersado en Función de χ_e y el Factor de Fase.	80
II.2.4.1. Factor de Fase en el Diagrama de Rayleigh Gans.	81
II.2.4.2 Reflexión, Absorción y Difracción en Partículas Esféricas de Radios Menores que λ	82
II.2.5 Scattering de Mie. Partículas de Tamaño Arbitrario.	83
II.3 Teoría De Rayleigh Gans-Debye.	88
II.3.1. Scattering de Rayleigh Gans.....	88
Conclusiones.....	91
CAPITULO III Medición de tamaño de partículas micrométricas dieléctricas.	93
III.1 Medidas en el Rango Visible.....	93
III.1.1. Consideraciones Generales Sobre Los Espectros De Backscattering.	94
III.1.2. Corrección De Los Índices De Refracción En Función De La Longitud De Onda.	96
III.1.3. Programas Y Algoritmos Utilizados.	99
III.1.3.1 Eficiencias de scattering, extinción y backscattering.....	101
III.1.4. Descripción Del Arreglo Experimental.	102
III.1.5. Características De La Muestra.....	104
III.1.6. Espectros De Backscattering Para Suspensiones de Partículas Calibradas Monodispersas.....	105
III.2. Tratamiento Del Espectro De Backscattering.....	106
III.2.1. Caso monomodal.	106
a) Obtención Del Espectro Crudo.....	106
b) Corrección. de los espectros por efecto de la celda con agua.	107
c) Reducción Del Espectro Al Intervalo De Longitudes De Onda Visible.	108
d) Suavizado.	108
e) Extracción de la línea de base.	109
III.2.2. Aplicación de espectroscopía óptica diferencial.	109
III.2.3. Conversión a número de onda. Escala recíproca.....	111
III.2.4. Obtención Del Espectro De Fourier.	111
III.2.5. Determinación De La Curva De Calibración.	114
III.2.6. Resultados. Caso monomodal en el rango visible.	115
III.2.7. Criterio Para La Selección Del Rango Espectral.....	115
III.2.8. Espectros y curvas de correlación obtenidos para partículas de 0.5 , 1.5, 2.5, 4 y 5 μm de radio nominal.....	116
III.3. Aplicación a mezclas de partículas.....	121
III.3.1. Observaciones preliminares.....	121
III.3.2. Descripción del método.....	121
III.3.2.1 Caso Bimodal.....	121
III.3.2.2 Caso Trimodal.	123
III.4. Determinación de tamaño en el rango NIR.	124
III.4.1. Rango infrarrojo cercano (NIR).	124
III.4.2 Espectros de backscattering en el visible y en el NIR.....	126
III.4.3 Selección del intervalo de longitudes de onda.....	127

III.4.4 Experimental.....	128
III.5. Resultados. Caso monomodal en el rango IR.....	128
III.5.1 Espectros de backscatering para suspensiones con partículas calibradas monodispersas en el NIR.....	128
III.5.2 Tratamiento del espectro de backscatering.....	128
III.5.2.1 Reducción de la incertidumbre por correlación.....	129
III.5.2.2 Curvas de calibración.	131
III.5.3 Espectro para mezcla de partículas.....	132
III.6.Resumen.	133
III.6.1 Datos a ingresar en el Programa de cálculo BHMieLO.	133
III.6.2 Clasificación de los archivos de los espectros generados.....	135
III.6.3 Esquema Sintético del tratamiento aplicado al espectro.	136
Conclusiones.....	137
ANEXOS.....	138
AIII.1 Comparación entre substracción y cociente entre el espectro experimental y la línea de base.....	138
AIII.2. Expresiones analíticas para la zona estudiada. Clasificación de las propiedades de la luz dispersada según m y x.....	139
A.2.1 Espectrografo de tipo Echelle.....	141
A.2.1.1 Principios generales.....	141
A.2.1.2 Descripción técnica del instrumento.....	143
A.2.1.3 Dispositivo utilizado: M-Echelle.....	143
CAPITULO IV. Caracterización de partículas metálicas fabricadas por ablación láser de pulsos ultracortos.....	144
IV.1 Fabricación y medición de partículas metálicas.....	144
IV.1.1-Introducción: síntesis de nanoestructuras basadas en ablación láser.	144
IV.1.2.Formación de Nanopartículas metálicas.....	145
IV.1.2.1.-Régimen de nucleación.	147
IV.1.2.2.-Régimen de crecimiento controlado por cinética.....	147
IV.1.2.3.- Régimen de crecimiento controlado por difusión.	147
IV.1.2.4.- Régimen de transición de fase.	148
IV.1.2.5.-Régimen de maduración de Ostwald.	148
IV.1.3.1.-Régimen de Nucleación en medios líquidos.....	148
IV.2.Interacción entre Láseres de Pulsos Cortos y Materiales Metálicos Rodeados por Ambientes Líquidos y Gaseosos.	150
IV.2.1-Efectos del Ancho del Pulso y el Tamaño de Partículas Obtenidas por Ablación en Medios Gaseosos y Líquidos.	151
IV.2.2.-Absorción multifotónica y parámetro γ de Keldysh.	152
IV.2.3.-Ruptura dieléctrica (breakdown).....	153
IV.2.4.-Generación de súper continuo.....	155
IV.2.5.1 Distribución típica de partículas producidas por pulsos ultracortos.....	156
IV.2.5.2 Análisis espectroscópico de los mecanismos de ablación y fragmentación.	157
IV.2.6.- Muestras tratadas con SC. generado por medio de un cristal de zafiro.	158
IV.3.- Resultados.....	161
IV.3.1.Generación y fragmentación por radiación IR.	161
IV.3.2.- Fragmentación utilizando radiación de supercontinuo (SC).....	164
IV.3.3.- Efectos en la fragmentación producidos por SC generado en agua y en un cristal de zafiro.	164

IV.3.4.- Respuesta espectral eficaz de las muestras de NPs del oro irradiadas con el SC. Introducción del “espectro producto”.....	167
IV.3.4.1.- SC aplicado a la muestra sin filtro.	168
IV.3.4.2- SC aplicado a la muestra con filtro.	169
IV.3.4.3 -Aplicación de fluencias IR bajas en agua en el régimen de femtosegundos.	169
IV.4-Discusión.....	171
IV.4.1 Consideraciones sobre el umbral de ablación.	171
IV.4.1 Fragmentación.	172
IV.5-Conclusiones.	175
CAPITULO V Caracterización de Nanopartículas con Estructuras Núcleo Cubierta .	177
V.1 Introducción.....	177
V.1.1 Partículas Con Estructura Núcleo-Cubierta (“Core Shell”).....	177
V.1.2 La Función Dieléctrica.	178
V.2 Índices de Refracción.	179
V.2.1 Índice de Refracción de las Partículas de Plata.	179
V.2.2 Índice de Refracción de las Cubiertas de Óxido de Plata.....	180
V.3 Caracterización de las partículas tipo Núcleo Cubierta.....	181
V.3.1 Espectros de extinción de estructuras núcleo cubierta.	181
V.3.2 Extinción y Polarizabilidad.	182
V.4 Fabricación de partículas con cubierta.	183
V.4.1 Ablación empleando pulsos ultracortos.....	183
V.4.2 Sección experimental.....	184
V.5 Resultados y discusión.....	185
V.5.1 Ajuste de Espectros de Extinción: Incertidumbre y .Sensibilidad.....	186
Caso $\mathcal{F}= 60\text{J}/\text{cm}^2$	186
Caso $\mathcal{F}= 160\text{J}/\text{cm}^2$	189
Caso $\mathcal{F}= 1000\text{J}/\text{cm}^2$	191
V.5.2 Contraste entre Espectroscopia de Extinción y Microscopía TEM.....	192
V.6 Conclusiones.....	195
ANEXOS.....	197
A1. Introducción: Generalizaciones Del Tratamiento Para La Función Dieléctrica En Compuestos Complejos.	197
A1.1 Propiedades Intrínsecas De Un Metal Nanoestructurado..	197
A1.2 Fabricación de Nanocomposites.	197
A1.3 Teorías y técnicas empleadas en el estudio de Nps.	198
A2 Breve descripción de las teorías comúnmente aplicadas para el cálculo de la función dieléctrica de sistemas más complejos.	198
A2.1 Cálculo de la extinción para partículas tipo núcleo- cubierta.....	199
A2.2 Teoría de la hibridización	200
A2.3 Hibridización de nanocubiertas metálicas.	202
CAPITULO VI. Procedimiento Híbrido para la determinación de espesores.....	204
VI.1 Medidas de Espesores en Películas Delgadas.	204
VI.1.1 Dispositivo de Kretschmann.	204
VI.1.2 Aplicaciones.	205
VI.1.3 Técnicas de Resonancia de Plasmones Superficiales y Acople Óptico de Modos en la Guía de Onda (OWMC).....	206
VI.1.4 Análisis Teórico y Diseño Experimental.....	207
VI.1.5 Formalismo para el Estudio de la Reflectancia. Matriz Característica en Sistemas Reflectores con Múltiples Capas.....	210
VI.2 Análisis de los Resultados.....	212

VI.2.1 Sensibilidad de los Parámetros Resultantes. (Ondas con Polarización p).....	212
VI.2.1.1 Ángulo Mínimo de Reflectividad para Reflexión Total Interna.	212
VI.2.1.2 Reflectividad Diferencial.	214
VI.2.1.3 Ancho Medio a Altura Mitad.(FWHM).	215
VI.2.1.4 Reflectividad para Ángulos Menores que el Ángulo Crítico (TIR). 22nm<e<45nm.....	216
VI.2.2 Sensibilidad de los Parámetros Resultantes (Ondas con Polarización s) Espesores Mayores que 45 nm.	217
VI.2.2.1 Ángulo Mínimo de Reflectividad para Reflexión Total Interna (e > 45nm) .	219
VI.2.2.2 Reflectividad Para el Ángulo de 80° (56nm<e<67nm)	220
VI.3 Conclusiones.	224
VI.3.1 Discusión.	224
Conclusiones Generales.....	226
Referencias	232
Publicaciones incluidas en la tesis.....	240
Congresos.	241
Notación.	240



Corte en elevación de la distribución de intensidad de campo irradiada por un dipolo Se observa la distribución angular en un plano azimutal

CAPITULO I Caracterización de la Luz Dispersada por Nano y Micro estructuras.

Introducción.

Si bien Gustav Mie estudió en [1] la solución de las ecuaciones de Maxwell para una esfera dispersora inmersa en un medio de índice de refracción arbitrario, este enfoque no permite apreciar las principales características de la luz dispersada [2]. Estas son la *intensidad*, la *fase* y la *polarización*. La expresión de la solución de las ecuaciones de Maxwell no permite analizar la relación entre el índice de refracción de la esfera y el medio con las variables antes mencionadas. Por este motivo se comienzan analizando separadamente.

Primero se analiza la distribución de campo y luego la de intensidad para un dipolo pues otras distribuciones pueden considerarse arreglos mas complejos de estas estructuras, siendo necesario en este punto considerar la influencia de las fases relativas de los radiadores y de este modo realizar una aproximación gradual a la distribución de cargas concentradas en un volumen. Luego se incorporan una serie de definiciones (coeficientes de absorción, scattering y extinción) que permitirán relacionar intensidades incidentes con las dispersadas.

Para tener en cuenta los efectos de la polarización se introduce el vector de Stokes que permite caracterizar el grado de polarización de la luz. Las características de la partícula se pueden modelar utilizando la matriz de amplitudes o de Jones. Por otra parte estos efectos se pueden calcular obteniendo la matriz de Muller asociada, siendo sus resultados expresados ya no como amplitudes sino como intensidades que por otra parte son magnitudes medibles. En [3] pueden encontrarse deducciones de importantes constantes ópticas como el *índice de refracción*, la *polarizabilidad* y el *amortiguamiento de la radiación*, estas constantes se utilizan como parámetros en las expresiones que

permitirán determinar tamaños de partículas. Sin embargo este tratamiento no es aún suficiente para implementar un algoritmo de cálculo suficientemente general, por lo que en el capítulo II se estudiarán las soluciones de las ecuaciones de Maxwell lo que permitirá establecer expresiones útiles para esos fines.

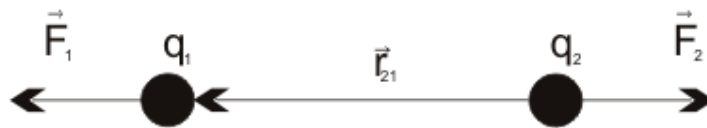
I.1. Análisis de la Distribución del Campo Eléctrico para Dipolos Oscilantes.

I.1.1. Campo Lejano.

Para comenzar con el estudio de distribución de intensidades revisaremos el concepto de *campo lejano* originado por una carga o un conjunto de ellas. Veremos la expresión de la intensidad para el caso particular de la radiación dispersada por una partícula.

Según Maxwell tuvo en cuenta, el campo eléctrico disminuía menos que lo predicho por la ley de Coulomb, es decir con el cuadrado de la distancia [3]. Así para el campo eléctrico entre cargas fijas, podemos considerar (campo ejercido por q_1 sobre q_2):

$$\vec{E}_{12} = -k \frac{q_1}{r_{12}^2} \vec{r}_{21} \text{ (ley de Coulomb)} \quad \text{I.1.1.1}$$



Esquematicamente

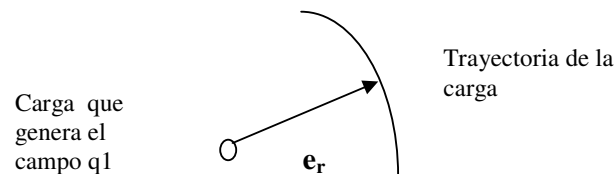


Fig. I.1.1.1 Posición relativa del vector $\mathbf{e}_r$ y convención de signos aplicados al cálculo de la fuerza de Coulomb

Donde

E_{12} : campo eléctrico sobre la carga móvil en un punto de la trayectoria

q_1 : carga fija

r_{12} : distancia entre cargas
 k : constante de proporcionalidad
 $\mathbf{e}_r = -\mathbf{r}_{21}$ versores.
 $\mathbf{e}_r$ versor en la dirección r .

En el estudio del movimiento entre cargas con velocidad $\mathbf{v}$, debe considerarse otra fuerza que viene dada por la ley siguiente (conocida como ley de Lorentz).

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad \text{I.1.1.2}$$

La ley de Coulomb no contempla el movimiento entre cargas, en forma tal que no tiene en cuenta todos los efectos del campo. En consecuencia la expresión general del campo eléctrico resulta más compleja[3].

$$\vec{E} = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left[\frac{\vec{e}_r}{r'^2} + \frac{r'}{c} \frac{d}{dt} \frac{\vec{e}_r}{r'^2} + \frac{1}{c^2} \frac{d^2}{dt^2} \vec{e}_r \right] \quad \text{I.1.1.3}$$

Donde
 c velocidad de la luz en el vacío.
 ϵ_0 permitividad dieléctrica del vacío

El primer término es la ley de Coulomb, donde r' es la distancia retardada, es decir la posición que la carga tenía hace r'/c segundos. El segundo término es la variación del campo coulombiano. El tercer término corresponde a la aceleración del vector $\mathbf{e}_r$. Este término es más importante en magnitud que los anteriores debido a que sólo depende de la inversa de r' . El campo magnético $\mathbf{B}$ de la expresión I.1.1.2 está dado por

$$\vec{B} = -\vec{e}_r \cdot \frac{\vec{E}}{c} \quad \text{I.1.1.4}$$

De la expresión I.1.1.3, si tomamos la parte que varía con $1/r'$ como la “ley” del campo eléctrico producido por una carga lejana en movimiento, facilitamos el estudio desde el punto de vista de la óptica y el electromagnetismo. Como consecuencia de esta simplificación, podemos establecer que, para calcular el campo eléctrico $\mathbf{E}$, basta con conocer la aceleración del versor $\mathbf{e}_r$.

Consideramos la distancia de la carga p a la carga q unida por un vector en la dirección del versor $\mathbf{e}_r$ y que q se mueve sobre una superficie esférica.

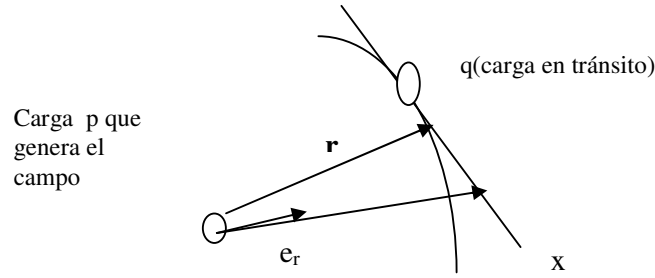


Fig. I.1.1.2 La carga q circula por la línea curva, a medida que la distancia r aumenta, los arcos recorridos, se aproximan a la distancia recorrida sobre x , mientras que se hace despreciable la variación radial.

De acuerdo a la anterior descripción, la aceleración a puede ser escrita teniendo en cuenta una componente radial y otra transversal (en el sentido del arco).

$$\frac{d^2 \tilde{e}_{r'}}{dt^2} = a_x + a_r \quad \text{I.1.1.5}$$

pero como la variación del radio es pequeña respecto de la variación en x podemos considerar nula a_r . Por otra parte nos interesa la aceleración en un tiempo retardado en r/c en consecuencia:

$$a_x = a_x \left(t - \frac{r}{c} \right) \quad \text{I.1.1.6}$$

$$\text{es decir } \frac{d^2 \tilde{e}_{r'}}{dt^2} = a_x \left(t - \frac{r}{c} \right) \quad \text{I.1.1.7}$$

$$\text{con lo que la expresión del campo eléctrico es: } E_x(t) = \frac{-q}{4\pi\epsilon_0 c^2} \cdot a_x \left(t - \frac{r}{c} \right) \quad \text{I.1.1.8}$$

Esta expresión es utilizada para describir la propagación de la luz, de las ondas de radio y fenómenos tales como

- Reflexión.
- Refracción.
- Interferencia
- Difracción.
- Dispersión. (“scattering”).

Hemos analizado una sola carga, si analizamos varias, el campo será la suma de los campos es decir utilizaremos el *principio de superposición*.

I.1.2. Radiador Dipolar.

Se analizará la distribución de campo para el caso de un dipolo y se dará una interpretación fenomenológica basada en el comportamiento del campo irradiado por una antena. Los efectos de la polarización y la fase se verán en **I.3**.

Un generador de tensión alterna conectado a un par de conductores por donde circulan cargas aceleradas alternativamente en uno y otro sentido, donde además el recorrido que describe la carga es muy corto comparado con la distancia que recorre la luz en un periodo de oscilación, constituye un radiador dipolar. Veamos como es el campo eléctrico en una esfera que rodea al radiador (un oscilador lineal). Para detectar el campo utilizaremos una sonda que será un detector similar a una antena. En este caso el radiador G y el detector D pertenecen a un mismo plano. Experimentalmente se comprueba que la amplitud detectada disminuye a medida que el ángulo θ subtendido por la recta que une el centro del detector con el centro del radiador (llamada visual) tiende a 90° (**Fig. I.1.2.1**). Así, la carga en un punto como el I no tiene proyección transversal respecto de la visual.

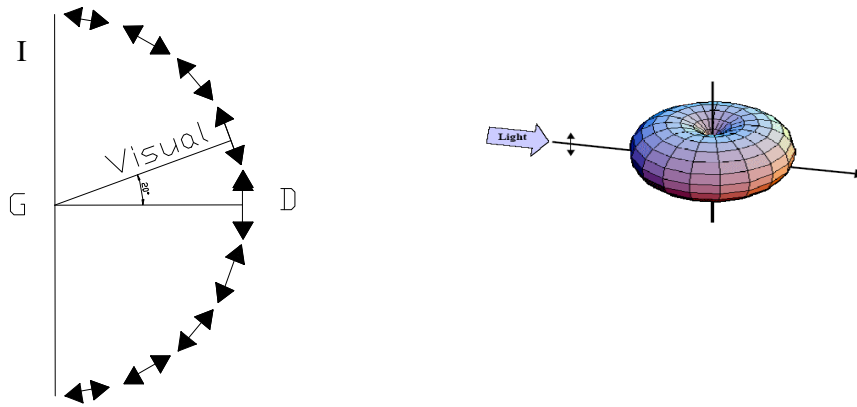


Fig. I.1.2.1 Distribución de campo para un radiador dipolar. Se puede apreciar la disminución del campo conforme la visual tiende a la línea I

Es útil establecer una relación entre el campo de un dipolo y una esfera inmersa en un campo eléctrico constante. Puede demostrarse [5] que el potencial Φ de un dipolo en un punto es

$$\Phi = \frac{p \cos \theta}{4\pi\epsilon_m r^2} \quad \text{I.1.2.1}$$

donde $p=qd$ I.1.2.2

es el momento dipolar de un par de cargas q de signo opuesto separadas una distancia d tal como se muestra en la figura **I.1.2.1**. θ es el ángulo que forma el eje z con la recta que pasa por P y el centro del dipolo.

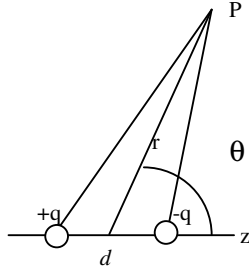


Fig. I.1.2.1 *Dipolo ideal. Se indica en un par de cargas puntuales (representadas como círculos) de igual magnitud y diferente signo $+q$ y $-q$ separadas una distancia d . En el esquema se observa un punto P donde se calculará el campo. P está separado una distancia r desde el centro del dipolo.*

Consideramos ahora una *esfera de radio a* cuya función dieléctrica es ϵ_1 inmersa en un medio de función dieléctrica ϵ_m . Sobre la esfera actúa un campo eléctrico constante $\vec{E}_0$, llamaremos z al eje de incidencia,

$$\vec{E}_0 = E_0 \vec{z} \quad \text{I.1.2.3}$$

El potencial Φ dentro y fuera de la esfera debe tomar iguales valores para $r=a$ e igual desplazamiento $\vec{D}$ en la dirección radial. Estas condiciones se pueden expresar así:

$$\Phi_{in}|_{r=a} = \Phi_{out}|_{r=a} \quad \text{I.1.2.4}$$

$$\epsilon_1 \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial r} \Big|_{r=a} = \epsilon_m \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial r} \Big|_{r=a} \quad \text{I.1.2.5}$$

Como consecuencia de las anteriores relaciones se deduce la función potencial dentro y fuera de la esfera que llamaremos Φ_{in} y Φ_{out}

$$\Phi_{in} = \frac{-3\epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad \text{I.1.2.6}$$

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad \text{I.1.2.7}$$

Comparando con la ecuación correspondiente al *dipolo* I.1.2.1 se obtiene

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} \vec{E}_0 \quad \text{I.1.2.8}$$

Podemos introducir de esta forma la polarizabilidad α

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} \quad \text{I.1.2.9}$$

$$\text{De la relación } \vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi \quad \text{I.1.2.10}$$

considerando las expresiones de Φ_{in} y Φ_{out} en un punto P y el campo interno $\vec{E}_{in}$ será

$$\vec{E}_{in} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} \vec{E}_0 \quad \text{I.1.2.11}$$

y el campo externo $\mathbf{E}_{out}$ será [5]
$$\vec{E}_{out} = \vec{E}_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3(\vec{p}\hat{r})\hat{r} - \vec{p}}{r^3} \right) - \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{p} \delta^3(\vec{r}) \quad \text{I.1.2.12}$$

En este caso $\mathbf{p}$ es el momento dipolar de una carga $p=qd$.

$\mathbf{r}$ es la distancia desde el centro del dipolo al observador.

$\hat{\mathbf{r}}$ vector unitario en la dirección de $\mathbf{r}$

ϵ_0 constante dieléctrica en el vacío.

$\delta(r)$ función delta de Dirac.

Este cálculo será de utilidad, pues puede demostrarse que la teoría exacta (Mie) predice que el campo de una esfera excitada por un campo uniforme o en los casos donde el tamaño de la partícula es menor que $\lambda/20$ es igual a la superposición entre el campo de un dipolo y el campo que excita a este dipolo (Esta deducción se llama *aproximación electrostática* y se utiliza también para geometrías no esféricas). Para luz incidente *no polarizada*, como se verá en **I.3.8** la intensidad I_0 puede escribirse como [4].

$$I_0(\theta) = \frac{1}{2} [1 + \cos^2 \theta] \quad \text{donde } \theta \text{ es el ángulo azimutal.} \quad \text{I.1.2.13.}$$

Así a pesar de la observación de la dependencia del campo con la inversa de la distancia observada en **I.1.1** vemos que los resultados que predice la aplicación de la ley de Coulomb son suficientemente exactos para la determinación del campo.

I.2. Parámetros Característicos de la Luz Dispersada. Scattering de Luz.

Hemos analizado el perfil de intensidad para un radiador dipolar y se introdujo una expresión en función del ángulo de exploración θ . Propondremos algunas hipótesis sobre la interacción de las partículas, cuando se considera que está constituida por muchos dipolos. La densidad de partículas en la muestra afecta la “clasificación” de los tipos de scattering de luz. Esta clasificación es importante para *decidir* como se modela la muestra, es decir que teorías son aplicables y en consecuencia elaborar programas de cálculo. Se verá el importante concepto de *extinción*. Se introducirán algunos parámetros propios del estudio de scattering tales como la *sección eficaz de absorción* y la *sección eficaz de scattering* además de la *sección eficaz de extinción*. En este análisis se incorporarán los efectos de la polarización y la fase de la luz.

I.2.1. El Término Scattering.

El término “scattering” se utiliza en lugar de la palabra en español “dispersión”. Esta decisión se fundamenta considerando que la palabra dispersión diluye su significado, pues aún dentro del campo de la óptica se refiere a varios fenómenos como por ejemplo el efecto que tienen los prismas o redes de difracción sobre la luz blanca al descomponerla en el espectro visible [5][8] También se refiere a la variación del índice de refracción con la longitud de onda. En literatura científica escrita en portugués se utiliza la palabra “espalhamento” que corresponde a desparramo o esparcimiento¹, pero, estos términos si bien son muy descriptivos, no son utilizados corrientemente en el ámbito de las publicaciones científicas nacionales o internacionales para referirse a este fenómeno.

En esta tesis se utilizarán indistintamente la palabra scattering y luz dispersada para referirse al mismo fenómeno cuando no haya dudas en su significado según el contexto. Una restricción que se supondrá en esta tesis es que la longitud de onda de la luz dispersada será del mismo valor que la de la luz incidente ignorando posibles intercambios de energía con la materia como por ejemplo el efecto Raman. En consecuencia la energía de las ondas incidentes y dispersadas será la misma.

¹En idioma castellano puede verse la obra de Maria Luisa Calvo *Optica* donde se utiliza el término esparcimiento

refiriéndose al scattering de luz

I.2.2. Absorción y Extinción.

Cuando nuestros ojos perciben luz lo hacen en forma indirecta. Casi en todos los casos, nunca se observa desde la fuente directamente. Como se describe en [3] y [5] parte de la radiación incidente es reirradiada y otra parte es absorbida. Podemos imaginar la luz reirradiada como una fracción de la luz incidente que colisiona contra un objeto y continúa su trayectoria con la misma o con otra dirección. Estos fenómenos ocurren en diferente proporción según el material sobre el que incida la radiación y su longitud de onda. Por ejemplo, la hoja de un árbol se ve verde porque dispersa más eficientemente esa longitud de onda que la correspondiente al rojo. La luz roja es absorbida por la hoja, eso significa que su energía es convertida en alguna de otro tipo. En la naturaleza nunca se presenta un solo efecto y la proporción entre ambos depende de la constitución del material. Por ejemplo materiales tales como carbón y negro de humo muestran una fuerte absorción para las longitudes de onda visibles y está virtualmente ausente en las nubes, donde el fenómeno de scattering prevalece. En la **Fig I.2.2.1** se esquematiza una interpretación simplificada de cada uno de estos fenómenos basada en [7].

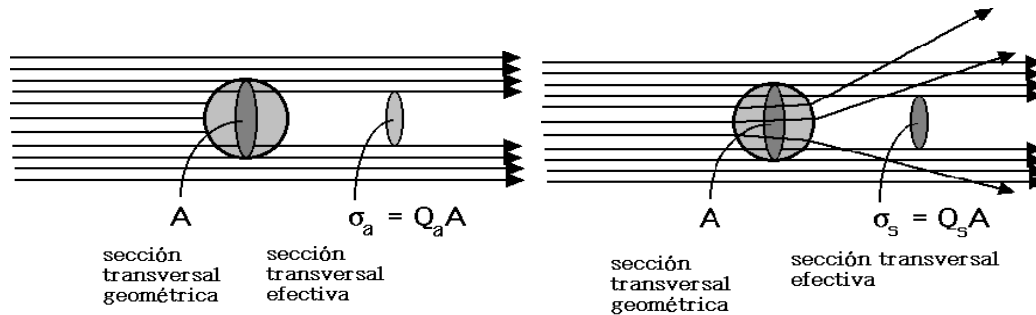


Fig I.2.2.1. Esquema simplificado de absorción y scattering. Se indican las secciones eficaces de absorción y scattering como σ_a y σ_s . En el texto se indican como C_{abs} y C_{sca} .

Tanto la absorción como el scattering remueven energía del haz de luz incidente que atraviesa el medio, resultando finalmente una atenuación del haz. En el caso de absorción “pura”, como la absorbancia de la muestra es finita, la atenuación se corresponde con una oclusión total del haz dada por una sección transversal menor que la geométrica. Recibe el nombre de *sección transversal de absorción*. El cociente entre esta y la sección transversal geométrica se denomina *coeficiente de absorción*. El panel de la derecha de la Fig I.2.2.1 representa el caso de una esfera puramente dispersora en la que algunos haces resultan

desviados de su trayectoria original por efecto del scattering, y otros continúan en la dirección original. Los haces desviados también removerán energía del haz incidente resultando una atenuación del mismo. Igual que en el caso de absorción, es posible definir una *sección transversal de scattering* y un *coeficiente de scattering*. La atenuación conjunta debido a la absorción más el scattering es llamada *extinción*.

$$\text{Extinción} = \text{Absorción} + \text{Scattering}$$

I.2.3. Scattering Independiente.

En nuestro modelo las partículas dispersoras serán consideradas independientes, la dispersión es originada en partículas separadas y bien definidas. Una de las relaciones principales que establecen estos supuestos es la de la fase de las ondas que son dispersadas.

La suposición de scattering independiente significa que las fases de las ondas dispersadas no guardan una relación sistemática. En consecuencia las intensidades dispersadas deben sumarse sin tener en cuenta la fase, esto es, el scattering independiente es *incoherente*.

Para asegurarse la condición de independencia, una primera estimación sugiere que se puede considerar la separación 3 veces el radio de la partícula [8]. En general, prácticamente, la separación entre partículas es mayor. A modo de ejemplo consideremos que los átomos tienen alrededor de 1 Å de diámetro, mientras que las longitudes de onda de la luz son de alrededor de 5000 Å. En consecuencia cuando unos pocos átomos forman un conglomerado, se moverán juntos. El campo eléctrico por ellos dispersado será la suma de los campos eléctricos *en fase*, por ejemplo, la amplitud de ese campo para dos átomos se duplica y la intensidad es cuatro veces la correspondiente a un átomo.

I.2.4. Scattering Estático y Elástico de Luz.

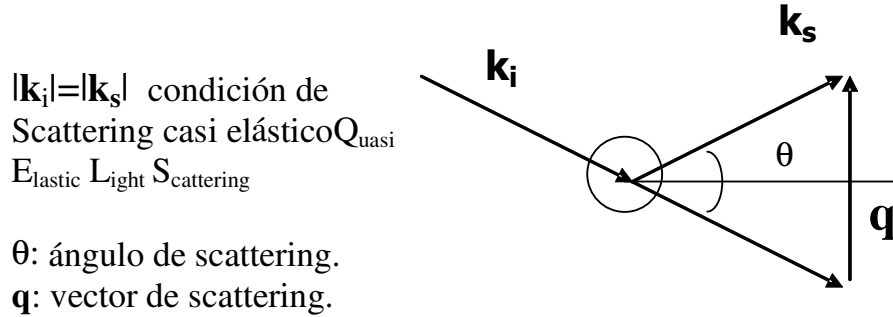
Discutamos el aspecto estático: si la luz atraviesa un medio perfectamente homogéneo no será dispersada. En un cristal ideal donde los centros dispersores están dispuestos en forma regular y a temperatura de cero absoluto, no existirá scattering pues las ondas electromagnéticas dispersadas interferirán en forma de anularse. El efecto neto será un cambio en la velocidad de propagación. En este caso aún sin tener en cuenta el

movimiento de los dispersores (caso estático), tendremos scattering debido a las *inhomogeneidades* que en realidad están siempre presentes en los materiales.

Si se consideran gases o un cristal cuyos centros dispersores varíen su posición al azar, las fluctuaciones estadísticas causarán scattering que en este caso será dinámico.

Por otra parte, se notará que las ondas provenientes del mismo haz que sean dispersadas por diferentes partículas, en la misma dirección aun conservarán cierta relación de fase y podrán interferir en algún caso.

Cuando las partículas tienen un radio mucho menor que la longitud de onda se produce un caso especial: el llamado *scattering de Rayleigh*, además la radiación de una partícula no interactúa con las otras.



$|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_s|$ condición de
Scattering casi elástico Q_{uasi}
 $E_{\text{lastic}} \quad L_{\text{ight}} \quad S_{\text{cattering}}$

θ : ángulo de scattering.
 $\mathbf{q}$: vector de scattering.

Fig.I.2.4.1 Vectores de onda y conservación del momentum en el scattering cuasi elástico.

El scattering de luz estático simple, puede ser descrito por medio de los vectores de onda $\mathbf{k}_i$ y $\mathbf{k}_s$ [9] que representan a los rayos incidente y dispersado. Como los vectores de onda son considerados de igual módulo diremos que se trata de un caso elástico pues para que esto suceda no debe variar la energía (recordar que $E = h \nu$ y $\nu = k c / 2 \pi$). Los vectores están relacionados así $\bar{\mathbf{q}} = \bar{\mathbf{k}}_i - \bar{\mathbf{k}}_s$

I.2.4.1

de donde se deduce que $q = 2|k| \sin \frac{\theta}{2}$

I.2.4.2

donde $k = \frac{2\pi}{\lambda} n_s$,

I.2.4.3

Aquí n_s es el índice de refracción del medio circundante.

I.2.5 Scattering Dinámico.

La luz dispersada por una partícula en movimiento experimenta corrimiento Doppler. Para scattering cuasi elástico (QELS) los vectores anteriores guardan la siguiente relación:

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_s|$$

Se considera scattering cuasi elástico por ser despreciable la energía atribuida al movimiento del dispersor. Como el movimiento del dispersor ocurre al azar, el resultado es un *ensanchamiento espectral* de la radiación. El espectro muestra la región del espectro ensanchada por efecto Doppler (cuasi elástico) y otros corrimientos inelásticos

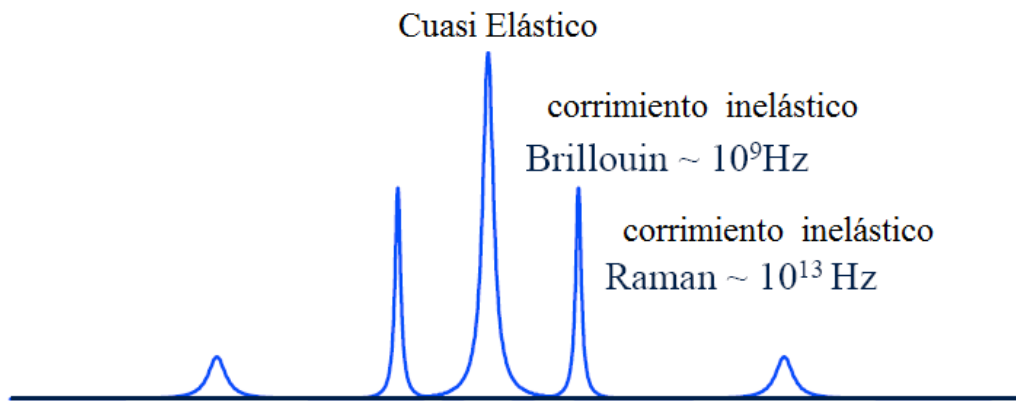


Fig.I.2.4.2 Interpretación esquemática del espectro para scattering cuasi elástico y corrimiento Raman .

I.2.6. Scattering Simple.

Cuando se realizan experimentos en general se considera una multitud de partículas similares dispuestas en una delgada nube o suspensión. Si en esta nube cada partícula dispersora realiza un solo evento de scattering removiendo cada una de ellas la misma energía del haz incidente, la intensidad total dispersada será la suma de las intensidades individuales y la energía total removida (extinción debida a scattering) es también un múltiplo de la energía de una sola partícula.

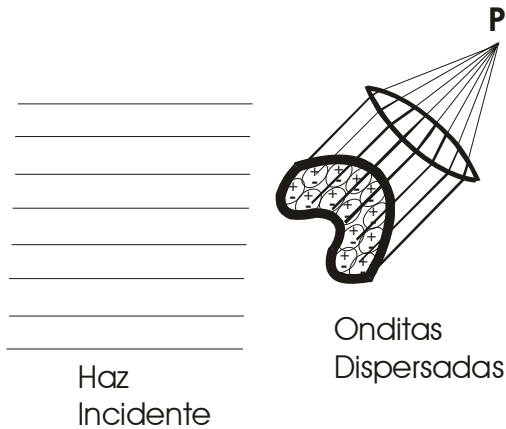


Fig.I.2.6.1 Esquema de una partícula considerada una colección de dipolos re irradiando una onda plana. La lente se utiliza para concentrar la radiación en P

Una prueba concluyente para comprobar si el scattering es simple, es duplicar la concentración. Si la intensidad de luz también se duplica, solo el scattering simple es importante.

I.2.7. Scattering Múltiple.

Cuando además de la radiación proveniente del haz original cada partícula recibe radiación reirradiada proveniente de otras partículas, diremos que se trata de *scattering múltiple*. En este caso la simple proporcionalidad descrita anteriormente, ya no es válida. Esta situación se da por ejemplo en una nube donde se estima que sólo el 10% de la luz dispersada corresponde al scattering simple [8].

Una prueba para comprobar si el scattering es múltiple, consiste en duplicar la concentración. Si la intensidad de luz no guarda una relación dos a uno, se pondrá en evidencia la existencia de scattering múltiple.

Otro criterio puede ensayarse a través de la medida de extinción. La intensidad de un haz que atraviese una muestra será de $e^{-\tau}$ del valor inicial al salir de ella. τ es la llamada “profundidad óptica de la muestra a lo largo de la visual”.

Si $\tau < 0.1$ entonces el scattering es simple. Si τ está entre 0,1 y 0,3 entonces deberá considerarse un efecto importante debido al doble o triple scattering. Si se supera el extremo anterior entonces habrá que considerar scattering múltiple.

Otra forma de establecer el tipo de scattering es considerar el cociente entre el volumen ocupado por las partículas y el volumen total de la muestra (densidad en volumen). Si este cociente es menor a 0.1% entonces tendremos scattering simple. Cuando el cociente es mayor que 0.1% el scattering múltiple ya no es despreciable y crece gradualmente. Al llegar a valores por encima del 1% se producen efectos que se describen con la ecuación de difusión

I.2.8. Diagrama de Scattering y Función De Fase.

Consideraremos partículas de tamaño y forma arbitrarios que están suficientemente alejadas (suposición de independencia) iluminadas por una fuente de luz distante (ondas planas).

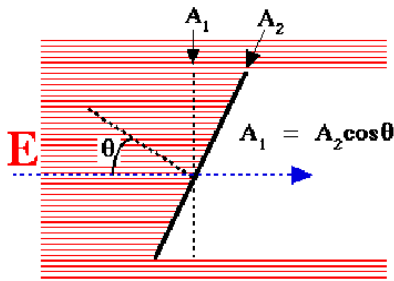


Fig. I.2.8.1 Esquema de la sección eficaz y definición de irradiancia E

La propiedad más importante de la luz monocromática dispersada es la intensidad (potencia por unidad de área), en óptica llamada irradiancia [7]. Podríamos definirla como la potencia interceptada por la sección eficaz perpendicular a la dirección de propagación, esto es $A_2 \cos \theta$ en la figura I.2.8.1.

En este apartado se adopta el criterio de utilizar E como símbolo de irradiancia siguiendo la tradición de la literatura sobre radiometría.

A pesar de su importancia la *intensidad* no caracteriza completamente a la luz incidente y la dispersada, sino que son necesarias dos propiedades adicionales: la *polarización* y la *fase* del campo eléctrico. Estas propiedades pueden ser descritas por dos funciones de distribución complejas de los ángulos de elevación y acimutal θ y ϕ : $J_1(\theta, \phi)$ y $J_2(\theta, \phi)$. La onda dispersada en el campo lejano puede considerarse como una onda esférica, en la cual la energía fluye desde la partícula. El ángulo θ es el que forma el haz dispersado por la partícula con la dirección del haz incidente (el campo eléctrico está en un plano transversal a la dirección de propagación)

Para expresar estas relaciones en función de las intensidades sea I_0 la intensidad incidente, I la intensidad dispersada en un punto a gran distancia r , k el número de onda definido en módulo como $k=2\pi/\lambda$ donde λ es la longitud de onda en el medio circundante. Dado que I corresponde a una onda esférica saliente, será proporcional a I_0 y a r^{-2} , de modo que podemos escribir

$$I = \frac{I_0 F(\theta, \phi)}{k^2 r^2} \quad \text{I.2.8.1}$$

$F(\theta, \phi)$ es una función adimensional que depende de la orientación de la partícula respecto de la onda incidente (caso de partículas anisótropas) y del estado de polarización de esa onda. Puede pensarse en esta función como un factor de distribución de energía dispersada alrededor de la partícula y veremos más adelante que, para luz incidente polarizada, debe expresarse en forma matricial.

La representación en un diagrama polar de $F(\theta, \phi)$ se llama *diagrama de scattering* de la partícula. La figura. I.1.2.1 representa el típico aspecto de toroide o “dona” del campo irradiado por un dipolo, donde se aprecia que toma un valor nulo a largo del mismo.

I.2.9. Secciones Eficaces.

El concepto de sección eficaz es importante ya que relaciona el área geométrica y sus efectos sobre la distribución de energía. Por otra parte permite formular el balance de energía entre la onda incidente absorbida y la dispersada por scattering simple.

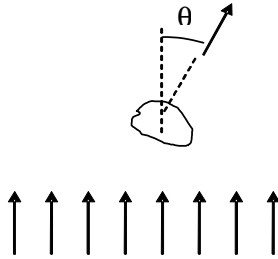


Fig.I.2.8.1 Relación entre la dirección de propagación del haz incidente y el dispersado por scattering. Ambas forman el plano de scattering

I.2.9 A Función de Fase.

Si se divide $F(\theta, \phi)$ por $k^2 C_{\text{sca}}$ se obtiene la función de fase. Su integral sobre todas las direcciones es uno. Debe mencionarse que su nombre no tiene que ver con la fase de una onda: es un término cuyo origen está en la astronomía[8].

I.2.9 B Sección Eficaz de Scattering.

Para definir C_{sca} , consideramos que toda la energía dispersada por scattering en todas las direcciones es igual a la incidente en un área de valor C_{sca}

Considerando lo dicho tenemos:

$$C_{\text{sca}} = \frac{1}{k^2} \int F(\theta, \phi) d\omega \quad \text{donde} \quad d\omega = \sin\theta d\theta d\phi \quad \text{I.2.9.B1}$$

es un elemento de ángulo sólido y la integral se toma sobre todas las direcciones

I.2.9 C Sección Eficaz de Absorción.

La energía absorbida por una partícula puede interpretarse como una fracción de la energía removida del haz incidente por un área equivalente C_{abs} . Esta energía electromagnética removida, se transformará en otras formas. Como dijimos toda la energía removida del haz incidente será atribuida a los efectos de absorción y scattering. (Ver Fig. I.2.10.)

I.2.10 Aplicación del Teorema de Conservación de la Energía.

Por aplicación del principio de conservación de la energía obtenemos:

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}}. \quad \text{I.2.10.1}$$

Se aclara nuevamente que es una ecuación escrita en función de secciones eficaces (tienen dimensiones de área) y son proporcionales a la energía. En general dependen de la polarización del haz incidente y de la posición de la partícula.

Para partículas no absorbentes

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{sca}} \quad \text{I.2.10.2}$$

I.2.10 Aplicación del Teorema de Conservación de la Energía.

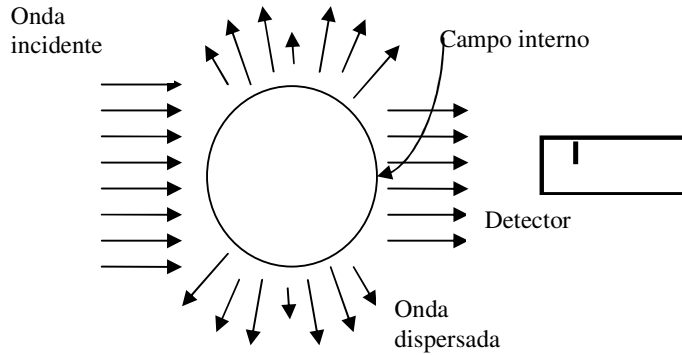


Fig.I.2.10.1 Situación de los campos de la onda incidente, el dispersado por scattering y el interno. Se verá que el detector registra la interferencia entre el campo incidente y el interno

Este balance puede plantearse de otra manera, considerando la energía que recibe un detector ubicado a continuación de una partícula dispersora irradiada por una fuente. La energía que recibirá el detector es:

$$\begin{aligned}
 U &= U_i + U_s + U_{ext} \\
 U &= \iint_D S_i \cdot \hat{e}_z dx dy + \iint_D S_s \cdot \hat{e}_z dx dy + \iint_D S_{ext} \cdot \hat{e}_z dx dy \\
 U &= I_i [A(D) - C_{ext}]
 \end{aligned}
 \tag{I.2.10.3}$$

Donde U_i es la energía incidente en el detector de área $A(D)$, U_s es la energía correspondiente a las partículas dispersoras tomadas por el detector y U_{ext} representa la fracción de energía que no es detectada (extinción). La energía C_{ext} es nula si se retira la partícula. U_{ext} es la manifestación de la interferencia entre el haz incidente y la radiación dispersada directa. Como resumen:

Extinción= interferencia entre luz dispersada directa y radiación incidente [5][8]. En esta ecuación puede demostrarse que el tercer término que es la radiación dispersada que ingresa al detector es despreciable si el ángulo subtendido por el detector es pequeño

I.2.11 Conservación de la Cantidad de Movimiento.

De acuerdo a la teoría de Maxwell la luz posee cantidad de movimiento además de energía. La dirección de esa cantidad de movimiento es la de propagación de la luz, y su magnitud está dada por

$$cantidad\ de\ movimiento = \frac{energía}{c} \quad \text{I.2.11.1}$$

siendo c la velocidad de la luz. Consideremos la componente de cantidad de movimiento en la dirección de propagación. La cantidad de movimiento removido del haz original es proporcional a C_{ext} . La parte C_{abs} no es reemplazada, pero la parte C_{sca} es parcialmente reemplazada por la componente directa de la cantidad de movimiento de la luz dispersada por scattering. Esta componente en cualquier dirección es proporcional a $I \cos \theta$. La cantidad de movimiento de la luz dispersada por la partícula en la dirección de propagación del haz es

$$\langle \cos \theta \rangle C_{sca} = \frac{1}{k^2} \int F(\theta, \varphi) \cos \theta d\omega \quad \text{I.2.11.2}$$

Conviene aclarar que C_{sca} es proporcional a la energía y que debe dividirse por c para hallar la cantidad de movimiento. El valor $\langle \cos \theta \rangle$ se suele llamar “ g ” *parámetro de asimetría*. La media de $\cos \theta$ se calcula utilizando un peso dado por la función de scattering. Se puede encontrar así la expresión de la cantidad de movimiento que es dada a la partícula dispersora. Para hallarlo basta restar de la parte de la cantidad de movimiento que es removida del haz incidente C_{ext} la parte de la cantidad de movimiento de la luz dispersada por la partícula en la dirección de propagación del haz es decir

$$C_{pr} = C_{ext} - \overline{\cos \theta} C_{sca} \quad \text{I.2.11.3}$$

En conclusión, se aplica una cierta fuerza a la partícula dispersora en la dirección de propagación del haz incidente. Este es el fenómeno conocido como *presión de radiación*, de ahí el subíndice pr de C

I.2.12 Factores de Eficiencia.

Se definen como

$$\begin{aligned} Q_{ext} &= \frac{C_{ext}}{G} & Q_{abs} &= \frac{C_{abs}}{G} \\ Q_{sca} &= \frac{C_{sca}}{G} & Q_{pr} &= \frac{C_{pr}}{G} \end{aligned} \quad \text{I.2.12.1}$$

Donde G es la sección transversal geométrica de la partícula. Para una esfera de radio a la sección eficaz es πa^2 . La palabra eficiencia puede sugerir que los valores de Q deberían ser menores que la unidad pero ocurre que hay partículas que absorben mucho mas que su

sección eficaz. En general dependen de la orientación de la partícula y del estado de polarización de la onda incidente, siendo para esferas independiente de estas magnitudes.

En general vale

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{sca} \quad \text{I.2.12.2}$$

I.3. Efectos de la Polarización y la Fase sobre la Intensidad de la Luz Dispersada.

I.3.1. Fórmulas de Fresnel.

Hasta ahora solo se tuvo en cuenta la intensidad de la luz dispersada. Por otra parte las expresiones que describen la radiación proveniente de un plano de cargas oscilantes [3][5] permiten establecer (ver I.3.2.) una analogía entre los campos dispersados por este y los dispersados por una partícula. Cuando se estudia la reflexión de un rayo oblicuo en un plano material se sabe que su comportamiento es diferente según su polarización. Este plano debe tener dimensiones mayores que la longitud de onda incidente. Los resultados pueden comprenderse analizando los coeficientes de Fresnel [5][10][11] que dependen de los ángulos de incidencia y del índice de refracción relativo m , un escalar complejo. Estos coeficientes relacionan las componentes de campo eléctrico paralelo y perpendicular al plano de incidencia.

Si se considera el límite entre 2 medios de índice $N_1 = n_1 + ik_1$ complejo y $N_2 = n_2$ real y se aplican las ecuaciones de Maxwell de manera tal que el campo eléctrico y el magnético sean continuos, debe cumplirse que para incidencia normal e iguales permeabilidades magnéticas μ , aplicando la condición de continuidad para el campo $\vec{E}$ a través de la superficie resulta

$$\vec{E}_i + \vec{E}_r = \vec{E}_t \quad \text{I.3.1.1}$$

$$\text{y } \vec{E}_i - \vec{E}_r = \frac{N_1}{N_2} \vec{E}_t \quad \text{I.3.1.2}$$

por aplicación de la condición de continuidad de la componente tangencial del campo magnético. Los subíndices indican campos incidentes, reflejados y transmitidos respectivamente. Las relaciones entre ellos se expresan a través de los coeficientes de transmisión y reflexión

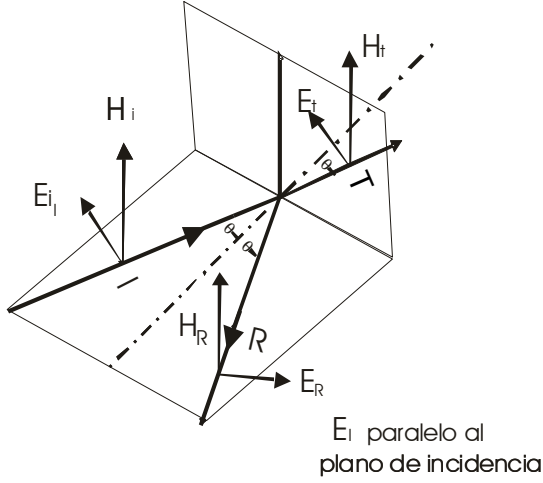
$$E_r = \bar{r}E_i \quad E_t = \bar{t}E_i \quad \text{I.3.1.3}$$

$$\text{si llamamos a } \frac{N_1}{N_2} = m = n + ik \quad \text{I.3.1.4a}$$

$$\text{o índice relativo entonces } \bar{r} = \frac{1-m}{1+m} \quad \text{I.3.1.4b}$$

$$\text{y } \bar{t} = \frac{2}{1+m} \quad \text{I.3.1.5}$$

$$\text{siendo la reflectancia } R = |\bar{r}|^2 \quad \text{I.3.1.6}$$



$$\text{Fracción reflejada}$$

$$R(\alpha_i) = \frac{\tan^2(\alpha_i - \alpha_t)}{\tan^2(\alpha_i + \alpha_t)}$$

Fig. I.3.1.1 Representación de los campos eléctricos incidente y reflejado en un plano con un ángulo de incidencia distinto del normal

Para incidencia oblicua por motivos análogos debe cumplirse para el caso de campo eléctrico paralelo al plano de incidencia (está definido por los rayos incidente y reflejado)

$$\vec{E}_{\parallel i} \cos \Theta_i + \vec{E}_{\parallel r} \cos \Theta_r = \vec{E}_{\parallel t} \cos \Theta_t \quad \text{I.3.1.7}$$

$$\vec{H}_{\perp i} + \vec{H}_{\perp r} = \vec{H}_{\perp t}$$

si las μ son iguales

$$\vec{E}_{\parallel i} - \vec{E}_{\parallel r} = \frac{N_1}{N_2} \vec{E}_{\parallel t} \quad \text{I.3.1.8}$$

y valiéndose entre los ángulos Θ incidente y transmitido la ley de Snell generalizada

$$\sin \Theta_t = \frac{\sin \Theta_i}{m} \quad \text{I.3.1.9}$$

Así los coeficientes de transmisión y reflexión quedan [12][13]

$$\bar{r}_{\parallel} = \frac{\vec{E}_{\parallel r}}{\vec{E}_{\parallel i}} = \frac{\cos \Theta_t - m \cos \Theta_i}{\cos \Theta_t + m \cos \Theta_i} \quad \text{I.3.1.10}$$

$$\bar{t}_{\parallel} = \frac{\vec{E}_{\parallel t}}{\vec{E}_{\parallel i}} = \frac{2 \cos \Theta_i}{\cos \Theta_t + m \cos \Theta_i} \quad \text{I.3.1.11}$$

I.3.2. Analogía entre el Campo de Una Partícula y el Campo en una Placa.

Estos coeficientes para el caso de campo eléctrico perpendicular paralelo al plano de incidencia son

$$\bar{r}_{\perp} = \frac{\vec{E}_{\perp r}}{\vec{E}_{\perp i}} = \frac{\cos \Theta_i - m \cos \Theta_t}{\cos \Theta_i + m \cos \Theta_t} \quad \text{I.3.1.12}$$

$$\bar{t}_{\perp} = \frac{\vec{E}_{\perp t}}{\vec{E}_{\perp i}} = \frac{2 \cos \Theta_i}{\cos \Theta_i + m \cos \Theta_t} \quad \text{I.3.1.13}$$

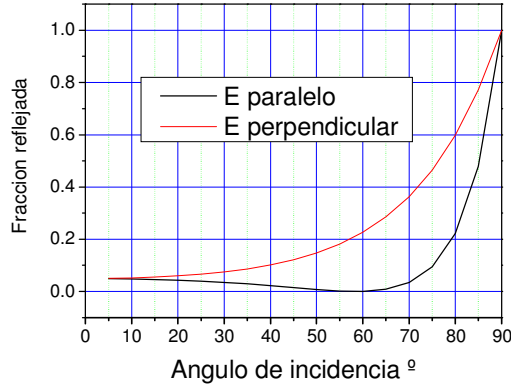


Fig. I.3.1.2 Fracción de intensidad reflejada en un plano en función del, ángulo de incidencia (representación de las expresiones I.3.1.10 y I.3.1.12)

La forma más general de expresar luz polarizada que se propaga en el eje z es considerar que el vector campo eléctrico describe una elipse de vibración cuya ecuación es [4][10]

$$E = A \cos(kz - \omega t) - B \sin(kz - \omega t) \quad \text{I.3.1.14}$$

Debe mencionarse que a veces el plano de polarización puede cambiar según el tipo de medio que atraviese el haz, esto en principio está asociado al índice complejo de refracción. Si varía la parte real, tendremos un material con diferente índice según la dirección de propagación o material birrefringente lineal. Si la parte imaginaria varía con la dirección, será linealmente dicróica. Análogamente si el cambio es en la parte real por el sentido de rotación será circularmente birrefringente y por la parte imaginaria circularmente dicróica. Se verán detalles en el I.3.6.

I.3.2. Analogía entre el Campo de Una Partícula y el Campo en una Placa.

Es sabido que tanto las superficies reflectoras como los aglomerados de partículas tienen efectos sobre la polarización de la luz. La analogía se refiere a los campos presentes

I.3.3. Intensidad para muchas Partículas Considerando la Polarización.

en el plano y en la partícula. Los campos y la intensidad detectable, pueden ser determinados en el caso de la placa o slab utilizando las expresiones de Fresnel siempre que esta sea de mayores dimensiones que la longitud de onda. Tampoco puede aplicarse a la partícula a menos que sea mucho mayor que la longitud de onda, en este caso aceptaremos que las partículas son suficientemente pequeñas. Algunos autores advierten que no se debe utilizar esta analogía para explicar ciertos fenómenos, por ejemplo se sugirió que la luz dispersada por las moléculas de aire podían deberse a la polarización por reflexión y no a la eficiencia de los dipolos para reirradiar en azul [5][3].

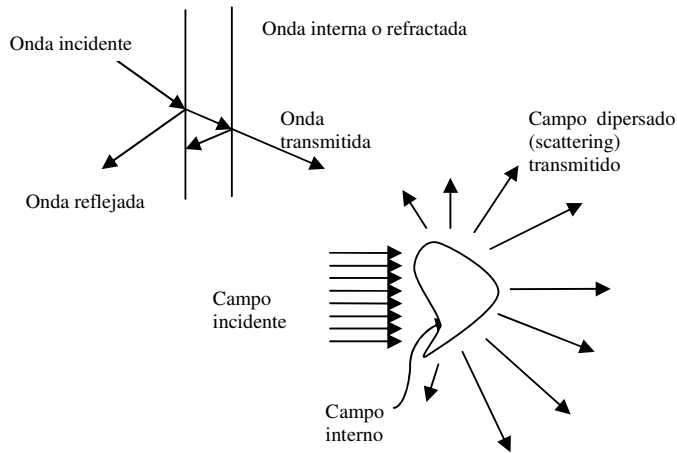


Fig.I.3.2.1 Analogía entre los campos presentes en un plano seminfinito y una partícula cuando incide sobre ellos un haz.

Plano de placas paralelas	Partícula
Onda incidente	Campo incidente
Onda reflejada+onda transmitida	Campo dispersado por scattering
Onda refractada o interna	Campo interno

I.3.3. Intensidad para muchas Partículas Considerando la Polarización.

En este caso todavía no incluiremos la influencia de la diferencia de fase entre dispersores. Para una disposición delgada de partículas sobre las que incide radiación polarizador de intensidad I_0 , cada partícula reirradiará una cantidad I_i , que puede expresarse como:

$$I_i = \frac{1}{k^2 r^2} F_i(\theta, \varphi) I_0 \quad \text{I.3.3.1}$$

I.3.3. Intensidad para muchas Partículas Considerando la Polarización.

En esta ecuación F_i es la *matriz de scattering* de una partícula. Si los efectos de las fases pueden despreciarse, la contribución de todas las partículas del ensamble puede escribirse como:

$$F(\theta, \varphi) = \sum_i F_i(\theta, \varphi) \quad \text{I.3.3.2}$$

Esta expresión puede aplicarse al caso de N partículas por unidad de volumen de igual matriz de scattering $F(\theta, \phi)$ para un volumen V y así calcular la intensidad a una distancia r como

$$I = \frac{NV}{k^2 r^2} F(\theta, \varphi) I_0 \quad \text{I.3.3.3}$$

Si existen otras polarizaciones, la suma sobre los F_{ik} puede ser mantenida, en este caso el índice i corresponde a los distintos dispersores y k a los diferentes diámetros. Si se tienen partículas esféricas y no tienen todas igual tamaño Q_{ext} será función del radio a , y ya no valdrá:

$$C_{ext} = \pi a^2 Q_{ext} \quad \text{I.3.3.4}$$

sino que deberá tenerse en cuenta la distribución de las n partículas

$$\text{Es decir } \sigma = \int_0^{\infty} \pi a^2 Q_{ext}(a) N(a) da \quad \text{I.3.3.5}$$

será el coeficiente de extinción del medio.

I.3.4. Parámetros de Stokes. Matriz de Müller.

Como fuera mencionado antes $F(\theta, \phi)$ depende de la forma y el tamaño de la partícula dispersora. Esta función, en rigor es una matriz que vincula las intensidades y polarizaciones de la luz incidente con las intensidades y polarizaciones de la luz dispersada esto es:

$$\begin{bmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{bmatrix} = \frac{1}{k^2 r^2} [F] \begin{bmatrix} I_0 \\ Q_0 \\ U_0 \\ V_0 \end{bmatrix} \quad \text{I.3.4.1}$$

I, Q, U y V son los parámetros de Stokes y corresponden a la luz dispersada o incidente (subíndice 0). Los parámetros de Stokes se introducen pues es posible medirlos directamente [4][5]. Para luz polarizada los vectores de Stokes de componentes I, Q, U, V presentan el siguiente aspecto:

luz polarizada linealmente

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1 \\ \cos 2\gamma \\ \sin 2\gamma \\ 0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$0^\circ \text{ lph} \quad 90^\circ \text{ lpv} \quad +45^\circ \quad -45^\circ \quad \gamma \quad \text{luz no polarizada}$

I.3.4.2

luz polarizada circularmente

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$$

derecha izquierda

La matriz **F** consiste de 16 componentes (ver I.3.7), cada uno de ellos una función real de las de las direcciones de incidencia y scattering.

La primera de estas 4 ecuaciones contenidas en esta matriz puede escribirse así

$$I = \frac{1}{k^2 r^2} \{ F_{11} I_0 + F_{12} Q_0 + F_{13} U_0 + F_{14} V_0 \} \quad \text{I.3.4.3}$$

La forma en que la luz incidente depende de esta matriz puede obtenerse dividiendo por I_0 . Resumiendo, la matriz de scattering o de Müller (como se la denomina en elipsometría) vincula el vector de Stokes “incidente” con el “transmitido”.

$$F = F_{11} + F_{12} \frac{Q_0}{I_0} + F_{13} \frac{U_0}{I_0} + F_{14} \frac{V_0}{I_0} \quad \text{I.3.4.4}$$

Para luz incidente natural los dos últimos términos son cero. En general **F** es una matriz asimétrica. Para una sola partícula el número de constantes independientes se reduce a 7. Para una nube consistente de muchas partículas el número de elementos es efectivamente 16. La existencia de simetría reduce aún más el número de elementos, por ejemplo para una partícula esférica homogénea la matriz de scattering tiene 10 elementos nulos y los otros 6 son funciones de $J_1(\theta)$ y $J_2(\theta)$.

I.3.5. Relaciones de Fase en una Onda Plana Propagante.

Como se dijo, la luz dispersada no solo está caracterizada por la intensidad sino también por la fase y la polarización. El efecto de la polarización ya fue introducido [4][5][8] para una y muchas partículas y se manifiesta por el cambio en los elementos de la matriz **F**.

En principio el problema de resolver el efecto de la fase se reducirá a superponer una onda plana (que será la onda incidente) con otra esférica que provendrá del dispersor. Si consideramos una fuente de luz a distancia infinita, el frente onda en alguna posición podrá ser tratado como una onda plana de intensidad constante. La deducción que sigue es similar a la expuesta por [8]. El campo eléctrico o magnético que se propaga en la dirección z podrá ser descrito en forma escalar como

$$u = e^{-ikz + i\alpha t}$$

I.3.5.1

Llamaremos a esta onda u , perturbación. La luz polarizada puede ser caracterizada por 2 de estas amplitudes, una por cada eje perpendicular a la dirección de propagación. Esquematizaremos los frentes de onda como dos líneas paralelas donde la onda tendrá fase constante.

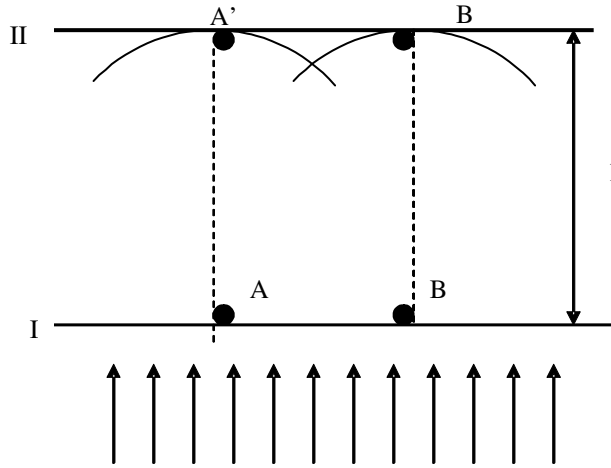


Fig. I.3.5.1 Frente de onda incidente en el plano I y generación del frente de onda II considerando interferencia de ondas esféricas (Fresnel Young).

Los puntos del frente de onda II son producidos por la envolvente de las ondas esféricas cuyos centros son todos los puntos del frente de onda I. Así A' es consecuencia de las perturbaciones del punto A en el frente de onda I y también de los puntos que lo rodean. Se establecerá que porción del entorno de A contribuye al campo en A' . Aplicando el principio de interferencia, las perturbaciones deben sumarse considerando su fase. Cada elemento de superficie dS , contribuye en A' de la siguiente forma:

$$q dS \frac{e^{-ikr}}{r} u_I$$

I.3.5.2

Donde el parámetro q se deducirá a continuación. La contribución de todo el frente de onda I será

$$u_{II} = q \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-ikr}}{r} u_I dS \quad \text{I.3.5.3}$$

El origen de coordenadas esta considerado en I, u_I es la perturbación en cualquier punto de ese plano, r la distancia entre A y A'. También se supone que $dS = dx dy$ y que dx y dy son pequeños respecto de l . Con las anteriores suposiciones vale

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \approx l + \frac{1}{2l}(x^2 + y^2) \quad \text{I.3.5.4}$$

Así, reemplazando en el exponente y en el denominador de **I.3.5.2** e integrando, obtenemos

$$u_{II} = \frac{q}{l} e^{-ikl} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u_I e^{\frac{-ik(x^2+y^2)}{2l}} dx dy. \quad \text{I.3.5.5}$$

El término u_I en general depende de las coordenadas x e y , pero en este caso lo consideraremos independiente de las mismas. La integral doble restante es de variables separables, el resultado por separado de cada una es:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{-ikx^2}{2l}} dx = \left(\frac{2\pi l}{k} \right)^{1/2} e^{-i\pi/4} = e^{-i\pi/4} (l\lambda)^{1/2} \quad \text{I.3.5.6}$$

Y el de la doble integral será $-i(l\lambda)$ **I.3.5.6b**

El resultado para el plano de fase constante o frente de onda u_{II} debe ser :

$$u_{II} = e^{-ikl} u_I \quad \text{I.3.5.7}$$

Reemplazando **I.3.5.6b** en **I.3.5.5** obtenemos

$$\zeta = \frac{i}{\lambda} \quad \text{I.3.5.8}$$

es decir la expresión inicial donde se ha reemplazado ζ por i/λ .

Concluyendo, podemos decir que la perturbación causada por un área dS de un frente de onda u_I , en un punto a distancia r (no muy diferente de la dirección de propagación) es proporcional al área dS y a la recíproca de la distancia, mientras que la fase depende linealmente de la distancia $r \sim \lambda$.

Esta expresión puede interpretarse como si un punto en el frente de onda II a distancia l del frente de onda I recibe sólo contribuciones en fase de un área $l\lambda$ y ninguna otra en absoluto del resto de la superficie de ese frente de onda. Como ejemplo podemos mencionar una lente. [8] Considerando su área, un haz que la atraviese, emerge con la misma fase. Si consideramos un frente de onda alejado una distancia igual a la focal de la lente la intensidad medida en un punto (sin colocar la lente) sería proporcional a $f\lambda$

mientras que con la lente sería proporcional a S (área de la lente) la amplitud crecerá en un factor $S/f\lambda$ y la intensidad lo hará con el cuadrado de este factor.

I.3.6. La Fórmula de Extinción. Sección Eficaz de Extinción.

Se analizarán las relaciones generales de la fase de una onda dispersada por scattering. Por medio de la función de amplitud compleja $J(\theta, \phi)$ se describirán amplitud y fase de una onda escalar dispersada. El valor de la función de amplitud en la dirección de propagación puede expresarse como $J(0,0)$, abreviadamente $J(0)$. Todo lo dicho valdrá si $J(0)$ no depende de la polarización. En el capítulo II se utilizará esta función en la llamada *matriz de Jones*. Queremos determinar la intensidad en un punto a una distancia z en la dirección de propagación para una partícula dispersora, primero sumaremos los campos u_0 (perturbación incidente) y u campo dispersado. Supongamos coleccionar la luz en las cercanías de un punto O como se indica en la figura I.3.5.1. Consideremos las coordenadas de un punto cercano digamos x e y mucho menores que z la distancia desde la partícula al punto O .

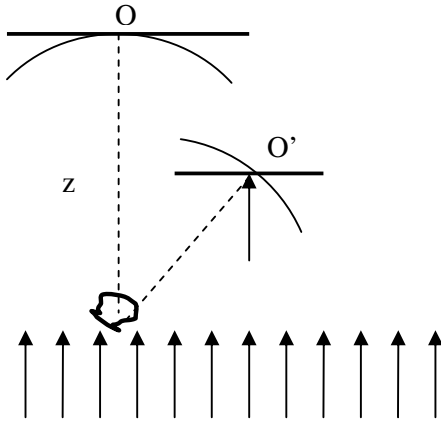


Fig. I.3.5.1 Interferencia entre el frente de onda incidente O y el dispersado O' . En O no es posible diferenciar los haces provenientes de la fuente y los dispersados por el objeto

Como vimos, podemos aproximar

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \approx z + \frac{1}{2z}(x^2 + y^2) \quad \text{I.3.6.1}$$

Si sumamos los campos, una onda plana más una esférica, obtenemos

$$u_0 + u = e^{-ikz} + J(0) \frac{e^{-ikz} e^{-ik \frac{x^2+y^2}{2z}}}{ikz} = u_0 \left\{ 1 + J(0) \frac{e^{-ik \frac{x^2+y^2}{2z}}}{ikz} \right\} \quad \text{I.3.6.2}$$

Para obtener la intensidad debemos obtener el cuadrado del módulo y considerar que el segundo término de la última igualdad es mucho menor que uno entonces:

$$|u_0 + u|^2 = I_0 \left(1 + \frac{2}{kz} \operatorname{Re} \left\{ \frac{J(0)}{i} e^{-ik \frac{x^2+y^2}{2z}} \right\} \right) \quad \text{I.3.6.3}$$

Para demostrar lo anterior debemos considerar

$$a = \operatorname{Re} \left\{ J(0) \frac{e^{-ik \frac{x^2+y^2}{2z}}}{ikz} \right\} \text{ y } b = \operatorname{Im} \left\{ J(0) \frac{e^{-ik \frac{x^2+y^2}{2z}}}{ikz} \right\}$$

Si hacemos

$$|1 + a + ib|^2 = (1 + a + ib)(1 + a - ib) = (1 + a)^2 - b^2 = 1 + 2a + a^2 - b^2 \approx 1 + 2a = 1 + 2 \operatorname{Re} \left\{ J(0) \frac{e^{-ik \frac{x^2+y^2}{2z}}}{ikz} \right\} \quad \text{I.3.6.4}$$

pues a y b son pequeños al ser z grande. Para continuar con la deducción llamemos ξ al exponente de “e” y desarrollemos la parte real.

$$\operatorname{Re} \left\{ \frac{J(0) \cos(-\xi)}{i} + \frac{iJ(0) \operatorname{sen}(-\xi)}{i} \right\} = \operatorname{Re} \{ -iJ(0) \cos(-\xi) + (-i)iJ(0) \operatorname{sen}(-\xi) \} = -J(0) \operatorname{sen}(\xi) \text{ y así } 1 + 2a = 1 - 2J(0) \operatorname{sen}(\xi) \quad \text{I.3.6.5}$$

Así el signo menos en la ecuación **I.3.6.5** indica que la cantidad de luz obturada que reduce la original será como si un área C_{ext} se hubiese interpuesto. Para obtener ese valor se debe realizar la integral doble de **I.3.6.3**. Parte de la resolución de este cálculo incluye obtener:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik \frac{(x^2+y^2)}{2l}} dx dy \quad \text{I.3.6.6}$$

que corresponde a dos integrales de Fresnel y que ya fue resuelta (**I.3.5.5**). El resultado

$$\text{final es } C_{\text{ext}} = \frac{4\pi}{k^2} \operatorname{Re}\{J(0)\} \quad \text{I.3.6.7}$$

es decir, esto no corresponde a un bloqueo dado por el área geométrica de la partícula sino a un efecto de interferencia haciendo que C_{ext} pueda tomar valores mayores o menores que el área geométrica. La onda dispersada solo remueve una parte de la onda original por un

fenómeno de interferencia. La onda dispersada directa tiene una débil influencia de manera tal que aunque z crezca la energía removida depende del área C_{ext} .

Si se divide la expresión encontrada para C_{ext} por πa^2 , se puede introducir el *parámetro de tamaño* x ; en este caso $x=ka$ obteniéndose el factor de eficiencia de extinción Q_{ext}

$$Q_{ext} = \frac{4}{x^2} \text{Re}\{J(0)\} \quad \text{I.3.6.8}$$

El parámetro de tamaño permite establecer un factor de escala y permite tratar como similares problemas para diferentes diámetros de partículas interactuando con radiación de diferentes longitudes de onda.

I.3.7. Obtención de la Matriz de Müller para un Dipolo Oscilante.

Determinaremos la matriz de Müller para el caso de una carga no ligada [4]. El método consistirá en hallar primero S' aplicando las expresiones I.3.7.1, esto es el vector de Stokes correspondiente al campo irradiado por la partícula a una distancia R donde valga la aproximación de campo lejano.

$$\begin{aligned} S_0 &= E_{0x}^2 + E_{0y}^2 = I \\ S_1 &= E_{0x}^2 - E_{0y}^2 = Q \\ S_2 &= 2E_{0x}E_{0y} \cos \delta = U \\ S_3 &= 2E_{0x}E_{0y} \sin \delta = V \end{aligned} \quad \text{I.3.7.1}$$

Aquí $\delta_x(t)$ y $\delta_y(t)$ son las fases instantáneas siendo $\delta = \delta_y(t) - \delta_x(t)$. Las componentes del campo serán indicadas en coordenadas polares θ y ϕ de acuerdo a la figura I.3.8.1. Una vez determinado el vector de Stokes, se expresará S' en función de los elementos de S . A partir de esa expresión, agrupando en forma matricial se obtiene la expresión de la matriz de Müller como vínculo entre S y S' .

Comenzaremos rescribiendo I.1.1.8 (se ha puesto el campo eléctrico en función de la aceleración).

$$\begin{aligned} E_\theta &= \frac{q^2}{mc^2 R} E_{0x} \exp(i\delta_x) \cos \theta \\ E_\phi &= \frac{q^2}{mc^2 R} E_{0y} \exp(i\delta_y) \sin \theta \end{aligned} \quad \text{I.3.7.2}$$

las ecuaciones anteriores se obtienen considerando un sistema coordenado con $\phi=0$

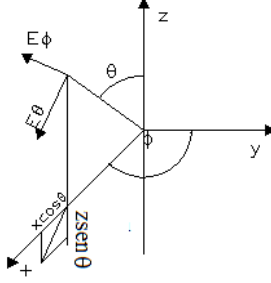


Fig I.3.8.1 Sistema de coordenadas correspondiente a la ecuación de campo de un dipolo. Obsérvese que $\phi=0$.

partiendo de las anteriores ecuaciones y aplicando I.3.7.1 (los índices x e y deben reemplazarse por θ y Φ) se obtiene el vector de Stokes a la “salida” del sistema esto es la intensidad irradiada. .

$$S' = \frac{1}{2} \left(\frac{q^2}{mc^2 R} \right)^2 \begin{pmatrix} S_0(1 + \cos^2 \theta) + S_1 \sin^2 \theta \\ S_0 \sin^2 \theta + S_1(1 + \cos^2 \theta) \\ 2S_2 \cos \theta \\ 2S_3 \cos \theta \end{pmatrix} \quad \text{I.3.7.3}$$

de aquí despejamos la matriz de Müller que corresponde a un polarizador

$$M = \frac{1}{2} \left(\frac{q^2}{mc^2 R} \right)^2 \begin{pmatrix} 1 + \cos^2 \theta & \sin^2 \theta & 0 & 0 \\ \sin^2 \theta & 1 + \cos^2 \theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \cos \theta \end{pmatrix} \quad \text{I.3.7.4}$$

Cuando se aplica luz no polarizada S_0 , se obtiene luz parcialmente polarizada. Esto se analizará con más detalle.

Si en la expresión de S' se toma el factor que incluye constantes físicas igual a la unidad y como sabemos que la intensidad será proporcional a S_0' , primer elemento del vector de Stokes (proporcional al vector de Poynting), podemos escribir:

$$I(\theta) = \frac{1}{2} [S_0(1 + \cos^2 \theta) + S_1 \sin^2 \theta] \quad \text{I.3.7.5}$$

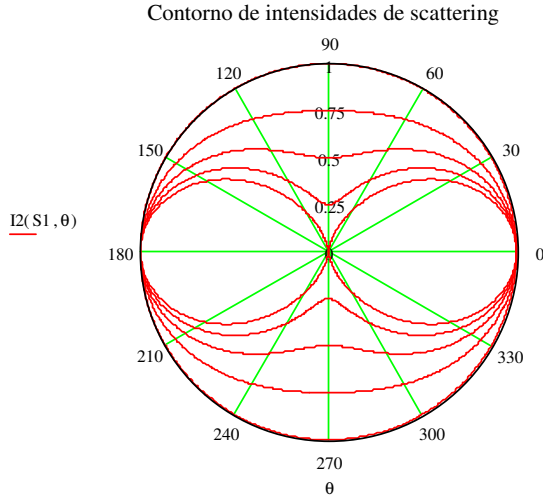


Fig I.3.7.2 Contorno de intensidades de scattering. La LPV corresponde al contorno externo. La LPH corresponde al contorno mas interno. Estos perfiles podrían considerarse la traza del diagrama de la figura I.1.2.1

En la figura **I.3.7.2** se muestran diferentes contornos de intensidad dispersada. Considerando $S_0 = 1$ (luz no polarizada) y luz linealmente polarizada en diferentes grados los valores de S_1 van desde -1 a 1 en pasos de valor 0.5 .

El contorno externo corresponde a LPV y el interno a LPH. En este último la intensidad se anula para 90° y 270° , es decir que aparecen fuertes cambios según la polarización de la luz incidente.

Ya se dedujo que la matriz de Müller para la carga no ligada correspondía a la de un polarizador. Para distintas polarizaciones de la luz incidente por ejemplo si $S_0=1$ y $S_1=-1$ (LNP) +(LPV) es decir luz parcialmente polarizada de la ecuación **I.3.7.3** se obtiene

$$I(\theta) = \frac{1}{2} [1 + \cos 2\theta] \quad . \quad \text{I.3.7.6}$$

$$\text{Si se cambia por } S_0=1 \text{ y } S_1=1 \quad I(\theta) = \frac{1}{2} [1 + 1] \quad \text{I.3.7.7}$$

es decir intensidad constante. Si la luz incidente es *no polarizada* es decir $S_1=0$ se obtiene

$$I(\theta) = \frac{1}{2} [1 + \cos^2 \theta] \quad \text{I.3.8.6}$$

es decir luz parcialmente polarizada [4][13]. El grado de polarización cuando incide luz no polarizada depende del ángulo de scattering θ . Puede calcularse como

$$P = \left| \frac{\sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta} \right|$$

3.11.7

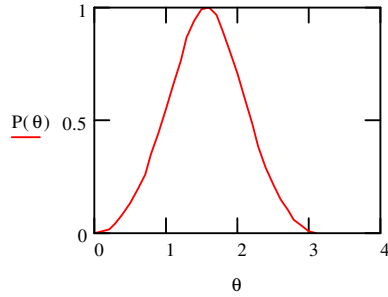


Fig I.3.7.3 Intensidad de la luz polarizada en función del ángulo de Scattering θ

Si incide luz LPH la radiación dispersada también es LPH. Esto puede verse de la expresión del vector de Stokes **I.3.8.12** si se hace $S_0=S_1$ y $S_2=S_3=0$. Reemplazando se obtiene un vector de la forma $[1 \ 1 \ 0 \ 0]^T$ (las constantes se pueden suponer unitarias). Para una *carga ligada* el comportamiento respecto de la polarización es esencialmente similar, este caso es importante pues ya fue explicado como scattering de Rayleigh. El aspecto diferente radica en que ahora la intensidad irradiada **depende de ω^{-4}** .

Partiendo de la expresión del movimiento de un electrón ligado de masa m sometido a un campo externo $\mathbf{E}$ obtenemos $m \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + k\vec{r} = e\vec{E}$ **I.3.9.8** de aquí se deduce para un campo $\mathbf{E}$ con componentes en x e y [4] que

$$S' = \frac{1}{2} \left(\frac{q^2}{mc^2(\omega^2 - \omega_0^2)} \right)^2 \omega^4 \begin{pmatrix} S_0(1 + \cos^2 \theta) + S_1 \sin^2 \theta \\ S_0 \sin^2 \theta + S_1(1 + \cos^2 \theta) \\ 2S_2 \cos \theta \\ 2S_3 \cos \theta \end{pmatrix} \quad \text{I.3.8.9}$$

Esta expresión es similar a la obtenida en la **1.4.35** considerando para luz no polarizada y partiendo de una ecuación de movimiento unidimensional sin considerar amortiguamiento.

I.3.8. Medición de la Distribución Angular de Intensidad.

En estos métodos la muestra se coloca en un portamuestras cilíndrico en una base circular. Concéntrico a esta base graduada angularmente es posible desplazar un telescopio (goniómetro) que describe distintos *ángulos de observación* θ entre el haz y la dirección de

I.3.8. Medición de la Distribución Angular de Intensidad.

observación. Un fotomultiplicador va acoplado a este último, su señal es proporcional a la intensidad de la luz dispersada.

Una de las ventajas es la de emplear solamente una longitud de onda, así basta con incidir sobre la muestra directamente con un láser He-Ne. Se requiere una sola dilución del producto, y no es necesario saber la concentración de sólidos en la muestra. Finalmente, este método es menos sensible a los cambios en el índice complejo de la refracción de las partículas.

El esquema del equipo utilizado como arreglo experimental es

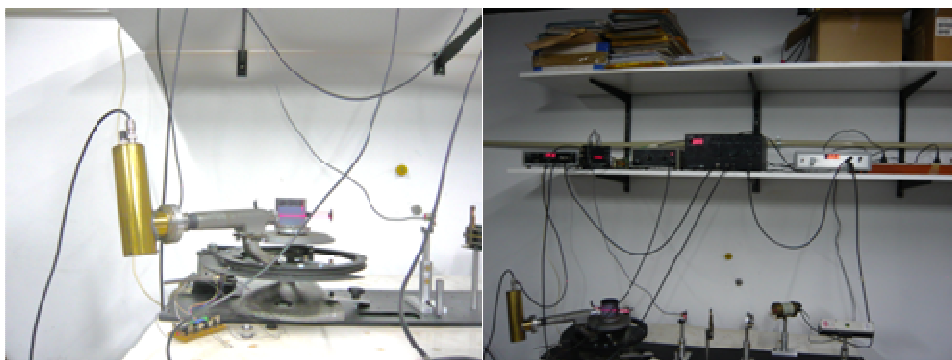
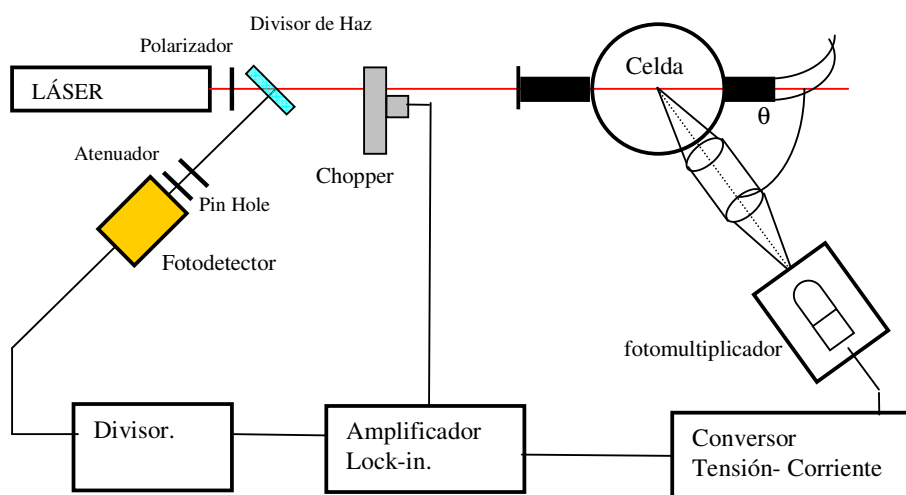


Fig I.3.8.1 Arriba, esquema de un sistema detector de intensidad angular. Abajo a la izquierda detalle de la celda donde puede apreciarse el haz de He Ne atravesando la solución de partículas y disposición de los instrumentos de medida y otros dispositivos (Centro de Investigaciones Ópticas CIC BA CONICET).

En las imágenes puede verse la disposición del portamuestra, la fuente en este caso un láser de He Ne. Las posibles causas de perturbación en la medida que han sido consideradas son:

Luz de fondo del ambiente: En este caso, para evitarla, se ha empleado un chopper (obturador periódico) y detección sincrónica por medio de un amplificador tipo lock-in al

que se le inyecta en una entrada una señal de igual frecuencia que la de la luz detectada por el fotomultiplicador.

Fluctuación de la intensidad del láser: para disminuir su efecto se emplea un divisor que realiza el cociente entre la señal proveniente del lock in y una muestra obtenida con un divisor de haz (beam splitter) del haz láser

Corrección por ángulo de lectura: el volumen del haz detectado por el fotomultiplicador varía con el ángulo θ de observación detectando menos luz cuando ese ángulo es de 90° .

La determinación de la intensidad se hace para 2 polarizaciones: paralela y perpendicular tomando como referencia el plano formado por la dirección del haz y el observador (detector). El motivo es que cada medición es absoluta y los resultados obtenidos por *teoría de Mie* (ver capítulo 2) están normalizados. La expresión **I.3.8.3** si las partículas son pequeñas respecto de la longitud de onda permitiría ajustar su tamaño. Por lo tanto para realizar el ajuste es necesario normalizar las medidas y esto se hace considerando que los valores obtenidos para 0° y 180° deben coincidir independientemente de la polarización mientras que para la polarización perpendicular al plano de incidencia (I_{par} paralelo al plano de observación definido por el haz y la dirección de observación) debe presentar intensidad nula cuando el ángulo de observación es de 90°

Finalmente el ajuste teórico puede lograrse superponiendo curvas obtenidas utilizando programas de cálculo sobre los resultados de medición. El criterio consiste en superponer las curvas en 0° . Para establecer la incertidumbre se obtuvo un par de curvas simuladas que excede en intensidad a las experimentales en 180° y otro par que esta por debajo. Los extremos del intervalo están dados para los ángulos a los que hemos introducido

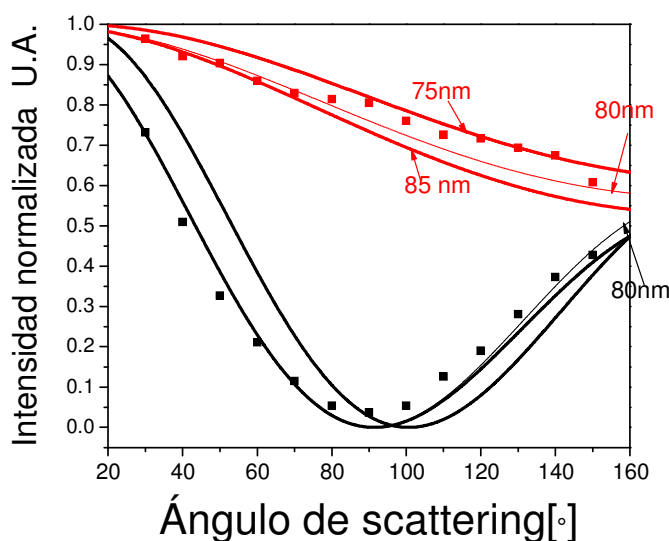


Fig. I.3.8.2 Ajuste de medidas de intensidad angular En líneas gruesas curvas extremas 85 y 75 nm. La línea delgada representa el mejor ajuste por teoría de Mie. En puntos cuadrados registros experimentales. Se hace notar que esta figura es una versión en coordenadas cartesianas de la figura I.3.7.2

I.4. Electromagnetismo en Nanoestructuras Metálicas.

En los últimos años han sido desarrollados muchos conceptos innovadores y aplicaciones de la óptica de metales. Para su mejor comprensión, es conveniente comenzar por una discusión de la *función dieléctrica* de metales, ya que la interacción entre la luz con nanoestructuras está oculta en la dependencia de la función dieléctrica ϵ con la frecuencia. Estudiaremos luego, las soluciones de las ecuaciones de Maxwell para las interfaces planas dieléctrico-metal noble [15], continuaremos con el resultado de esta interacción, esto es la propagación de *plasmones superficiales* y sus propiedades. Luego se analizarán las ondas evanescentes asociadas a los plasmones superficiales. Dado que las aplicaciones de los plasmones involucran la utilización de films delgados metálicos depositados sobre dieléctricos se deducirán *expresiones matriciales* para la reflectancia, (útiles para la implementación de algoritmos) una de las principales variables medidas cuando se utilizan estas estructuras como sensores.

I.4.1. La Función Dieléctrica.

Una de las propiedades ópticas más importantes de las sustancias es la *función dieléctrica compleja* que depende de la frecuencia de la luz. Esta propiedad es función a su vez de los electrones de la banda de conducción, considerando que éstos se mueven libremente dentro del material masivo (bulk). Además depende de los electrones provenientes de las excitaciones interbanda que pueden tener lugar si se excede la energía de la banda prohibida.

En nuestro marco suponemos que el campo eléctrico origina un desplazamiento $\mathbf{r}$ en las cargas y asociaremos este desplazamiento al momento dipolar $\boldsymbol{\mu}$ donde $\boldsymbol{\mu} = e\mathbf{r}$. Aquí e es la carga del electrón. El *modelo de Drude* de electrones libres en metales considera como tales a los electrones de la banda de valencia de los átomos. Cuando se aplica un campo eléctrico, los electrones libres se aceleran y entonces colisionan con tiempos característicos τ de scattering dados por la ecuación (segunda ley de Newton).

$$\frac{\partial \vec{p}}{\partial t} = -\frac{\vec{p}}{\tau} - e\vec{E} \quad \text{I.4.1.1}$$

donde $\mathbf{p}$ es el producto de la masa por la velocidad $m\mathbf{v}$, *cantidad de movimiento* de los electrones.

Considerando la densidad $\mathbf{J} = Ne\mathbf{v}$, la conductividad eléctrica en continua σ_0 está en consecuencia limitada por scattering y la medida de σ_0 permite determinar un valor de τ de acuerdo a

$$\sigma_0 = \frac{Ne^2\tau}{m_0} \quad \text{I.4.1.2}$$

En el modelo de Drude [6] la densidad de electrones libres N es igual a la densidad de átomos metálicos multiplicada por su valencia.

Como ejemplo se da una tabla con valores de densidad de electrones libres para algunos metales. Los valores de N están en el rango 10^{28} - 10^{29} m^{-3} . Estas enormes densidades de electrones libres explican porqué los metales tienen alta conductividad eléctrica y térmica. Las frecuencias de plasma han sido calculadas empleando la ecuación.

$$\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \right)^{1/2} \quad \text{I.4.1.3}$$

Sus valores están también en la **Tabla I.4.1 de densidad de electrones** junto con los valores de longitud de onda λ_p y el correspondiente ω_p [6]

I.4.2. Propagación de los Plasmones Superficiales.

Metal	Valencia	N 10 ²⁸ m ⁻³	$\omega_p/2\pi$ 10 ¹⁵ Hz	[nm]
Li (77K)	1	4.70	1.95	154
Na (5K)	1	2.65	1.46	205
KE(5K)	1	1.40	1.06	282
Rb (5K)	1	1.15	0.96	312
Cs (5K)	1	0.91	0.86	350
Cu	1	8.47	2.61	115
Ag	1	5.86	2.17	138
Au	1	5.90	2.18	138
Be	2	24.7	4.46	67
Mg	2	8.61	2.63	114
Ca	2	4.61	1.93	156
Al	3	18.1	3.82	79

Tabla I.4.1 Densidades electrónicas características de algunos metales .

Es evidente que los grandes valores de N corresponden a frecuencias de plasma en la región UV del espectro. En la región visible del espectro $\omega/2\pi \sim 10^{15}$ Hz estamos en general en una situación donde esto vale porque $\omega \gg \gamma$ y γ es típicamente del orden de 10^{-14} s, así la ecuación

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{I.4.1.2}$$

es una buena aproximación. Con ω_p en el ultravioleta, los fotones visibles tienen frecuencias debajo de ω_p y así ϵ_r es negativo. Esto significa que la reflectividad deberá ser 100 % hasta ω_p . Esto explica la primera y más obvia propiedad óptica de los metales, esto es, que son buenos reflectores a frecuencias visibles Para verificarlo puede reemplazarse en . **I.3.1.4b** la expresión **I.4.1.2** considerando el índice $N_1 = \epsilon^{1/2}$ y $N_2 = 1$

I.4.2. Propagación de los Plasmones Superficiales.

Podemos ubicar el marco teórico considerando la velocidad y el tamaño de los objetos. En el cuadro de la figura se establecen estos marcos y sus límites. A medida que la velocidad es mayor, necesitamos consideraciones relativistas. A medida que el tamaño es menor necesitamos considerar teorías cuánticas.

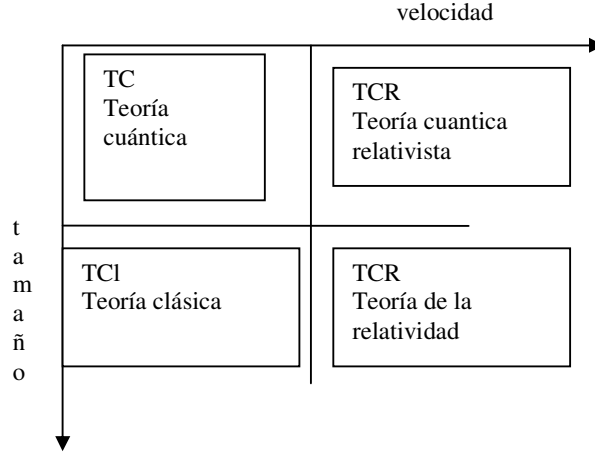


Fig I.4.2 Clasificación de los marcos teóricos aplicables según la velocidad y el tamaño de las partículas

Un tratamiento del problema que combina una visión macroscópica y microscópica de la materia nos permite utilizar las ecuaciones de Maxwell.[17]

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \text{microscópica} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{j} \quad \text{macroscópica} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= 0 \quad \text{microscópica} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 \quad \text{microscópica.}\end{aligned}\tag{I.4.2.1}$$

Algunas consideraciones relativas a los campos y los medios:

Los campos se expresan en función de la distancia al observador r y el tiempo t . Si el medio tiene respuesta *lineal* e *isótropa*, la polarización $\mathbf{P}$ inducida es paralela al campo inductor. Expresando la relación entre excitación y respuesta como una de tipo causa-efecto tenemos:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \int \chi(t, t') \vec{E}(\vec{r}, t') dt' \tag{I.4.2.2}$$

conocida como relación de Kramer Kronnig.

Esta expresión, representa la convolución entre el campo aplicado y la susceptancia χ característica del medio, dando cuenta que la respuesta del medio al campo aplicado *no es instantánea*. Adicionalmente, si se toma la transformada de Fourier sobre esta expresión en el campo de la frecuencia se obtiene un producto de transformadas de χ y $\mathbf{E}$ respectivamente. Introduciendo éstas en las ecuaciones de Maxwell a las que también se les aplica transformada

de Fourier junto con las ecuaciones constitutivas que tienen en cuenta el material, puede obtenerse una ecuación de onda en función de los parámetros del material y así deducir en que condiciones es posible su propagación y confinamiento.

Veamos esto detalladamente. Expresemos primero las ecuaciones de Maxwell en el campo frecuencial

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, \omega) = -\frac{i\omega \vec{B}(\vec{r}, \omega)}{c} \quad \text{I.4.2.2}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, \omega) = -i\omega \vec{D}(\vec{r}, \omega) + \vec{j}(\vec{r}, \omega) \quad \text{I.4.2.3}$$

Las ecuaciones constitutivas son:

$$\vec{D} = \epsilon(\omega) \vec{E} \quad \text{I.4.2.4}$$

$$\vec{B} = \mu(\omega) \vec{H} \quad \text{I.4.2.5}$$

En ausencia de fuentes libres tenemos:

$$\left(\nabla^2 + \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \epsilon \mu \right) \begin{bmatrix} \vec{E} \\ \vec{H} \\ \vec{B} \\ \vec{D} \end{bmatrix} = 0 \quad \text{I.4.2.6}$$

$$\text{En este caso la velocidad de fase de una onda monocromática será } v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon \mu}} \quad \text{I.4.2.7}$$

$$\text{y en óptica clásica } n = \sqrt{\epsilon \mu} \quad \text{I.4.2.8}$$

En medios lineales y sin pérdidas ϵ y μ son reales. Así la relación de Kramer Kronnig se

$$\text{reduce a } \vec{P} = \chi \vec{E}. \quad \text{I.4.2.9}$$

Observaciones

1) $\mathbf{P}$ y $\mathbf{E}$ pueden estar desfasados temporalmente. En los metales $\mathbf{P}$ apunta en dirección opuesta a $\mathbf{E}$ en estos la parte real de ϵ es negativa para frecuencias en el visible.

2) μ en frecuencias ópticas (10^{15} Hz) es prácticamente μ_0 es decir se comporta como en el vacío.

Veremos las condiciones que admitan se propaguen plasmones superficiales.

La solución de la ecuación diferencial produce

$$\vec{k} \cdot \vec{k} = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \epsilon \mu \quad \text{I.4.2.10}$$

Proponemos una onda plana como solución de la ecuación diferencial

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = e^{i(\alpha x + \beta y + \lambda z)} \quad \text{I.4.2.11}$$

$$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k} \quad \text{I.4.2.12}$$

ϵ y μ dependen de la frecuencia por que al oscilar electrones los periodos necesariamente dependerán de la masa.

Si transformamos al dominio de la frecuencia.

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, \omega) = \frac{i\omega\mu\vec{H}(\vec{r}, \omega)}{c} \quad \text{I.4.2.13}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, \omega) = -i\frac{\omega}{c}\epsilon\vec{E}(\vec{r}, \omega) \quad \text{I.4.2.14}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ E_x & E_y & E_z \end{vmatrix} \text{ y además } \vec{\nabla} \times \vec{H} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ H_x & H_y & H_z \end{vmatrix} \quad \text{I.4.2.15}$$

Consideremos 2 polarizaciones, y la geometría indicada en el esquema



Fig I.4.2 Asignación de ejes coordenados según convenciones típicas de la literatura para una interfaz dieléctrico metal

Para la polarización transversal eléctrica TE la expresión del vector campo eléctrico es

$$\vec{E} = (0, E_y, 0) \quad \vec{H} = (H_x, 0, H_z) \quad \text{I.4.2.16}$$

En este caso x es la dirección de propagación. Para la polarización transversal magnética TM

$$\vec{H} = (0, H_y, 0) \quad \vec{E} = (E_x, 0, E_z) \quad \text{I.4.2.17}$$

Considerando el caso del rotor de $\vec{E}$ si la polarización es TE

$$-i\vec{i}\frac{\partial E_y}{\partial z} + \vec{k}\frac{\partial E_y}{\partial x} = i\frac{\omega}{c}\mu\vec{i}H_x - i\frac{\omega}{c}\mu\vec{k}H_z \quad \text{I.4.2.18}$$

En el caso del rotor de $\vec{H}$ si la polarización es TM

$$-i\vec{i}\frac{\partial H_y}{\partial z} + \vec{k}\frac{\partial H_y}{\partial x} = i\frac{\omega}{c}\mu\vec{i}E_x - i\frac{\omega}{c}\mu\vec{k}E_z \quad \text{I.4.2.19}$$

Un plano infinitamente conductor no tiene un *modo propio* TE (porque no satisface la ecuación de contorno o continuidad de la componente tangencial de campo eléctrico E_{tg} que

debe ser igual en el otro medio. Desde el punto de vista físico un campo transversal (dirección y) a la dirección de propagación (eje x) no puede acoplarse. La solución sería del modo propio TM (sin onda incidente).

Para un modo TM la ecuación de $\vec{H}$ es

$$\vec{H} = H_{0y} \tilde{j} e^{i(k_x x + k_z z)} \quad \text{I.4.2.20}$$

Esta ecuación satisface las ecuaciones de Maxwell

$$\text{Además } k_x^2 + k_z^2 = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \quad \text{I.4.2.21}$$

En una interfase donde se propaga un modo TM debemos incorporar a la ecuación el *efecto del medio* a través de su función dieléctrica.

$$k_{x,i}^2 + k_{z,i}^2 = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \epsilon_i \mu_i \quad \text{I.4.2.22}$$

Esta es conocida como ecuación de dispersión.

Considerando los medios a los que designaremos como 1 y 2 tendremos

$$\vec{H}_1 = H_{0y,1} \tilde{j} e^{i(k_{x,1}x + k_{z,1}z)} \quad \text{I.4.2.23}$$

$$\vec{H}_2 = H_{0y,2} \tilde{j} e^{i(k_{x,2}x + k_{z,2}z)} \quad \text{I.4.2.24}$$

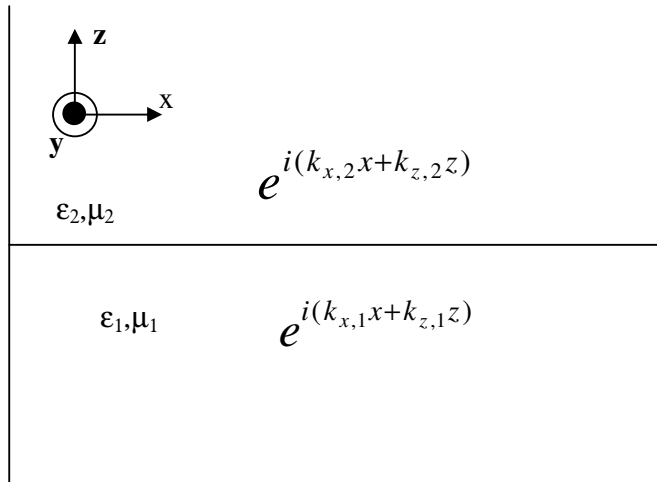


Fig I.4.3 Esquema de los campos presentes para una onda transversal magnética (campo paralelo al eje y) en una interfaz metal dieléctrico

Para satisfacer las condiciones de contorno $H_{//}$ (componente paralela de H) debe ser continua en la interfaz esto es $H_{//1} = H_{//2}$. Esto implica que

$$A_1 e^{ik_{x,1}x} = A_2 e^{ik_{x,2}x} \quad \text{I.4.2.25}$$

esto implica que $k_{x,1} = k_{x,2}$ y además $A_1 = A_2$.

Por otra parte la componente paralela del campo eléctrico $E_{//}$ debe ser continua

$$\mathbf{H} \text{ y } \mathbf{E} \text{ están relacionadas por las ecuaciones de Maxwell así } \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z} \propto E_x \quad \text{I.4.2.26}$$

es decir E_x es proporcional a la inversa de ϵ y la derivada de $\mathbf{H}$ respecto de z es proporcional a $k_{z,i}$ (por ser la derivada de una exponencial), con estas consideraciones podemos escribir:

$$\frac{k_{z,1}}{\epsilon_1} = - \frac{k_{z,2}}{\epsilon_2} \quad \text{I.4.2.27}$$

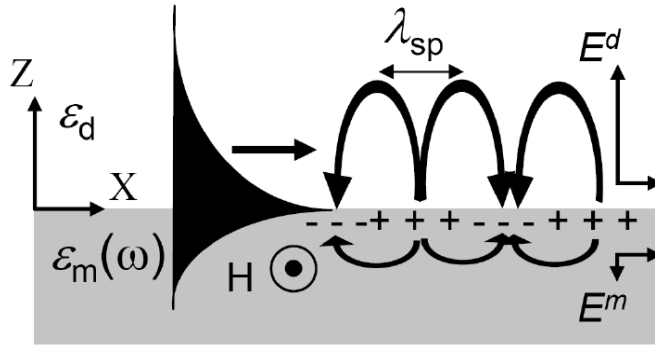


Fig I.4.4 Distribución de la onda evanescente en una interfaz dieléctrico-metal para una polarización transversal magnética (vease la dirección de $\mathbf{H}$). Se indica la longitud de onda del plasmón superficial y la distribución de cargas en la superficie.

Veamos las condiciones que deben cumplir ϵ y k_z para que se propague el plasmón en la interfaz y se confine cerca de la superficie. Para hacer esto debemos encontrar un vector de onda $\mathbf{k}$ paralelo al eje de propagación (que deberá coincidir con la interfaz) en función de ϵ_i y $k_{z,i}$ [16]

Consideremos un haz TM, como el de la figura I.4.5, donde el vector de onda incidente $\mathbf{k}_i$ incide con un ángulo θ_i , el campo magnético es perpendicular al plano de incidencia. La interfaz es dieléctrico metal y el metal está representado en la parte superior. El haz se reflejará en parte en el metal y otra parte se transmitirá.

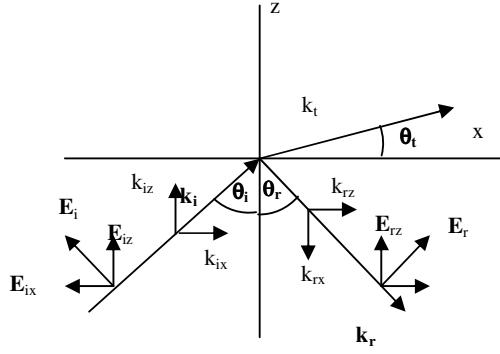


Fig I.4.5 Esquema de la geometría incidencia-reflexión para una polarización transversal magnética (TM). El eje z es perpendicular al plano xz

En este caso queremos obtener la expresión un valor de $k_{x,i}$ para que se propague por el eje x que designaremos como k_{sp} , además consideraremos $\mu=1$. Escribiremos $k_{z,i}$ en función de k_0 y k_{sp}

$$k_{z,i} = \sqrt{k_0^2 \epsilon_i - k_{sp}^2} . \quad \text{I.4.2.28a}$$

La onda en x debe ser puramente propagante así que k_{sp} debe ser real. En cambio la onda en z debe ser evanescente por eso $k_{z,i}$ debe ser imaginario, y para que se cumpla debe ser

$$k_0^2 \epsilon_i - k_{sp}^2 \leq 0 \quad \text{I.4.2.28ba}$$

$$E_1 = (E_{x,1}, 0, E_{z,1}) e^{i(\omega t - k_{sp} x)} e^{k_{z,1} z} \quad \text{I.4.2.29}$$

$$E_2 = (E_{x,2}, 0, E_{z,2}) e^{i(\omega t - k_{sp} x)} e^{k_{z,2} z} \quad \text{I.4.2.30}$$

Considerando la ecuación de $k_{z,i}$ en función de k_0

$$E_1 = (E_{x,1}, 0, E_{z,1}) e^{i(\omega t - k_{sp} x)} e^{i\sqrt{k_0^2 \epsilon_1 - k_{sp}^2} z} \quad z < 0 \quad \text{I.4.2.31}$$

$$E_2 = (E_{x,2}, 0, E_{z,2}) e^{i(\omega t - k_{sp} x)} e^{-i\sqrt{k_0^2 \epsilon_2 - k_{sp}^2} z} \quad z > 0 \quad \text{I.4.2.32}$$

$$E_1 = (E_{x,1}, 0, E_{z,1}) e^{i(\omega t - k_{sp} x)} e^{\sqrt{k_{sp}^2 - k_0^2 \epsilon_1} z} \quad z < 0 \quad \text{I.4.2.33}$$

$$E_2 = (E_{x,2}, 0, E_{z,2}) e^{i(\omega t - k_{sp} x)} e^{-\sqrt{k_{sp}^2 - k_0^2 \epsilon_2} z} \quad z > 0 \quad \text{I.4.2.34}$$

De la geometría del esquema de incidencia-reflexión (Fig I.4.5) se deduce

$$\tan(\theta) = \frac{E_z}{E_x} = \frac{k_x}{k_z} = \frac{k_{sp}}{k} \quad \text{I.4.2.35}$$

Sabemos que al no existir corrientes que atraviesen la interfaz debe cumplirse la condición continuidad de la componente normal a la interfaz del desplazamiento $\mathbf{D}$. Si

escribimos el desplazamiento en función de la componente de campo eléctrico en z obtenemos.

$$\epsilon_1 E_{1,z} = \epsilon_2 E_{2,z} \quad \text{I.4.2.36}$$

Con esas relaciones deduciremos como deben ser las funciones dieléctricas para que sea posible la propagación en la interfaz

$$E_{2,z} = \frac{k_{sp}}{\sqrt{k^2 \epsilon_2 - k_{sp}^2}} E_x = \frac{-ik_{sp}}{\sqrt{k_{sp}^2 - k^2 \epsilon_2}} E_x \quad \text{I.4.2.37}$$

$$E_{1,z} = \frac{k_{sp}}{\sqrt{k^2 \epsilon_1 - k_{sp}^2}} E_x = \frac{-ik_{sp}}{\sqrt{k_{sp}^2 - k^2 \epsilon_1}} E_x \quad \text{I.4.2.38}$$

$$\epsilon_1^2 (k_{sp}^2 - k^2 \epsilon_2) = \epsilon_2^2 (k_{sp}^2 - k^2 \epsilon_1) \quad \text{I.4.2.39}$$

$$k_{sp}^2 (\epsilon_1^2 - \epsilon_2^2) = k^2 \epsilon_2 \epsilon_1 (\epsilon_1 - \epsilon_2) \quad \text{I.4.2.40}$$

Finalmente llegamos a la expresión para el cálculo del vector de propagación expresado a través de las funciones dieléctricas es decir incluimos características propias de los materiales

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}$$

Podemos deducir que condiciones deben cumplir las funciones dieléctricas. Al tratarse de una onda propagante en x k_{sp} debe ser real positivo. Esta condición se da si

$$\begin{aligned} \epsilon_1 \epsilon_2 > 0 \quad \epsilon_1 + \epsilon_2 > 0 \\ \epsilon_1 \epsilon_2 < 0 \quad \epsilon_1 + \epsilon_2 < 0 \end{aligned} \quad \text{I.4.2.41}$$

Para decidir cual satisface, nos valemos de la restricción impuesta a k_z , que debe ser imaginario para que la onda no sea propagante en z. Así reescribiendo en función de los ϵ

$$k_{z1,2}^2 = \left(\epsilon_{1,2} - \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) k^2 = \frac{\epsilon_{1,2}^2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} k^2 \quad \text{I.4.2.42}$$

Para cumplir con esto debe ser

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 < 0. \quad \text{I.4.2.43}$$

De aquí se deduce que solo puede valer la condición

$$\epsilon_1 \epsilon_2 < 0. \quad \text{I.4.2.44}$$

Con esto o bien ϵ_1 o ϵ_2 deben ser negativos. Si ϵ_2 corresponde al metal (especialmente en los metales nobles), hemos visto que su parte real es negativa y su módulo grande respecto de la

parte imaginaria. La función correspondiente al dieléctrico es puramente real y positiva para las frecuencias ópticas. Si se escribe k_x en función de ϵ_1 y ϵ_2 separando parte real e imaginaria puede verse el predominio de la parte real

I.4.3. Propiedades de los Plasmones Superficiales.

La interacción de las ondas electromagnéticas con metales está condicionada fundamentalmente por la presencia de electrones libres en el metal. De acuerdo al modelo de Drude los electrones libres oscilan 180° fuera de fase de la excitación del campo eléctrico. Como consecuencia los metales poseen una función dieléctrica negativa lo que causa una alta reflectividad. Más aún, el gas de electrones libres del metal, puede sostener oscilaciones superficiales y volumétricas de la densidad de carga llamadas *plasmones polaritones*. [6].

Así por lo dicho los polaritones son ondas acopladas fonón-fotón. Estas ondas clásicas son modos mezclados (mecánicos y electromagnéticos) que tienen características de las ondas de polarización de los fonones y de los fotones. Para que exista interacción, los materiales deben ser cristales cuyas ligaduras sean polares o iónicas, esto es, que sus cargas positivas y negativas estén separadas como en un dipolo. La dispersión (diferencia de velocidades de las ondas para las diferentes frecuencias) de los polaritones se puede deducir de la relación: $\omega = vq$ donde v es el módulo de la velocidad y q el módulo del vector de onda.

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} q \quad \text{I.4.3.1}$$

en este caso $\mu_r = 1$ por tratarse de frecuencias ópticas .

La respuesta resonante del sólido polar está implícitamente contenida en la dependencia con la frecuencia ν de ϵ_r . La figura muestra la dispersión del polaritón calculada para un medio con amortiguamiento débil Aquí ν_{TO} es la frecuencia resonante correspondiente a los fonones transversales ópticos. . La función dieléctrica es dada por

$$\epsilon_r(\nu) = \epsilon_\infty + (\epsilon_{st} - \epsilon_\infty) \frac{\nu_{TO}^2}{\nu_{TO}^2 - \nu^2} \quad \text{I.4.3.2}$$

y graficada para los mismos parámetros que en la fig. I.4.3.1.

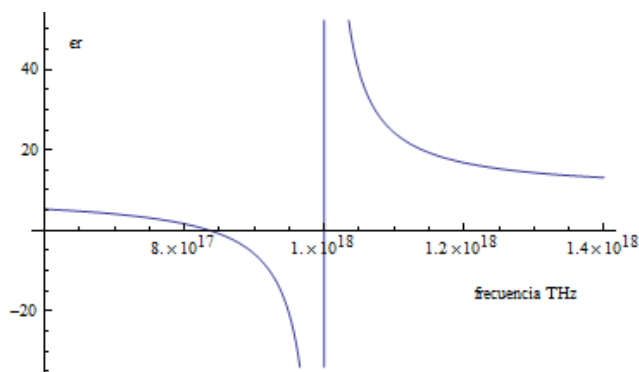


Fig I.4.3.1 Gráfica de la parte real de la función dieléctrica vs. la frecuencia. Pueden observarse regiones donde toma valores negativos y una frecuencia resonante correspondiente a los fonones transversales ópticos.

Para frecuencias bajas la constante dieléctrica es igual a la estática, y la dispersión de los modos es

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_{st}}} q$$

I.4.3.3

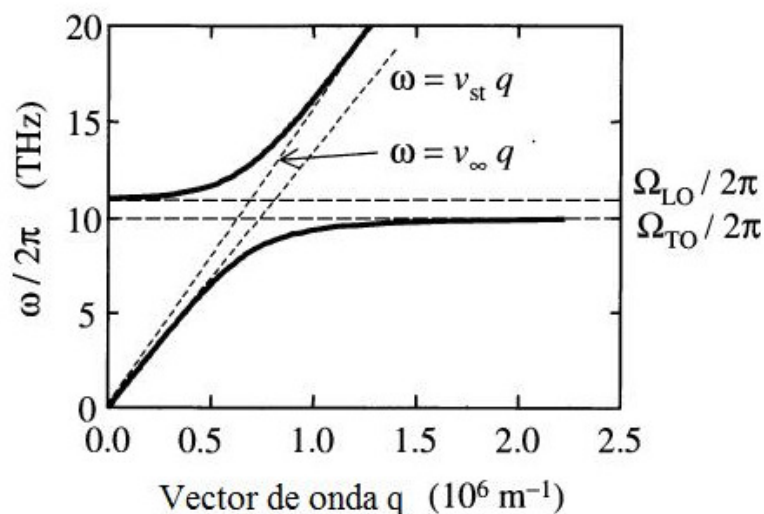


Fig I.4.3.2 Relación de dispersión donde se muestra la frecuencia de los plasmones polaritones contra el vector de onda. La pendiente de la curva es la velocidad de grupo. Cerca de Ω_{TO} esta velocidad tiende a cero. El crecimiento del vector de onda q se debe a transiciones fonónicas.

A medida que ω se acerca a Ω_{TO} frecuencia de los fonones transversales ópticos, la constante dieléctrica aumenta, y la velocidad de las ondas disminuye, aproximándose a valores cercanos a cero en Ω_{TO} mismo. Para las frecuencias en la zona de restrahlen (en alemán, ondas residuales) la banda entre Ω_{TO} y Ω_{LO} frecuencia de los fonones longitudinales ópticos la constante dieléctrica es negativa y ningún modo pueden propagarse, reflejándose todos los

fotones que inciden en el medio. Si el medio no tuviera pérdidas o amortiguamiento la reflectancia llegaría al 100%

Para frecuencias por encima de Ω_{LO} el ϵ_r es positivo nuevamente y la propagación de modos es posible una vez más. La velocidad de las ondas aumenta gradualmente a medida que se incrementa la frecuencia hasta un valor máximo dado por

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_{\infty}}} q \quad \text{I.4.3.4}$$

Como conclusión de lo expuesto este fenómeno es característico en el visible. En otros rangos espectrales esto no es posible debido a los grandes cambios de ϵ con la longitud de onda.

I.4.4. Refuerzo en Campo Cercano.

La densidad superficial de carga asociada con plasmones superficiales puede producir un refuerzo notable de la intensidad del campo óptico cercano.

Análogamente si el gas de electrones se confina en 3D como en el caso de una partícula sublongitud de onda, el desplazamiento de los electrones respecto a las cargas positivas de la red cristalina o lattice pone de manifiesto una fuerza restauradora que asociada a la masa de los electrones determina una frecuencia de resonancia específica dependiendo de la geometría de la partículas. En partículas de forma apropiada por ejemplo con extremos agudos aparecen campos reforzados debido a acumulaciones de carga local. El estudio de fenómenos ópticos relacionados con la respuesta electromagnética de metales se llama plasmónica o nanoplasmónica. El campo de la nanociencia ha crecido con la capacidad de controlar campos en regiones sublongitud de onda

I.4.5. Ondas Evanescentes.

Una de las propiedades ópticas importantes de los metales es la reflectividad. Sin embargo a pesar de su importante valor en las frecuencias visibles, existe una fracción de la radiación que penetra tanto en metales como en dieléctricos y que no se propaga.

Calcularemos esta fracción. La solución de las ecuaciones de onda produjo para una interfaz dieléctrico-metal un coeficiente de propagación $k_{z,i}$ imaginario. Colocado este en la solución da lugar a una onda que se atenúa

$$E_z = E_{0z,i} e^{k_{z,i} z} \quad \text{I.4.5.1}$$

El subíndice i indica el medio Si la coordenada z es negativa entonces corresponde al dieléctrico y la ecuación representa una exponencial decreciente .Si z es positiva la coordenada corresponde al metal y k_z será negativo por lo que también representará una exponencial decreciente. Es interesante analizar la irradiancia I ya que es proporcional al cuadrado del campo que es la magnitud medible

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \quad \text{I.4.5.2}$$

De aquí

$$e^{-\alpha z} = e^{2k_z z} \quad k_z = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi f}{c} \sqrt{\epsilon} \Rightarrow \alpha = 2n \frac{\omega}{c} \quad \text{I.4.5.3}$$

α recibe el nombre de atenuación y su inversa es la *profundidad de penetración* o *profundidad skin*. Para que un material sea transparente la profundidad de penetración debe ser comparable a su grosor. En los metales la profundidad de penetración es pequeña por ejemplo en el Cu para $\lambda_0 = 100\text{nm}$ la profundidad es de 0.6nm ., mientras que en el IR ($\lambda_0 = 10000\text{ nm}$.) es de 6nm . Es notable el hecho que pocos electrones son afectados por la onda transmitida aunque cada uno de ellos absorbe fuertemente disipando poca energía en total .La mayor parte de la energía está en la onda reflejada.

I.4.6 Reflectancia. Solución como Producto de Matrices.

Se han visto las ecuaciones de Fresnel **I.3.1** aplicadas a una superficie y en ese caso se definieron los coeficientes de reflexión y trasmisión. De acuerdo al esquema los ejes x y z pertenecen al plano de la figura mientras que y es normal a él, las ecuaciones que describen los campos incidentes, transmitidos y reflejado para polarización TE son:

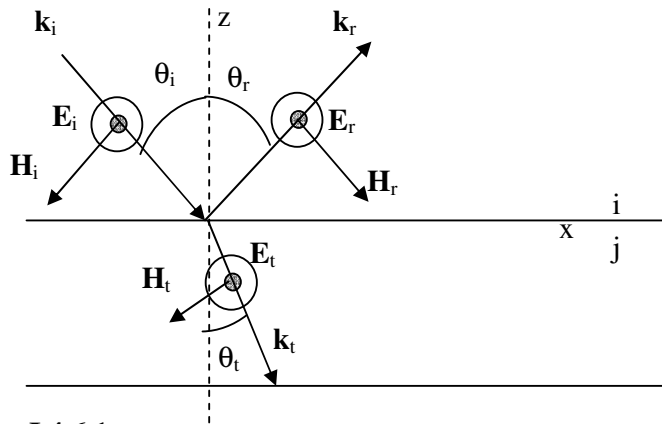


Fig I.4.6.1 Representación de una onda incidente transversal eléctrica. La interfaz separa los medios i y j de índices n_i y n_j . Observar que la proyección de H sobre el eje x apunta en diferentes sentidos.

$$\vec{E}_i = E_{oi} e^{i(\vec{k}_i \vec{r} - \omega t)} \hat{y} \quad \text{I.4.6.1}$$

$$\vec{E}_r = E_{or} e^{i(\vec{k}_r \vec{r} - \omega t)} \hat{y} \quad \text{I.4.6.2}$$

$$\vec{E}_t = E_{ot} e^{i(\vec{k}_t \vec{r} - \omega t)} \hat{y} \quad \text{I.4.6.3}$$

$$\vec{k}_i = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1 \mu_1} (\sin \theta_i \hat{x} - \cos \theta_i \hat{z}) \quad \text{I.4.6.4}$$

$$\vec{k}_r = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1 \mu_1} (\sin \theta_i \hat{x} + \cos \theta_i \hat{z}) \quad \text{I.4.6.5}$$

$$\vec{k}_t = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1 \mu_1} (\sin \theta_i \hat{x} - \cos \theta_i \hat{z}) \quad \text{I.4.6.6}$$

Si se plantean las condiciones de contorno

$$\begin{aligned} E_{z=0}^1 &= E_{z=0}^2 \Rightarrow E_{0i} + E_{0r} = E_{0t} \\ H_{z=0}^1 &= H_{z=0}^2 \end{aligned} \quad \text{I.4.6.7}$$

Como

$$\frac{1}{i\omega\mu} \frac{\partial E_y}{\partial z} \propto H_x \quad \frac{\partial E_y}{\partial z} \propto k_{zi} \Rightarrow H_{x,i} \propto \frac{K_{z,i}}{\mu_i} \quad \text{I.4.6.8}$$

donde i indica el medio 1 o 2 .

Para la segunda condición de contorno y del esquema deducimos

$$\vec{H}_{0,r} - \vec{H}_{0i} = \vec{H}_{0t} \Rightarrow \frac{K_{z,1}}{\mu_1} (\vec{E}_{0r} - \vec{E}_{0i}) = -\frac{K_{z,2}}{\mu_2} \vec{E}_{0t} \quad \text{I.4.6.9}$$

Análogamente para onda TM se deduce

$$E_{x,i} \propto \frac{K_{z,i}}{\epsilon_i} \quad \text{I.4.6.10}$$

Con las consideraciones hechas y si llamamos σ a la permitividad dieléctrica si el campo es TM, o permeabilidad magnética si el campo es TE, en general los coeficientes de

Fresnel para una interfaz entre los medios i y j resultan

$$r_{i,j} = \frac{f_r}{f_i} = \frac{\left(\frac{K_{z,1}}{\sigma_1} - \frac{K_{z,2}}{\sigma_2} \right)}{\left(\frac{K_{z,1}}{\sigma_1} + \frac{K_{z,2}}{\sigma_2} \right)} \quad \text{I.4.6.11}$$

$$t_{i,j} = \frac{f_t}{f_i} = 1 + r = \frac{\left(2 \frac{K_{z,1}}{\sigma_1} \right)}{\left(\frac{K_{z,1}}{\sigma_1} + \frac{K_{z,2}}{\sigma_2} \right)} \quad \text{I.4.6.12}$$

Definamos un sistema consistente en dos capas separadas por una distancia d como se indica en la figura .Para encontrar una expresión general válida para múltiples capas

aplicamos Fresnel a las interfaces 1-2 y 2-3 considerando que los campos son normales al plano de incidencia. Designaremos con $\mathbf{f}$ al campo indistintamente ya sea $\mathbf{E}$ o $\mathbf{H}$

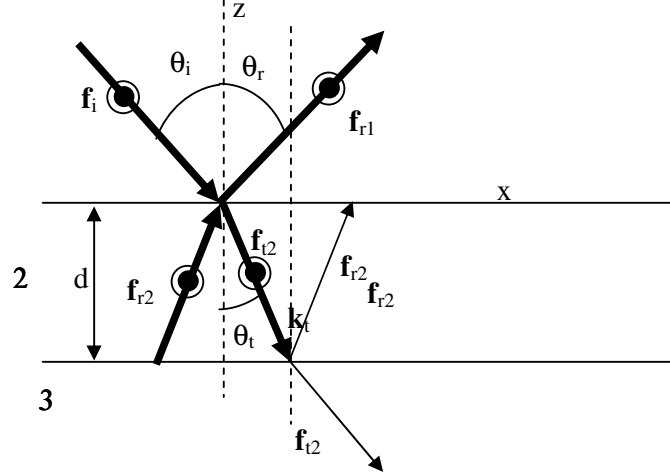


Fig. I.4.6.2 Representación de una onda incidente atravesando 2 interfaces que separa los medios 1, 2 y 3. Se utiliza una notación apta para introducir la matriz característica de múltiples capas M y la matriz de interfaz D

Llamaremos D_i a las matrices correspondientes a las interfaces de las capas 1,2 ($i=1$) o 2,3 ($i=2$) para polarización de onda p y s se deducen considerando las condiciones de contorno (continuidad de $\mathbf{E}$ o $\mathbf{H}$ según sea la polarización, así en general podemos plantear (ver anteriores esquemas gráficos).

Para el campo perpendicular al plano de incidencia (los subíndices dan cuenta de la capa en este caso 1 y 2)

$$\vec{f}_i|_{z=0} + \vec{f}_{r1}|_{z=0} = \vec{f}_{t2}|_{z=0} + \vec{f}_{r2}|_{z=0} \quad \text{I.4.6.13}$$

Para el campo paralelo al plano de incidencia

$$\frac{k_{z,1}}{\sigma_1} \left(-\vec{f}_i|_{z=0} + \vec{f}_{r1}|_{z=0} \right) = \frac{k_{z,2}}{\sigma_2} \left(-\vec{f}_{t2}|_{z=0} + \vec{f}_{r2}|_{z=0} \right) \quad \text{I.4.6.14}$$

En forma matricial considerando en el primer miembro la capa 1 y en el otro la capa 2 podemos reescribir lo anterior como

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{k_{z,1}} & -\frac{1}{\sigma_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{f}_{r1} \\ \vec{f}_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{k_{z,2}} & -\frac{1}{\sigma_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{f}_{r2} \\ \vec{f}_{t2} \end{bmatrix} \quad \text{I.4.6.15}$$

Finalmente llamando D_1 y D_2 a las matrices que premultiplican en cada miembro

$$[D_1] \begin{bmatrix} \vec{f}_{r1} \\ \vec{f}_i \end{bmatrix} = [D_2] \begin{bmatrix} \vec{f}_{r2} \\ \vec{f}_{t2} \end{bmatrix} \quad \text{I.4.6.16}$$

De aquí

$$\begin{bmatrix} \vec{f}_{r1} \\ \vec{f}_i \end{bmatrix} = [D_1]^{-1} [D_2] \begin{bmatrix} \vec{f}_{r2} \\ \vec{f}_{t2} \end{bmatrix} = [D_{12}] \begin{bmatrix} \vec{f}_{r2} \\ \vec{f}_{t2} \end{bmatrix} \quad \text{I.4.6.17}$$

Donde D_{12} sera la matriz de la interfaz 1-2

$$D_{12} = \left(\frac{2k_{z,1}}{\sigma_1} \right)^{-1} \begin{bmatrix} \frac{k_{z,1}}{\sigma_1} & 1 \\ \frac{k_{z,1}}{\sigma_1} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{\sigma_2} \\ \frac{k_{z,2}}{\sigma_2} & -\frac{1}{\sigma_2} \end{bmatrix} = \left(\frac{2k_{z,1}}{\sigma_1} \right)^{-1} \begin{bmatrix} \frac{k_{z,1}}{\sigma_1} - \frac{k_{z,2}}{\sigma_2} & \frac{k_{z,1}}{\sigma_1} + \frac{k_{z,2}}{\sigma_2} \\ \frac{k_{z,1}}{\sigma_1} + \frac{k_{z,2}}{\sigma_2} & \frac{k_{z,1}}{\sigma_1} - \frac{k_{z,2}}{\sigma_2} \end{bmatrix} \quad \text{I.4.6.18}$$

$$D_{12} = \left(\frac{k_{z,1}}{\sigma_1} + \frac{k_{z,2}}{\sigma_2} \right) \left(\frac{2k_{z,1}}{\sigma_1} \right)^{-1} \begin{bmatrix} r_{12} & 1 \\ 1 & r_{12} \end{bmatrix} = \frac{1}{t_{12}} \begin{bmatrix} r_{12} & 1 \\ 1 & r_{12} \end{bmatrix} \quad \text{I.4.6.19}$$

Para la segunda interfaz 2-3 análogamente

$$D_{23} = \frac{1}{t_{23}} \begin{bmatrix} r_{23} & 1 \\ 1 & r_{23} \end{bmatrix} \quad \text{I.4.6.20}$$

Debe considerarse además que los campos que se propagan tienen un retardo. Para considerarlos introducimos la matriz de retardo P.

$$P = \frac{1}{t_{12}} \begin{bmatrix} e^{i\phi} & 0 \\ 0 & e^{i\phi} \end{bmatrix} \quad \text{I.4.6.21}$$

Donde $\phi_j = \frac{4\pi n_j d_j \cos \theta_j}{\lambda}$ siendo λ la longitud de onda del incidente, d_j el espesor de la j -ésima capa, n_j el índice de refracción de la j -ésima capa y θ_j el ángulo del incidente en la j -ésima capa.

Para este caso particular definimos la matriz características M puede escribirse

$$M = D_{12} P_1 D_{23} \quad \text{I.4.6.22}$$

Generalizando la matriz característica de múltiples capas M_m es

$$M_m = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} = D_1^{-1} \left(\prod_{j=1}^n D_j P_j D_j^{-1} \right) D_{n+1} \quad \text{I.4.6.23}$$

Conclusiones.

Se analizan por separado e interactuando entre si *intensidad, polarización y fase* por ser las principales características de los frentes de onda de la luz dispersada por partículas.

Una breve revisión en la formulación del campo eléctrico en cargas móviles, permite enfatizar algunos aspectos fundamentales, su dependencia con la inversa de la distancia y en consecuencia la de la intensidad con la inversa del cuadrado de esa distancia. Posteriormente la intensidad se describe considerando distribuciones o arreglos de carga comenzando con el modelo de un dipolo por ser el más simple.

Este modelo permitirá considerar las partículas dispersoras como colecciones de dipolos que reirradiarán los frentes de onda recibidos.

Por otra parte y desde el punto de vista analítico es útil tener en cuenta la *aproximación electrostática* para obtener la distribución de campo utilizando cálculos numéricos. Esta aproximación vale si puede considerarse que la partícula es menor que la longitud de onda en un factor 20, hecho frecuente para las longitudes de onda de la luz visible y las partículas empleadas en los experimentos que se presentarán.

Una de las principales aplicaciones de la aproximación electrostática es el cálculo aplicado a la determinación de espectros o distribuciones angulares de intensidades. Se introducen algunas hipótesis para poder tratar el problema *superponiendo las intensidades* irradiadas por los dipolos que constituyen las partículas (por ejemplo, no hay coherencia entre emisiones) se consideran emisores independientes.

Además, si la longitud de onda es mayor que la partícula vale considerar el campo uniformemente distribuido sobre la partícula (implícitamente esto da lugar a relaciones de fase que se tratarán luego en detalle) esto resulta útil a fin de interpretar los experimentos

Dado que se trata de un problema donde están involucradas las posiciones de los dispersores y su distribución de cargas se recurre para su descripción al *índice de refracción* que puede ser en general complejo si la partícula presenta absorción. Un cambio en la distribución espacial de la parte real del índice cambia como se sabe por Snell la dirección de los haces propagados, mientras que cambios en la parte imaginaria cambian la atenuación experimentada por el haz. Por otra parte es importante calcular la dependencia del índice con la longitud de onda ya que se supone que las cargas en las partículas están ligadas y los tipos de fuerzas involucradas son equivalentes a las existentes en un sistema masa resorte (elástica o de restauración y fuerzas de roce viscosa)

Para tener en cuenta los efectos de absorción y scattering, se introducen cantidades como las *secciones eficaces de extinción y absorción* en forma geométrica, su aplicación permite tratar la función de scattering en forma simplificada.

Otra definición utilizada es la eficiencia de extinción que independiza los cálculos de las áreas geométricas .

Existe una analogía entre los campos dispersados por una partícula considerada como un arreglo espacial de cargas y una tira semi-infinita o slab. Se muestra esa analogía recurriendo a los coeficientes de Fresnel ya que permiten analizar el complejo comportamiento de los campos tal como lo permite el tratamiento de Fresnel con las ondas. Debe recordarse que el tratamiento con campos es general pues no interesa el tamaño de la partícula.

Para la descripción se introduce una función que depende del ángulo azimutal y del ángulo de scattering θ . Esta función es útil cuando se analizan los efectos de la polarización En realidad esta función es una matriz de 16 elementos

Para comprender los efectos de la fase, se comienza estudiando la propagación de la luz como si fuera un campo escalar, hasta comprobar si se puede considerar que el campo eléctrico está uniformemente distribuido en la carga o debe considerarse variable y si es así que fase tendrá cada emisor componente de la partícula. Este estudio concluye con una deducción de la sección eficaz en función de un elemento de la matriz de campo $J(0)$.

Luego en el capítulo 2 y utilizando las relaciones de Stokes entre campos e intensidades se obtiene la *dependencia con la polarizabilidad* siendo esta una de las relaciones más importantes ya que pone en relieve la dependencia de la sección eficaz con las funciones dieléctricas del medio y de la partícula, la longitud de onda y el radio de la partícula.

Como ejemplo de aplicación del vector de Stokes se obtiene una función para representar la intensidad irradiada por una carga libre, presentando el correspondiente diagrama para luz polarizada en diferentes grados. A su vez se presentan registros experimentales de medidas de luz dispersada angularmente por una *solución de esferas de látex* y su *correspondiente ajuste con teoría de Mie* .

Como se incluye el estudio de films metálicos, se revisa parte de la teoría de ondas electromagnéticas en interfases dieléctrico metal y los conceptos de plasmones superficiales y ondas evanescentes.

Se comienza por un resumen de las propiedades de los metales nobles y su función dieléctrica. Luego se sigue con las propiedades de los plasmones superficiales dependientes de las interacciones entre fotones y fonones que pueden resumirse en el estudio de la relación de dispersión energía-momento. También se menciona un aspecto importante como es el estudio del campo cercano ya que permite el estudio de los plasmones desde el punto de vista experimental. Finalmente el estudio de la reflectancia en forma matricial permite establecer un esquema de cálculo útil para estudiar su dependencia con el ángulo incidente y el espesor de la capa metálica

ANEXO.

AI.1 Elipse de Polarización.

La luz se caracteriza por los distintos tipos de polarización. Si se parte de la representación de un par de ondas planas ortogonales como componentes de una onda que atraviesa un medio [4]

$$\begin{aligned} E_x(t) &= E_{0x}(t) \cos(\omega t + \delta_x(t)) \\ E_y(t) &= E_{0y}(t) \cos(\omega t + \delta_y(t)) \end{aligned} \quad \text{AI.1}$$

La intensidad estará dada por el cuadrado de la suma de los campos anteriores, donde $E_{0x}(t)$ y $E_{0y}(t)$ son las amplitudes instantáneas $\delta_x(t)$ y $\delta_y(t)$ son las fases instantáneas. Estas fases varían lentamente respecto de las frecuencias instantáneas ω . Partiendo de estas ecuaciones se llega a una ecuación que representa la llamada *elipse de polarización* donde se han eliminado los factores que contienen la variación rápida ωt y se ha designado $\delta_y(t) - \delta_x(t) = \delta(t)$

AI.2

$$\frac{E_x^2(t)}{E_{0x}^2(t)} + \frac{E_y^2(t)}{E_{0y}^2(t)} - \frac{2E_x(t)E_y(t)}{E_{0x}(t)E_{0y}(t)} \cos \delta(t) = \sin^2 \delta(t) \quad \text{AI.3}$$

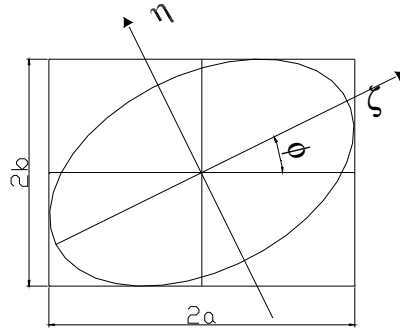


Fig. AI.1.1 Elipse de polarización, los ejes η y ζ tiene la dirección de los ejes de la elipse ϕ es el ángulo e orientación de la elipse

Esta suma debe a su vez promediarse (ya que el tiempo en el que se realiza la observación es mayor que $2\pi/\omega$). Consideramos además radiación monocromática y que los δ son constantes

$$\frac{\langle E_x^2(t) \rangle}{E_{0x}^2} + \frac{\langle E_y^2(t) \rangle}{E_{0y}^2} - \frac{2\langle E_x(t)E_y(t) \rangle}{E_{0x}E_{0y}} \cos \delta(t) = \sin^2 \delta(t) \quad \text{AI.4}$$

Efectuando los promedios, multiplicando por $4E_{0x}^2 E_{0y}^2$ y luego sumando y restando $E_{0x}^4 + E_{0y}^4$ en el lado izquierdo, se logran formar cuadrados perfectos obteniendo:

$$\left(E_{0x}^2 + E_{0y}^2\right)^2 - \left(E_{0x}^2 - E_{0y}^2\right)^2 - \left(2E_{0x}E_{0y}\cos\delta\right)^2 = \left(2E_{0x}E_{0y}\sin\delta\right)^2 \quad \text{AI. 5}$$

AI.2 El Vector de Stokes.

La expresión **AI.5** permite identificar los parámetros de Stokes (1852). Los estados de polarización se representan normalmente con los parámetros de Stokes [4].

$$\begin{aligned} S_0 &= E_{0x}^2 + E_{0y}^2 = I \\ S_1 &= E_{0x}^2 - E_{0y}^2 = Q \\ S_2 &= 2E_{0x}E_{0y}\cos\delta = U \\ S_3 &= 2E_{0x}E_{0y}\sin\delta = V \end{aligned} \quad \text{AI.2.1}$$

I,Q,U;V corresponden a la notación dada anteriormente Las fórmulas anteriores están vinculadas por **AI.5**

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad \text{AI.2.2}$$

Si las expresiones iniciales **AI.2.3** se escriben en forma compleja se obtiene

$$\begin{aligned} S_0 &= E_x E_x^* + E_y E_y^* = J_1 + J_2 \\ S_1 &= E_x E_x^* - E_y E_y^* = J_1 - J_2 \\ S_2 &= E_x E_y^* + E_y E_x^* = J_3 + J_4 \\ S_3 &= i(E_x E_y^* - E_y E_x^*) = i(J_3 - J_4) \end{aligned} \quad \text{AI.2.3}$$

Se han indicado también las relaciones entre los elementos de la matriz de amplitudes o de Jones y los del vector de Stokes.

El término S_0 corresponde a luz no polarizada (también es proporcional al vector de Poynting), S_1 a luz polarizada lineal horizontal y verticalmente S_2 a luz polarizada lineal a $+45^\circ$ y -45° mientras que S_3 describe luz circularmente polarizada rotando a izquierda o a derecha.

Esta combinación de polarizaciones se puede expresar en forma matricial, simbólicamente:

$$S = \begin{pmatrix} lph + lpv \\ l\angle + 45 + l\angle - 45 \\ cpder \\ cpizq \end{pmatrix} \quad \text{AI.2.4}$$

Cada elemento de la matriz es un parámetro de Stokes.

lph luz polarizada horizontalmente.

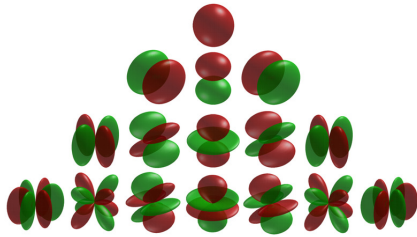
lpv luz polarizada verticalmente.

l<+45 luz polarizada a 45°.

l<-45 luz polarizada a -45°.

Cpder luz circularmente polarizada vector campo eléctrico rotando a derecha

Cpizq luz circularmente polarizada vector campo eléctrico rotando a izquierda



Representación visual de los primeros armónicos esféricos. Las porciones rojas representan regiones donde la función es positiva, y las porciones en verde representan regiones donde la función es negativa Sarxos.

CAPITULO II. Solución de las Ecuaciones De Maxwell para partículas esféricas. Obtención de las expresiones para el cálculo numérico.

Introducción

Gustav Mie en 1908 estudió la interacción entre una onda electromagnética y una partícula esférica. Una de las tareas más complicadas es la caracterización de los modos electromagnéticos significativos dentro y fuera de la esfera, para comprender las propiedades ópticas absorbentes y dispersoras. El advenimiento de la computación digital hizo posible la resolución de las ecuaciones de Mie.

La siguiente sección tiene como objetivo introducir los resultados de las soluciones de las ecuaciones de Maxwell aplicadas a una esfera (solución exacta). Se obtendrá la expresión de un campo escalar expresado como sumatoria infinita de armónicos esféricos. En esta sumatoria las soluciones se expresarán como combinación lineal de polinomios de Legendre lo que permitirá truncarlas para un dado índice de la sumatoria [5][18]. Los coeficientes de los polinomios quedarán expresados como combinación de funciones de Hankel y de Bessel. Con las soluciones obtenidas, la onda plana incidente y la dispersada pueden expresarse como suma de armónicos esféricos. Además, para tener en cuenta los efectos de la polarización, se obtendrán los elementos J_1 y J_2 de la matriz de Jones y la matriz de Müller asociada. Las expresiones encontradas se utilizarán para la implementación de los programas de cálculo.

Luego se analiza el efecto de la esfera sobre la fase de la onda incidente y se incorporan los efectos de difracción. Se incorpora luego el efecto de la polarizabilidad.

II.1. Solución de las Ecuaciones de Maxwell Aplicadas al Caso de Una Esfera Dispersora.

Las ecuaciones de Maxwell aplicadas en un medio homogéneo e isótropo[5][8] dan como resultado .

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \quad \vec{\nabla}^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 \quad \text{II.1.1}$$

estos campos deben tener divergencia nula, esto es.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \quad \text{II.1.2}$$

y estar vinculados por el rotor.

$$\text{siendo } k = \omega^2 \epsilon \mu \quad \vec{\nabla} \times \vec{E} = i\omega\mu \vec{H} \quad \vec{\nabla} \times \vec{H} = -i\omega\epsilon \vec{E} \quad \text{II.1.3}$$

Como solución se proponen dos vectores $\mathbf{M}$ y $\mathbf{N}$ que cumplan con tener divergencia nula y que estén vinculados por el rotor. Para que cumplan con esos requisitos se define

$$\vec{M} = \vec{\nabla} \times (c\psi) \quad \text{II.1.4}$$

como debe obtenerse el rotor de un escalar su divergencia es nula, además aplicando

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times (\vec{A} \times \vec{B}) &= \vec{A}(\vec{\nabla} \cdot \vec{B}) - \vec{B}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) + (\vec{B} \cdot \vec{\nabla})\vec{A} - (\vec{A} \cdot \vec{\nabla})\vec{B} \\ \vec{\nabla}(\vec{A} \cdot \vec{B}) &= \vec{A} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) + \vec{B} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) + (\vec{B} \cdot \vec{\nabla})\vec{A} + (\vec{A} \cdot \vec{\nabla})\vec{B} \end{aligned} \quad \text{II.1.5}$$

resulta

$$\vec{\nabla}^2 \vec{M} + k^2 \vec{M} = \vec{\nabla} \left[\vec{\nabla}^2 \psi + k^2 \psi \right] \quad \text{II.1.6}$$

$\mathbf{M}$ satisface la ecuación de onda vectorial, si ψ es una solución de la ecuación de onda escalar $(\vec{\nabla}^2 \psi + k^2 \psi) = 0$

II.1.7

Para que estén vinculados por el rotor debemos definir

$$\vec{N} = \frac{\vec{\nabla} \times \vec{M}}{k} \quad \text{II.1.8}$$

con esto

$$\nabla^2 \vec{N} + k^2 \vec{N} = 0 \quad \text{II.1.9}$$

ψ debe satisfacer la ecuación de onda con simetría esférica. Esta función se llama generadora de los vectores armónicos $\mathbf{M}$ y $\mathbf{N}$, c es llamado vector piloto. Como existe simetría esférica puede tomarse $c = r$. En consecuencia II.1.4 resulta

$$\vec{M} = \vec{\nabla} \times (\vec{r}\psi) \quad \text{II.1.10}$$

entonces $\mathbf{M}$ será siempre tangencial a la esfera de radio r pues

$$\vec{r} \cdot \vec{M} = 0 \quad \text{II.1.11}$$

Por otra parte $\mathbf{M}$ es la solución de la ecuación de onda en coordenadas esféricas. La ecuación de onda escalar es

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0 \quad \text{II.1.12}$$

Las soluciones particulares pueden escribirse en forma de producto de funciones de variables separadas.

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad \text{II.1.13}$$

las cuales se pueden sustituir en las ecuaciones separadas:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi &= 0 \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta &= 0 \\ \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R &= 0 \end{aligned} \quad \text{II.1.14}$$

Aquí m no es el índice relativo sino una constante. m y n son constantes de separación que surgen de las condiciones que debe satisfacer ψ . Las soluciones linealmente independientes son:

$$\Phi_e = \cos m\phi \quad \Phi_o = \sin m\phi \quad \text{II.1.15}$$

Como la función ψ debe ser univaluada en función del ángulo acimutal ϕ salvo posiblemente en la frontera entre diferentes medios debe cumplirse que

$$\lim_{\nu \rightarrow 2\pi} \psi(\phi + \nu) = \psi(\phi)$$

Esta condición requiere que m sea un entero o cero. Sin embargo, es suficiente que m tome valores positivos para generar soluciones linealmente independientes de **II.1.14**.

La ecuación **II.1.12** tiene como soluciones funciones con valores finitos para $\theta=0$ y $\theta=2\pi$. Estas funciones están asociadas a los llamados polinomios de Legendre de primera clase de grado n y de orden m P_n^m . En este caso $n=m, m+1, \dots$. Estas funciones son ortogonales esto es:

$$\int_{-1}^1 P_n^m(\mu) P_{n'}^m(\mu) d\mu = \delta_{n'n} \frac{2}{2n+1} \frac{(n+m)!}{(n-m)!} \quad \text{II.2.1.16}$$

aquí δ es una delta de Kronecker. Como ejemplo de algunos polinomios tenemos

n	$P_n(x)$
0	1
1	x
2	$\frac{1}{2}(3x^2 - 1)$
3	$\frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$

Tabla II.1. Polinomios de Legendre desde el orden 0 hasta el orden 3 para grado 0

La ecuación **II.1.14** tiene como soluciones linealmente independientes funciones de Bessel de primera y segunda clase J_v y Y_v , [1][2][5] donde el orden de v es $n+1/2$. En consecuencia las soluciones son funciones esféricas de Bessel. Por este motivo se ha reemplazado en **II.1.17** $Z=R\sqrt{\rho}$

$$v \frac{d}{d\rho} \left[\rho \frac{dZ}{d\rho} \right] + \left[\rho^2 - \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] Z = 0 \quad \text{II.1.17}$$

$$j_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{n+1/2}(\rho) \quad \text{II.1.18}$$

$$y_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{n+1/2}(\rho)$$

Si tomamos j_n e y_n como la parte real e imaginaria de un complejo, obtenemos las funciones de Bessel esféricas que son solución de la **II.1.17** y reciben el nombre de funciones esféricas de Hankel.

$$\begin{aligned} h_n^{(1)} &= j_n(\rho) + i y_n(\rho) \\ h_n^{(2)} &= j_n(\rho) - i y_n(\rho) \end{aligned} \quad \text{II.1.19}$$

Las funciones generadoras que satisfacen la ecuación de onda escalar se representan como funciones pares e impares cuyos subíndices son e (even) y o (odd) respectivamente

$$\begin{aligned} \psi_{emn} &= \cos m\Phi P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \\ \psi_{omn} &= \sin m\Phi P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \end{aligned} \quad \text{II.1.20}$$

Aquí z_n es cualquiera de las funciones esféricas de Bessel vistas. Es importante destacar que dada la completitud de $\cos\phi_m$, $\sin\phi_m$, $P_n^m(\cos\theta)$ y $z_n(kr)$ cualquier función que satisfaga la ecuación de onda escalar puede ser expandida en serie de funciones ψ_{omn} y ψ_{emn} . Para obtener la expresión de los *armónicos esféricos* generados por estas funciones hacemos

$$\begin{aligned} \vec{M}_{emn} &= \vec{\nabla} \times (\vec{r} \psi_{emn}) \quad \vec{M}_{omn} = \vec{\nabla} \times (\vec{r} \psi_{omn}) \\ \vec{N}_{emn} &= \frac{\vec{\nabla} \times \vec{M}_{emn}}{k} \quad \vec{N}_{omn} = \frac{\vec{\nabla} \times \vec{M}_{omn}}{k} \end{aligned} \quad \text{II.1.21}$$

La onda plana incidente en una partícula esférica cuyo radio tiene una relación arbitraria con la longitud de onda polarizada en una dirección x es

$E_i = E_0 e^{ikr \cos\theta} \hat{e}_x$. Para hallar la solución se comienza expandiendo la expresión de esta onda plana en vectores armónicos esféricos.

II.2 Expresión De La Onda Plana En Armónicos Esféricos.

II.2.1 Coeficientes de Mie a_n y b_n

Con $\mathbf{M}_{emn}$, $\mathbf{M}_{omn}$, $\mathbf{N}_{emn}$, $\mathbf{N}_{omn}$ se pueden expresar los campos eléctricos y magnéticos en forma expandida tanto para el campo incidente i como el dispersado s . Puede demostrarse [5][8] que $\mathbf{E}_i$ toma la forma:

$$\vec{E}_i = \vec{E}_o \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\vec{M}_{oin} - i\vec{N}_{ein}) = \vec{E}_{0o,e} \quad \text{II.2.1}$$

$$\vec{H}_i = -\frac{k}{\omega\mu} \vec{E}_{ie,o}$$

con $\mathbf{E}_s$ y $\mathbf{H}_s$ dados por :

$$\vec{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} \vec{E}_n (ia_n \vec{N}^{(3)}_{ein} - b_n \vec{M}^{(3)}_{oin}) \quad \text{II.2.2.2}$$

$$\vec{H}_s = \frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} \vec{E}_n (ib_n \vec{N}^{(3)}_{oin} + a_n \vec{M}^{(3)}_{ein})$$

Las últimas ecuaciones representan infinitos armónicos esféricos. Estas series pueden truncarse en $n_c \ll kr$ con esto $\mathbf{M}$ y $\mathbf{N}$ deben escribirse en función de los polinomios de Legendre P^n y con χ_n , π_n y τ_n (funciones de los polinomios de Legendre) se obtienen expresiones para $E_{i\theta}$, $E_{i\phi}$, $H_{i\theta}$, $H_{i\phi}$, y también para $E_{s\theta}$, $E_{s\phi}$, $H_{s\theta}$, $H_{s\phi}$ como series, en consecuencia la relación con la matriz de scattering de intensidad es: [5][19].

$$\vec{E}_{s\theta} \approx \vec{E}_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} \cos\phi J_2(\cos\theta) \quad J_1 = \sum \frac{2(n+1)}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n) \quad \text{II.2.2.3}$$

$$\vec{E}_{s\phi} \approx -\vec{E}_0 \frac{e^{ikr}}{ikr} \sin\phi J_1(\cos\theta) \quad J_2 = \sum \frac{2(n+1)}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n)$$

$$a_n = \frac{m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu_1 j_n(x) [mx j_n(mx)]'}{m^2 j_n(mx) [x' h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'} \quad \text{II.2.2.3 a}$$

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu_1 j_n(x) [mx j_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx) [x' h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'}$$

Designamos con a_n y b_n a los coeficientes de los campos de scattering, μ_1 es la permeabilidad magnética relativa a la permeabilidad magnética del medio y m es el índice de refracción relativo también al medio.

Como se introdujo en II.2.1.18 y II.2.1.19 j_n y $h_n^{(1)}$ son funciones de Bessel y Hankel
A su vez los coeficientes π y τ se calculan en función de los polinomios de Legendre:

$$\pi_n = \frac{P_n^1}{\sin \theta} \quad \tau_n = \frac{dP_n^1}{d\theta} \quad \text{II.2.2.3.b}$$

II.2.2 Matriz de amplitudes (Jones).

Se introduce aquí una matriz que vincula las componentes paralela y perpendicular de campo eléctrico de la luz incidente en una partícula con los campos eléctricos de la luz dispersada en un punto arbitrario de coordenadas θ y ϕ .

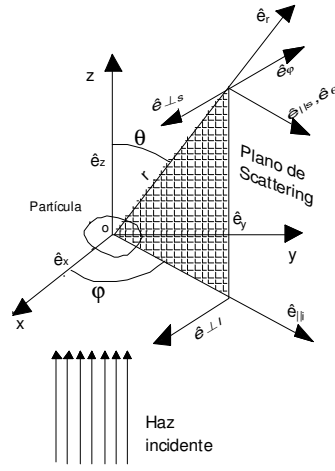


Fig II.2.1 Ubicación del observador respecto del volumen dispersor. Sistemas de coordenadas de los vectores de campo incidente y dispersado.

Observando el gráfico se deduce que $E_{s\theta} = E_{//s}$ y $E_{s\phi} = -E_{\perp i}$ $E_0 = E_x$ [5] **II.2.2.1.**

De I.3.6.4 y I.3.6.6

$$E_{//i} = \cos \phi E_{xi} + \sin \phi E_{yi}$$

$$E_{\perp i} = \sin \phi E_{xi} - \cos \phi E_{yi}$$

$$\begin{pmatrix} \vec{E}_{//s} \\ \vec{E}_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(\vec{r}-\vec{z})}}{-ik\vec{r}} \begin{pmatrix} J_2 & 0 \\ 0 & J_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E}_{//i} \\ \vec{E}_{\perp i} \end{pmatrix} \quad \text{II.2.2.3}$$

La matriz indicada en II.2.2.3 se denomina de amplitud de scattering (o de Jones) y corresponde un dispersor. Esta matriz es simétrica y tiene dos elementos nulos J_3 y J_4 y puede demostrarse [4][8] que equivale a la de un polarizador. La relación entre el vector de Stokes que describe el estado de polarización de la luz incidente y el que corresponde a la luz transmitida esta dada por la matriz de Müller correspondiente a la de Jones hallada para un polarizador. La matriz de scattering de intensidad obtenida es

$$\begin{pmatrix} I_s \\ Q_s \\ U_s \\ V_s \end{pmatrix} = \frac{1}{k^2 r^2} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} & S_{34} \\ 0 & 0 & -S_{34} & S_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_i \\ Q_i \\ U_i \\ V_i \end{pmatrix} \quad \text{II.2.2.5}$$

Donde

$$\begin{aligned} S_{11} &= \frac{1}{2} (|J_1|^2 + |J_2|^2) & S_{12} &= \frac{1}{2} (|J_2|^2 - |J_1|^2) \\ S_{33} &= \frac{1}{2} (J_2^* J_1 + J_2 J_1^*) & S_{34} &= \frac{i}{2} (J_1 J_2^* - J_2 J_1^*) \end{aligned} \quad \text{II.2.2.6}$$

II.2.3. Scattering de Rayleigh. ($a \ll \lambda$). Polarizabilidad para una partícula esférica .

En el apartado II.2.1 se ha obtenido el desarrollo en serie de las expresiones para $\mathbf{E}_s$ y $\mathbf{H}_s$. Si se toma $l m l x \ll 1$ entonces $|b_1| \ll |a_1|$ luego, las expresiones que se obtienen son

$$\begin{aligned} J_1 &= \frac{3}{2} a_1 & J_2 &= \frac{3}{2} a_1 \cos \theta \\ a_1 &= -\frac{i 2 x^3}{3} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \end{aligned} \quad \text{II.2.3.1.}$$

En este caso x es el parámetro de tamaño. Así es que a_1 contiene el radio de la partícula ya que x es función de r . En este caso las partículas esféricas tienen radio varias veces menor que la longitud de onda y pueden modelarse con la matriz de scattering correspondiente a una partícula pequeña. La expresión de la matriz de amplitudes J será:

$$J = \begin{bmatrix} J_2 & J_3 \\ J_4 & J_1 \end{bmatrix} = i k^3 \alpha \begin{bmatrix} \cos \theta & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{II.2.3.2}$$

de aquí

$$J(0) = i k^3 \alpha$$

$$\text{De I.3.6.7} \quad C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re}\{J(0)\} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re}\{i k^3 \alpha\}$$

$$\boxed{C_{ext} = 4\pi k \text{Re}\{i \alpha\} = -4\pi k \text{Im}\{\alpha\}} \quad \text{II.2.3.1.2}$$

Esta fórmula vincula la sección eficaz con la polarizabilidad α , es decir con las funciones dieléctricas del medio y de la esfera que son parámetros característicos de los materiales utilizados. Las componentes del campo dispersado quedarán relacionadas, en este caso, con el campo incidente de esta forma.

II.2.3. Scattering de Rayleigh. ($a \ll \lambda$). Polarizabilidad para una partícula esférica .

$$\begin{pmatrix} E_{s\parallel} \\ E_{s\perp} \end{pmatrix} = \frac{ik^3 \alpha}{-ikr} \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{i\parallel} \\ E_{i\perp} \end{pmatrix} e^{ik(r-z)} \quad \text{II.2.3.1.4}$$

Luego aplicando la definición de los elementos del vector de Stokes

$$I_s = 16\pi^2 \frac{a^6}{r^4 \lambda_0^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 E_0^2 \sin^2 \theta \quad \text{II.2.3.1.5}$$

$$\text{donde la polarizabilidad es } \alpha = \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) 4\pi a^3 \quad \text{II.2.3.1.6}$$

(ecuación de Clausius Mosotti [9]) En la expresión II.2.3.1.5 a es el radio de la partícula, r es la distancia entre la partícula y el observador, m es el índice de refracción

$$\text{relativo } m = \frac{n_p}{n_s} \quad \text{II.2.3.1.7}$$

donde N_p es el índice de la partícula y N_s el del medio. Se debe notar la dependencia de la polarizabilidad con el volumen dispersor. Siendo I_s función de $\sin \theta$ se deduce que el volumen dispersor no irradia en el sentido del eje z . La proporcionalidad con λ_0^{-4} y con el cuadrado del volumen de dispersor es típica de los fenómenos de scattering para partículas pequeñas respecto de la longitud de onda

$$\text{El cálculo del volumen del dispersor produce } V = \frac{4}{3} \pi a^3. \quad \text{II.2.3.1.8}$$

Integrando angularmente I_s se obtiene

$$\sigma_{tot} = \frac{24\pi^3 V^2}{\lambda_0^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \quad \text{II.2.3.1.9}$$

En este caso se han ignorado las variaciones de fase. A veces se introduce un *factor de fase* para tener en cuenta estas fluctuaciones debido a las posibles interferencias intrapartícula, es decir, considerar una partícula de tamaño tal que la distribución de cargas en ella produzcan efectos interferenciales. Este estudio se hace sobre el campo eléctrico dispersado desde el punto de vista de las fluctuaciones, donde se supone que el medio dieléctrico presenta fluctuaciones en la susceptibilidad dieléctrica κ_e .

II.2.4. Campo Dispersado en Función de χ_e y el Factor de Fase.

Una expresión de la amplitud del campo dispersado en función de κ_e y el factor de fase es [9]

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) = \left(\mathbf{k}_s \times (\mathbf{k}_i \times \mathbf{E}_i^0) \right) \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right) \frac{\exp[i(k_s r - \omega_i t)]}{4\pi r} \int_v \Delta \chi_e(r', t) \exp[i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s) \cdot \mathbf{r}'] d\mathbf{r}' \quad \text{II.2.4.1}$$

II.2.4.1. Factor de Fase en el Diagrama de Rayleigh Gans.

La integral de volumen contiene el factor de fase $\exp[i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s) \cdot \mathbf{r}']$ y da cuenta de los efectos interferenciales entre las ondas emitidas por los diferentes elementos de volumen: En este caso $\Delta\chi_e = \Delta\kappa_e$, $\mathbf{r}'$ representa la distancia entre diferentes elementos de volumen. La expresión completa da cuenta de la suma de los campos producidos por los dipolos inducidos efectivamente en el volumen dispersor. Aquí r es la distancia entre el volumen dispersor y el observador. Cabe observar que si las fluctuaciones de la constante dieléctrica fueran nulas, es decir $\Delta\chi_e = 0$, entonces *no habría campo dispersado* excepto en la dirección del rayo incidente. Estas interferencias solo se producen si la longitud de onda incidente es mayor que el tamaño de las partículas y como dijimos, si el medio presenta falta de homogeneidad.

II.2.4.1. Factor de Fase en el Diagrama de Rayleigh Gans.

La expresión II.2.4.1 contiene una versión del factor de fase. Como se ha visto el campo total es la *suma coherente* de los campos provenientes de los elementos de volumen situados a $\mathbf{r}_i$. Los factores de fase son simplemente $e^{-iq(r_i - r_j)}$. La intensidad dispersada en este caso resulta:

$$I_s = \frac{k^4 V^2}{4\pi r^2} |m^2 - 1| P(qa). \quad \text{II.2.4.1.1.}$$

Aquí $P(qa)$ es el *factor de fase* que es una versión de la II.2.4.1. En este caso se ha reemplazado la dependencia con los vectores $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j$ por el vector de scattering $\mathbf{q}$ definido en I.2.4.2 conviene expresarlo de esta forma

$$P(q) = \frac{1}{V^2} \left| \int e^{-iq(r_i - r_j)} dV \right|^2. \quad \text{II.2.4.1.2.}$$

La función $P(\mathbf{q})$ también puede ser expresada en función del radio a . Realizando este reemplazo e integrando II.2.4.1.2 se obtiene para esferas uniformemente distribuidas [21]:

$$P(qa) = \left[\frac{3(\sin(qa) - qa \cos(qa))}{(qa)^3} \right]^2 \quad \text{II.2.4.1.3.}$$

II.2.4.2 Reflexión, Absorción y Difracción en Partículas Esféricas de Radios Menores que λ .

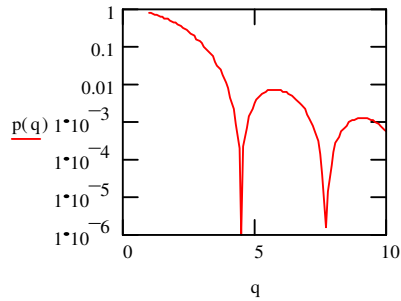


Fig II.2.4.1 Factor de fase (características de la partícula $r=274\text{nm}$ $m=1,2$

$P(q)$ presenta ceros en ángulos determinados debido a la interferencia destructiva de las ondas dispersadas.

II.2.4.2 Reflexión, Absorción y Difracción en Partículas Esféricas de Radios Menores que λ .

Para partículas con radio 20 veces mayor que la longitud de onda es posible distinguir entre rayos que *inciden* en la partícula y rayos que *atraviesan* la partícula, ocurriendo en ellos diferentes fenómenos: refracción y reflexión en el primer caso y difracción en el segundo. En el primer caso, parte de la energía no emerge debido a la absorción. La reflexión interna puede ser especular o difusa. A su vez la radiación difusa tiene lugar si la superficie es mayor que la longitud de onda. En el caso de la difracción, cuando un frente de onda plano pasa sobre la superficie, será removida un área igual a la de la sombra geométrica de la partícula presentando un patrón de Fraunhofer de difracción. La luz reflejada o refractada proviene de haces fuertemente localizados y sigue eventualmente la aproximación geométrica. El patrón de difracción se concentra en forma de lóbulo en la dirección de $\theta=0$. En este caso los patrones son separables. En el caso en que λ es comparable a las dimensiones de la partícula la separación es más difícil porque los patrones comienzan a ser comparables.

Se pueden calcular las perturbaciones en un punto P debidas a una superficie considerando una onda plana a la que se resta la parte correspondiente a la que se propaga desde la superficie mencionada (equivalente a la difracción por una abertura de esa misma geometría). Para formalizar realizamos el siguiente esquema

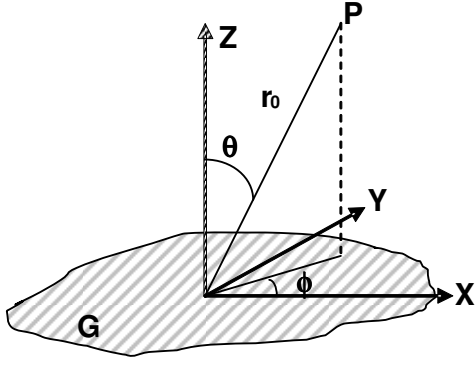


Fig.II.2.4.2.1 Representación del punto de observación P dispuesto para el cálculo de la radiación dispersada por la superficie G.

En P podemos considerar

$$u_p = u_0 e^{-ikz} - \frac{i u_0}{r \lambda} e^{-ikr_0} \iint_G e^{-ik(x \cos \varphi + y \sin \varphi) \sin \theta} dx dy \quad \text{II.2.4.2.1}$$

El primer término representa la onda plana, el segundo la propagación desde la superficie G hasta el punto P. La integral depende de θ y φ y se suele expresar simbólicamente como $G D(\theta, \varphi)$. Recordemos que en este caso $r_0 \gg x, y$ y $\lambda \gg x, y$. La expresión de la difracción para una esfera de radio a en estas condiciones es

$$D(\theta, \varphi) = F(x \sin \theta) = \frac{2J_1(x \sin \theta)}{x \sin \theta} \quad \text{y} \quad S_1(\theta) = S_2(\theta) = x_2 \frac{J_1(x \sin \theta)}{x \sin \theta} \quad \text{II.2.4.2.}$$

La intensidad será para este caso

$$I = \frac{G^2}{\lambda^2 r^2} I_0 |D(\theta, \varphi)|^2 = \frac{G^2}{\lambda^2 r^2} I_0 \left| \frac{2J_1(x \sin \theta)}{x \sin \theta} \right|^2 \quad \text{II.2.4.3.}$$

II.2.5 Scattering de Mie. Partículas de Tamaño Arbitrario.

En la sección II.2.3.2 se estudió el desarrollo en serie obtenido en II.2.1 para partículas con $r \ll \lambda$. Aquí se ampliará el análisis para cualquier tamaño de partícula (es decir cualquier producto ka) y cualquier índice de refracción relativo m .

Si los tamaños de las partículas son arbitrarios, debemos considerar:

1. La onda incidente.
2. La onda dentro de la partícula.
3. Las diferentes componentes de los campos **E** y **H** de la luz conectadas por las condiciones de borde a la superficie de la esfera.

Los campos referidos en los ítems anteriores vimos que pueden expresarse en series de potencias. Los coeficientes a_n y b_n que aparecen en las series de potencias son obtenidos de las condiciones de estacionariedad y diferenciabilidad constante de las soluciones en la superficie de la esfera.

Las amplitudes de scattering en el campo lejano pueden escribirse así (se repiten las

II.2.2.3. enfatizando la dependencia con θ)

$$J_1(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \pi_n(\cos \theta) + b_n \tau_n(\cos \theta)] \quad \text{II.2.3.1}$$

$$J_2(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [b_n \tau_n(\cos \theta) + a_n \pi_n(\cos \theta)]$$

π_n y τ_n son los coeficientes calculados del polinomio asociado de Legendre: [2][5][8] .

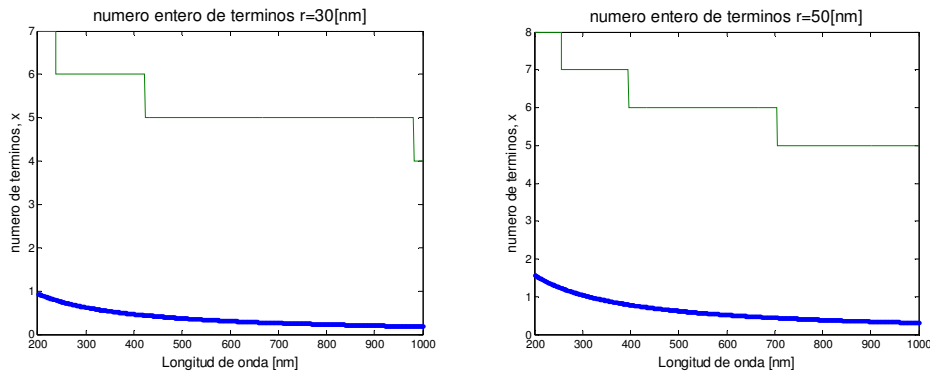
$$P_n^m(\cos \theta) = P_n^1(\cos \theta) / \sin \theta \quad \text{II.2.3.2}$$

$$\tau_n = p_n(\cos \theta) = \frac{\partial}{\partial \theta} [P_n^1(\cos \theta) / \sin \theta]$$

El cálculo de las **II.2.3.1** exige hallar un límite para la determinación efectiva de los coeficientes en forma de algoritmo. El límite de esta sumatoria puede establecerse por medio de una relación entre el parámetro de tamaño x y el índice de sumatoria n (Wiscombe [18]).

$$n = \begin{cases} x + 4x^{1/3} + 2 & 0.02 \leq x \leq 8 \\ x + 4.04x^{1/3} + 2 & 8 \leq x \leq 4200 \\ x + 4x^{1/3} + 2 & 4200 \leq x \leq 20000 \end{cases} \quad \text{II.2.3.3}$$

La relación entre x y el número de términos que deben incluirse en la sumatoria puede graficarse en función de la longitud de onda, así (se ha redondeado al número entero más próximo).



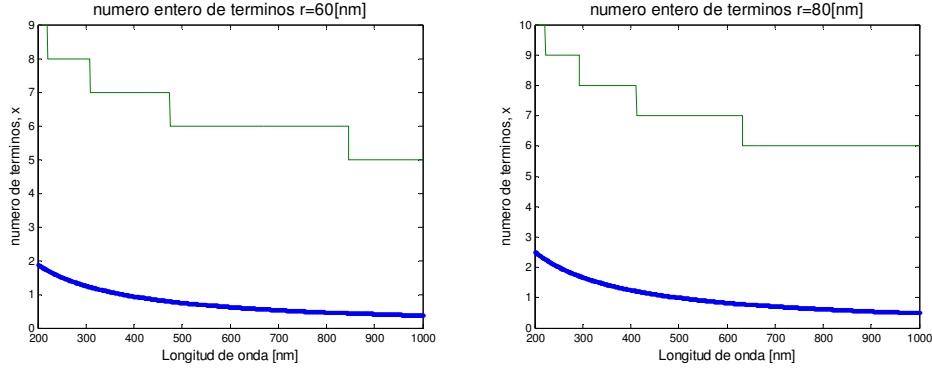


Fig II.2.5.1 Variación del número de términos de la serie en función de la longitud de onda para distintos tamaños de partículas (curva escalonada). Variación del parámetro de tamaño x en función de la longitud de onda (curva continua)

A medida que crece el radio, el número de términos se incrementa de acuerdo a la evolución del parámetro de tamaño, que como se aprecia en las figuras crece a medida que disminuye λ . Un cálculo para partículas en el rango de estos tamaños incluye entre 8 y 9 términos para incluir la región 200 – 300 nm. Para simular el espectro de la luz dispersada debemos obtener expresiones en función de la longitud de onda.

Para la elaboración del programa de cálculo hemos llamado en las expresiones **II.2.2.3.a**

$$\mu_1 m^2 j_n(mx) [x j_n'(x)] - \mu_1 j_n(x) [mx j_n'(mx)] = m * \text{psim}[x] * \text{psip}[x] - \text{psi}[x] * \text{psipm}[x] \quad \text{II.2.3.4a}$$

$$\mu_1 m^2 j_n(mx) [x' h_n^{(1)}(x)] - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [mx j_n'(mx)] = m * \text{psim}[x] * \text{zedp}[x] - \text{zed}[x] * \text{psipm}[x] \quad \text{II.2.3.4b}$$

$$\mu_1 j_n(mx) [x j_n'(x)] - \mu_1 j_n(x) [mx j_n'(mx)] = \text{psim}[x] * \text{psip}[x] - m * \text{psi}[x] * \text{psipm}[x] \quad \text{II.2.3.4c}$$

$$\mu_1 j_n(mx) [x' h_n^{(1)}(x)] - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [mx j_n'(mx)] = \text{psim}[x] * \text{zedp}[x] - m * \text{zed}[x] * \text{psipm}[x] \quad \text{II.2.3.4d}$$

Los coeficientes a_n y b_n se calculan utilizando series de Bessel y Hankel en coordenadas esféricas. En este caso resolviendo con Mathematica® utilizamos:

$$\text{psi}[x_]:=x*\text{Normal}[\text{Series}[\text{SphericalBesselJ}[1,x],\{x,0,3\}]] \quad \text{II.2.3.5}$$

la serie de Bessel esférica considerando 3 términos es

$$\frac{x^2}{3} - \frac{x^4}{30} + O[x]^5 \quad \text{II.2.3.6}$$

$$\text{psim}[x_]:=x*\text{Normal}[\text{Series}[\text{SphericalBesselJ}[1,x],\{x,0,3\}]]/.x \rightarrow m*x \quad \text{II.2.3.7}$$

para calcular las derivadas utilizamos

$$\text{psip}[x_]:=D[\text{psi}[x],x] \quad \text{II.2.3.8}$$

$$\text{psipm}[x_]:=D[\text{psi}[x],x]/.x \rightarrow m*x \quad \text{II.2.3.9}$$

Las series esféricas de Hankel con un solo término y reemplazando x por mx fueron calculadas haciendo

$$\text{zed}[x_]:=x*\text{Series}[\text{SphericalHankelH1}[1,x],\{x,0,1\}] \quad \text{II.2.3.10}$$

$$\text{zedm}[x_]:=x*\text{Series}[\text{SphericalHankelH1}[1,x],\{x,0,1\}]/.x \rightarrow m*x \quad \text{II.2.5.11}$$

$$\frac{-i}{m x} - \frac{i m x}{2} + \frac{1}{3} (m x)^2 + O[m x]^{(5/2)} \quad \text{II.2.3.12}$$

Para las derivadas las expresiones son análogas:

$$\text{zedp}[x_]:=D[\text{zed}[x],x] \quad \text{II.2.3.13}$$

$$\text{zedpm}[x_]:=D[\text{zedm}[x],x]/.x \rightarrow m*x \quad \text{II.2.3.14}$$

En capítulos siguientes se realizarán análisis y medidas espectroscópicas de la señal. Como interesan las expresiones de cálculo para la intensidad evaluadas función de la longitud de onda, se utilizó la relación entre x , el parámetro de tamaño, y λ . Debe tenerse en cuenta que también los índices de refracción relativos dependen de la longitud de onda.

Finalmente se evaluaron los coeficientes a_n y b_n . Como ejemplo y para apreciar la relación funcional de estos con λ se presenta la expresión funcional de a_1 y b_1 . Para su cálculo efectivo se utilizó la función Expand (Mathematica)

$$a_1:=\text{Simplify}[\text{Expand}[a_1 n[x]/a_1 d[x]]] \quad \text{II.2.3.15}$$

Donde los subíndices n y d indican numerador y denominador respectivamente el resultado es :

$$a_1 = -\frac{2i(-1+m^2)x^3}{3(2+m^2)} - \frac{2i(2-3m^2+m^4)x^5}{5(2+m^2)^2} + \frac{4(-1+m^2)^2 x^6}{9(2+m^2)^2} \quad \text{II.2.3.16}$$

Análogamente b_1

$$b_1 = -\frac{i(-1+m^2)x^5}{45} - \frac{i(-1+m^2)^2 x^7}{270} \quad \text{II.2.3.17}$$

Y como

$$x(\lambda) = \frac{2\pi n_m}{\lambda} \quad y \quad m(\lambda) = \frac{n_p(\lambda) + k_p(\lambda)}{n_m} \quad \text{II.2.3.18}$$

reemplazando obtenemos una expresión explícita en función de la longitud de onda

$$a_1(\lambda) := -\frac{(2i(-1+m(\lambda)^2)(x^\lambda)^3)}{3(2+m(\lambda))^2} - \frac{2i(2-3m[\lambda]^2+m[\lambda]^4)(x[\lambda])^5}{5(2+m[\lambda]^2)^2} + \frac{4(-1+m[\lambda]^2)2(x[\lambda])^6}{9(2+m[\lambda]^2)^2}$$

II.2.5.19

Sin embargo estas expresiones deben modificarse a fin de obtener resultados numéricos válidos ya que la función $\psi_n(mx)$ y sus derivadas divergen para medios con pérdidas, siendo su efecto especialmente fuerte para los metales. Por otra parte, la derivada logarítmica D_n de ψ_n

$$D_n = \frac{\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)} = \frac{[mx j'_n(mx)]}{[mx j_n(mx)]} \quad \text{II.2.3.20}$$

sigue siendo finita excepto si x tiende a 0. La función $D_n(z)$ con argumento complejo $z=mx$ está computada según lo descrito en [5][18] para evitar errores de redondeo, por recurrencia descendente, como se indica .

$$D_{n-1}(z) = \frac{n}{z} - \frac{1}{D_n(z) + n/z} \quad \text{II.2.3.21}$$

Si se divide el numerador y el denominador de la expresión **II.2.2.3 a** para a_n por $\psi_n(mx) = mx j_n(mx)$, obtenemos [5][19]

$$a_n = \frac{\mu m [x j'_n(x)]' - \mu_1 x j'_n(x) D_n(mx)}{\mu m [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 x h_n^{(1)}(x) D_n(mx)} = \frac{\psi'_n(x) - \mu_1 \psi_n(x) D_n(mx) / (\mu m)}{\xi'_n(x) - \mu_1 \xi_n(x) D_n(mx) / (\mu m)} \\ \frac{[D_n(mx) \mu_1 / (\mu m) + n/x] \psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{[D_n(mx) \mu_1 / (\mu m) + n/x] \xi_n(x) - \xi_{n-1}(x)} = \frac{[D_n(mx) z_1 + n/x] \psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{[D_n(mx) z_1 + n/x] \xi_n(x) - \xi_{n-1}(x)} \quad \text{II.2.5.22} \\ \text{donde } z_1 = \frac{\mu_1}{mx}$$

Correspondientemente, usando la misma transformación, obtenemos para los b_n

$$b_n = \frac{[D_n(mx) / z_1 + n/x] \psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{[D_n(mx) / z_1 + n/x] \xi_n(x) - \xi_{n-1}(x)} \quad \text{II.2.5.22}$$

Los cálculos realizados con estos procedimientos de cálculo coinciden con los obtenidos utilizando por el software libre MiePlot.[20]

II.3 Teoría De Rayleigh Gans-Debye.

El estudio de los diagramas de radiación de varios radiadores [3] cuyas fases guardan alguna relación ya sea temporal o espacial demuestra que es posible “direccionar” la radiación resultante. Esto sucede cuando la partícula es comparable a la longitud de onda. La partícula se considera como un ensamble de pequeños elementos de volumen que actúan como dispersores de Rayleigh.

II.3.1. Scattering de Rayleigh Gans.

Las principales suposiciones están relacionadas con el valor del índice de refracción relativo al medio circundante m que puede ser un número complejo cercano a 1

$$a) |m-1| \ll 1 \quad \text{II.2.4.1.1}$$

El otro valor a tener en cuenta es el corrimiento de fase entre la onda incidente y la transmitida a través de la esfera, que debe ser pequeño. Esta diferencia de caminos ópticos depende de la diferencia entre m y 1 (índice del medio)

$$b) 2ka|m-1| \ll 1 \quad \text{II.2.4.1.2}$$

Para esferas, a se refiere al radio. Esta restricción no implica que el tamaño partícula deba ser menor que la longitud de onda sino que debe cumplirse que $\lambda/|m-1|$ sea mayor que el radio. Como consecuencia de todas estas suposiciones, el factor de eficiencia deberá ser pequeño

$$c) Q_{ext} \ll 1 \quad \text{II.2.4.1.3}$$

Para pequeñas partículas pequeñas con volumen δV tenemos las siguientes funciones de amplitud (repetimos las II.2.3.1 y II.2.3.2):

$$\begin{aligned} J_1(\theta) &= ik^3 \alpha = 1 \\ J_2(\theta) &= ik^3 \alpha \cos \theta \end{aligned} \quad \text{II.2.4.1.4}$$

De II.2.3.1.6 se deduce que la polarizabilidad puede escribirse como

$$\alpha = \frac{(m^2 - 1)}{4\pi} \delta V = \frac{m-1}{2\pi} \delta V \quad \text{aquí se considera } m+1=2 \quad \text{II.2.4.1.5}$$

Esta expresión es aplicada a cada elemento de volumen separado de la partícula dispersora. Por la hipótesis b) el campo aplicado a cada elemento de volumen difiere no solo en fase sino también en amplitud de la onda original. Con esta suposición cada

onda que abandona la partícula (onda dispersada) atraviesa la misma sin ser distorsionada por otros elementos de volumen.

En resumen podemos decir que cada elemento de volumen produce una dispersión de tipo Rayleigh y lo hace en forma independiente de otros volúmenes. Las ondas dispersadas por todos esos elementos de volumen interfieren ya que ocupan diferentes posiciones en el espacio. Para calcular la interferencia debemos tomar un origen de coordenadas común y sumar las amplitudes complejas. Adicionamos de este modo un factor de fase $e^{i\delta}$. Formalmente para cada elemento podemos escribir:

$$J_1(\theta) = \frac{ik^3(m-1)}{2\pi} e^{i\delta} \delta V$$

II.2.4.1.6

$$J_2(\theta) = \frac{ik^3(m-1)}{2\pi} e^{i\delta} \delta V$$

Para varios elementos tendremos la integral de todas las contribuciones

$$J_1(\theta) = \frac{ik^3(m-1)}{2\pi} R(\theta, \varphi)$$

$$\text{Donde } R(\theta, \varphi) = \frac{1}{V} \int e^{i\delta} dV$$

II.2.4.1.7

$$J_2(\theta) = \frac{ik^3(m-1)}{2\pi} R(\theta, \varphi)$$

Falta calcular δ y θ para una posición cualquiera P. Para deducir la expresión nos serviremos del siguiente esquema:

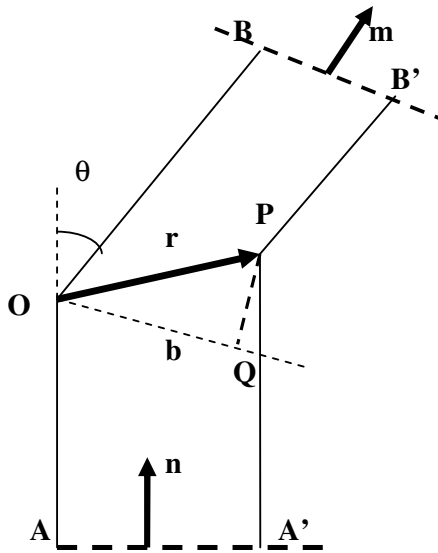


Fig II.2.4.1.1 Geometría del scattering de Rayleigh Gans donde: $\mathbf{n}$ es la dirección de incidencia, $\mathbf{m}$ dirección de scattering, $\mathbf{r}$ pertenece al plano formado por $\mathbf{m}$ y $\mathbf{n}$

En el esquema se ha indicado un origen arbitrario O, considerando el segmento OP como el vector $\mathbf{r}$. El camino óptico AO difiere del A'P en la proyección de $\mathbf{r}$ sobre $\mathbf{n}$, es decir el producto escalar $\mathbf{r}\mathbf{n}$. Por otra parte, el camino OB difiere del PB' en la proyección $\mathbf{r}\mathbf{m}$. La diferencia de caminos es $\mathbf{r}(\mathbf{m}-\mathbf{n})$, que expresada en fase es

$\delta = k\mathbf{r}(\mathbf{m}-\mathbf{n})$ es el módulo del vector de onda.

La diferencia $\mathbf{m}-\mathbf{n}$ (donde $\mathbf{m}$ y $\mathbf{n}$ son vectores unitarios) da en dirección de la bisectriz del ángulo AOB es decir en la dirección OQ y su módulo es $2\sin(\theta/2)$. Así el producto $\mathbf{r}(\mathbf{m}-\mathbf{n})$ es la proyección de $\mathbf{r}$ sobre OQ es decir b por tanto el módulo de $\mathbf{r}(\mathbf{m}-\mathbf{n})$ es

$$|\mathbf{r}(\mathbf{m}-\mathbf{n})| = b2\sin(\theta/2) \quad y \quad \delta = krb\sin(\theta/2) \quad \text{II.2.4.1.8}$$

La función $R(\theta, \phi)$ puede ser interpretada como la integral sobre la bisectriz OQ y el diferencial de volumen podrá escribirse como Bdb , donde B corresponde a un área perpendicular a la bisectriz.

$$R(\theta, \phi) = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\infty} B e^{ikb2\sin(\theta/2)} db \quad \text{II.2.4.1.9}$$

Con esto concluimos que la amplitud de scattering es la encontrada por Rayleigh multiplicada por una función $R(\theta, \phi)$ que es independiente de la polarización. La intensidad corresponde a la encontrada por Rayleigh multiplicada por $|R(\theta, \phi)|^2$, Si incide luz natural I_0 entonces la expresión de la intensidad I será

$$I = \frac{1 + \cos^2(\theta)}{2} \frac{k^4 V^2}{r^2} \left(\frac{m-1}{2\pi} \right)^2 |R(\theta, \phi)|^2 I_0 \quad \text{II.2.4.1.10}$$

El factor $R(\theta, \phi)$ se puede calcular para partículas con forma geométrica simple. Para $\theta=0$ vale $R=1$, es decir se mantiene el scattering de Rayleigh sin modificaciones. En otras direcciones $|R| < 1$. Si la partícula tiene forma esférica entonces para resolver **II.2.4.1.9** tomamos

$$x = ka \quad b = za \quad u = 2x\sin\frac{\theta}{2} \quad \delta = zu \quad \text{II.2.4.1.12}$$

Consideraremos la esfera compuesta por cortes transversales a OQ de ancho $db = adz$ Estos cortes tienen forma circular. Además si la esfera tiene su centro en O el radio de una circunferencia a una distancia b será

$$r = a\sqrt{(1-z^2)} \quad \text{II.2.4.1.13}$$

Con esto el área de cada círculo en la integral Bdb se escribirá $\pi a^2 (1 - z^2) dz$ la expresión completa será:

$$\frac{1}{V} \int e^{i\delta} Bdb = \frac{1}{V} \int_{-1}^1 e^{izu} \pi a^3 (1 - z^2) dz \quad \text{II.2.4.1.14}$$

si V es el volumen de una esfera de radio a entonces podemos escribir

$$G(u) = \frac{3}{2} \int_0^1 \cos zu (1 - z^2) dz = \frac{3}{u^3} (\text{sen}(u) - u \cos(u)) = \left(\frac{9\pi}{2u^3} \right)^{1/2} J_{3/2}(u) \quad \text{II.2.4.1.15}$$

Con esto la intensidad es [9]

$$I = \frac{k^4 V^2 |m-1|^2}{8\pi^2 r^2} I_0 G^2 \left(2x \text{sen} \frac{\theta}{2} \right) (1 + \cos^2 \theta) \quad \text{II.2.4.1.16}$$

$$\text{donde } k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad V = \frac{4}{3} \pi a^3 \quad 2(m-1) = m^2 - 1$$

Pueden obtenerse expresiones analíticas de la intensidad para partículas esféricas con distribución de cargas no homogénea, elipsoidales, cilíndricas circulares, y partículas aleatoriamente distribuidas. Una expresión que permite computar la intensidad dispersada en cualquier dirección y contiene las II.2.4.1.7 puede formularse como:

$$F(\theta, \varphi) = i_2(\theta) \cos^2(\varphi) + i_1(\theta) \text{sen}^2(\theta) \quad \text{II.2.4.1.17}$$

siendo válida para luz incidente linealmente polarizada .Para uso práctico tenemos

$$I = \frac{I_0 (i_1 + i_2)}{2k_2 r_2} \quad \text{II.2.4.1.18}$$

i_1 e i_2 son las componentes del campo eléctrico paralela y perpendicular al plano de scattering.

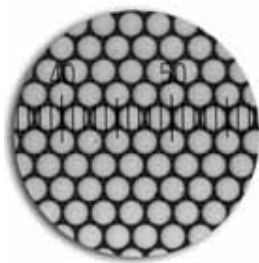
Conclusiones.

En este capitulo se presentó la resolución de las *ecuaciones de Maxwell* considerando una partícula esférica de índice de refracción real o complejo sobre la que incide una onda plana. El objetivo es obtener una expresión de cálculo para esferas de tamaño arbitrario respecto de la longitud de onda del haz incidente Esa expresión debe ser apta para implementarse en un programa de *cálculo numérico*. La solución resultante consiste en series infinitas para los campos eléctricos y magnéticos dispersados, a su vez, cada término esta asociado a un coeficiente de scattering. Dada su simetría y otras propiedades estos términos se conocen como armónicos esféricos.

Una vez expandidas, se analizan por separado los casos para partículas menores que la longitud de onda y para ese caso particular se obtiene una expresión de la sección eficaz en función de los elementos de la matriz J de amplitud ese elemento es expresable en función del desarrollo en serie

En cuanto al cálculo numérico, dado que las expresiones son series se debe establecer un criterio para truncar el número de términos, esto es importante especialmente para partículas de tamaño mayor que la longitud de onda de la radiación incidente. Se presentan resultados utilizando el criterio introducido por Aden y Wiscombe. Por otra parte el cálculo de los coeficientes de scattering presenta importantes errores de redondeo ya que contienen derivadas de las funciones de Bessel. Se hace énfasis aquí en el cálculo de estas derivadas por *recurrencia descendente* ya que esta técnica permite un parcial control de esos errores.

Se obtuvo la relación entre la *sección eficaz* y su dependencia con los índices de refracción (función dieléctrica) de la partícula a través de la *polarización*. Se han obtenido los elementos de la matriz de scattering expandiendo en serie las expresiones de los campos $\mathbf{E}$ y $\mathbf{H}$ incidente y dispersado respectivamente. Esta parte viene a completar los resultados preliminares obtenidos para la sección eficaz aplicando propagación. Estos resultados quedaban expresados en función del elemento de matriz de amplitud $J(0)$ y ahora se hace explícita su dependencia con las funciones dieléctricas es decir con los parámetros característicos del material.



Suspension de nanopartículas de látex

CAPITULO III Medición de tamaño de partículas micrométricas dieléctricas.

III.1 Medidas en el Rango Visible

Dentro de los métodos basados en medidas de la luz dispersada o “light scattering” podemos mencionar:

- Los basados en medidas de la intensidad a un ángulo fijo de observación a una longitud de onda fija (utilizan un nefelómetro) [7][9].
- Basados en medidas a diferentes ángulos de observación a una longitud de onda fija “Dynamic light scattering”[22][23]
- Métodos para la determinación de parámetros ópticos (coeficientes de absorción y scattering respectivamente: μ_a y μ_s) en especímenes vivos o “fantasmas”[24].(en inglés *phantom tissue*, esto se refiere a compuestos que simulan las propiedades de los tejidos)

El backscattering óptico corresponde al primer tipo en la anterior descripción y presenta la ventaja de no requerir exploración a diferentes ángulos, es decir no necesita incluir partes móviles, teniendo en consecuencia una implementación compacta.

El caso descrito corresponde al diagnóstico de tamaño basado en mediciones endoscópicas con luz blanca. El endoscopio es un sistema de fibras ópticas designadas según emitan o reciban luz emisora o “delivery” y receptora o “colector”

Aplicando la teoría de Mie y análisis de Fourier [5][8] podemos determinar el radio de partículas que cubren el rango entre 0,5 y 12 μm para muestras monomodales con una dispersión menor que 0,7 μm . Esto último se logra si se aplica un algoritmo de correlación para reducir la incertidumbre. El método puede ser aplicado a muestras bimodales o trimodales, permitiendo separar sus componentes.

Los cálculos del espectro registrado por esta técnica se basan en la aplicación de la teoría de Mie determinándose con ella la eficiencia de scattering que sabemos depende de la longitud de onda, del ángulo de observación y el radio de la partícula (ver I.2.11.)

La espectroscopia óptica de backscattering puede ser usada para la determinar el tamaño de partículas en suspensiones acuosas. Una aplicación posible es la determinación de tamaños de micropartículas esféricas de látex. En este caso se utilizaron partículas de tamaño certificado, sumergidas en agua incidiendo sobre ellas con un haz de luz blanca. Debido a que el fabricante asegura una dispersión en la muestra puede considerarse que tienen un diámetro predominante (se trata de partículas esféricas) en este caso se las designa como *monomodales*, así un modo corresponde a un diámetro predominante

Cuando se calcula la eficiencia de scattering como función del ángulo de observación se aprecia que a 180° las curvas presentan una variación notablemente sensible al tamaño de la partícula, característica útil para determinar el radio [27]

Se han obtenido registros de espectros de backscattering, utilizando como fuente luz blanca incidente, una lámpara incandescente, cuyos haces incidían en un medio líquido que contenía esferas de látex en suspensión. Luego se procesaron los datos (con métodos que serán descriptos posteriormente) para muestras monomodales y multimodales.

El espectro presenta un aspecto que puede modelarse por medio de una señal oscilatoria cuya frecuencia se corresponde con el diámetro de la partícula. Aplicando a esta función la transformada rápida de Fourier o FFT (Fast Fourier Transform) se obtendrá un pico relativamente estrecho en el dominio de la frecuencia. Como dato comparativo, se señala que la aplicación de la FFT a señales provenientes de scattering multiangular en longitud de onda fija o FWMS (fixed wavelength multiangular scattering) permite determinar tamaños de 1.2 a $27.7 \mu\text{m}$.

III.1.1. Consideraciones Generales Sobre Los Espectros De Backscattering.

La observación de los espectros obtenidos por el algoritmo de Mie, permite fundamentar la elección del ángulo de 180° [27] para la realización de las experiencias. Analizaremos los resultados del algoritmo de Mie para un rango de longitudes de onda entre 500 y 700nm que corresponden al rango visible. Este detalle no es menor ya que

III.1.1. Consideraciones Generales Sobre Los Espectros De Backscattering.

basta con disponer de una lámpara cuyo espectro sea continuo en la región de emisión, por ejemplo una lámpara incandescente o de filamento. Para facilitar el análisis se representará un gráfico en 3 dimensiones cuyas coordenadas son:

- a) La amplitud del espectro expresada como *eficiencia de Scattering*
- b) El ángulo de registro medido respecto de la dirección de propagación del haz incidente, (el ángulo cero corresponde a esta dirección)
- c) La longitud de onda incidente en el rango ya especificado.

Para generar este gráfico se puede utilizar el software BHmielo (por detalles ver apartado III.1.3. y III.6.1) o el diseñado por Phillip Laven. [20]

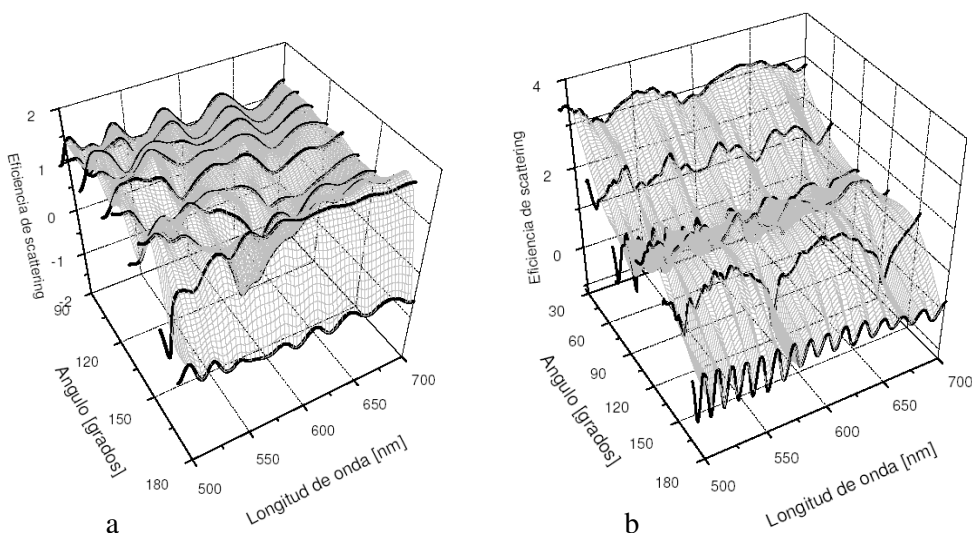


Fig III.1.1 *Perfiles de eficiencia de scattering para partículas de 3 y 5 μm vs. longitud de onda entre 500 y 700nm. Puede apreciarse el aumento de oscilaciones con el ángulo de observación siendo más notable para 5μm*

La figura a) corresponde a un diámetro de 3 μm mientras que la b) a uno de 5 μm. Puede observarse la presencia de una mayor cantidad de oscilaciones de la intensidad vs. longitud de onda para ángulos de detección crecientes y para tamaños de partículas mayores. Este hecho favorece la identificación de la función por transformada de Fourier pues presenta una banda de componentes estrecha, y a nuestros propósitos, más definida.

III.1.2. Corrección De Los Índices De Refracción En Función De La Longitud De Onda.

III.1.2. Corrección De Los Índices De Refracción En Función De La Longitud De Onda.

El software para el cálculo de intensidad requiere además el índice de refracción del medio (agua deionizada) y el índice de las esferas de látex cuyos valores fueron corregidos para las diferentes longitudes de onda con las expresiones [25]

$$n(\lambda) = 1.324 + 3046 / \lambda^2 \quad \text{III.1.2.1}$$

agua

$$n(\lambda) = 1.59 + 1.5 * 1e3 * \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{589,32^2} \right) \quad \text{III.1.2.3}$$

esferas de látex.

Se han tabulado algunos valores dentro del rango de longitudes de onda de interés, por ejemplo el valor medio del índice de las partículas de látex está alrededor de 1.6 mientras que las del agua es 1.33, en estas condiciones el índice relativo m está alrededor de 1.203. En esta región, x (parámetro de tamaño) puede tomar valores arbitrarios, m debe ser cercano a 1. El producto $2x(m-1)$ evalúa el desfasaje del campo al propagarse por la partícula, además será relativamente bajo [8]. En la siguiente tabla se dan los valores de índices del agua y de las partículas para el rango de longitudes de onda utilizado.

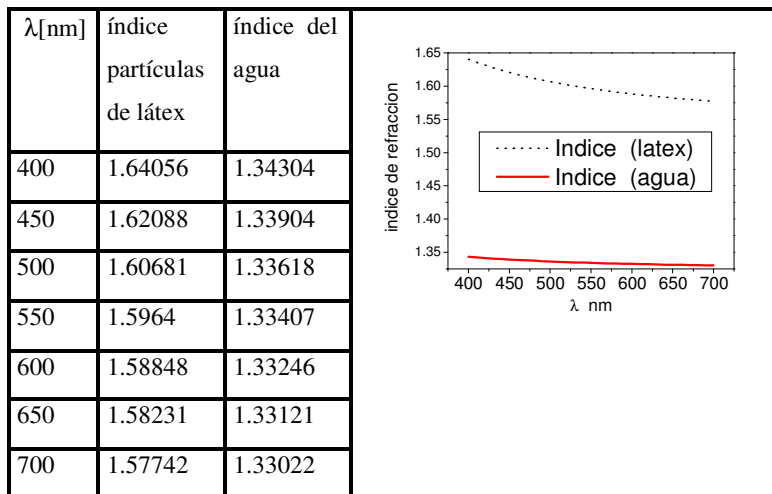


Tabla III.1.2.1 Evolución de los índices de refracción para las partículas de látex y el agua para el rango visible entre 400 y 700 nm.

III.1.2. Corrección De Los Índices De Refracción En Función De La Longitud De Onda.

Para verificar que los valores de x , m , y $2x(m-1)$ pertenecen a la región de bajo desfasajese ha construido una tabla en función de las longitudes de onda.

λ [nm]	m Índice relativo	x Parámetro de tamaño	$2x(m-1)$ Factor de fase
400	1.22153	0.0211	0.00935
450	1.21048	0.0187	0.00787
500	1.20254	0.01679	0.0068
550	1.19664	0.01524	0.00599
600	1.19214	0.01395	0.00536
650	1.18863	0.01287	0.00485
700	1.18583	0.01194	0.00444

Tabla III.1.2.2 Variación del índice de refracción relativo, el parámetro de tamaño y el factor de fase con la longitud de onda.

El factor de fase tiene siempre el mismo orden de magnitud, y dado que es pequeño se observarán efectos de interferencia, los valores de x son pequeños y en esta región pueden variar arbitrariamente. Para *partículas no absorbentes* el comportamiento de la eficiencia de scattering Q puede interpretarse considerando los valores de m y x

La inspección del dominio $m-1$, x permite asociar a cada región una expresión o valor para la eficiencia Q cuya dependencia funcional con m y x es más o menos compleja según la región considerada.

En este caso, el índice de las partículas siempre supera al del medio, así $m-1$ será siempre mayor que cero. Las divisiones relevantes del diagrama presentado corresponden al tamaño de las partículas relacionado con x a la relación de índices m y al desfasaje proporcional a $(m-1)x$. En nuestro caso consideramos x bajo, el desfasaje bajo, y el índice relativo arbitrario. La extinción para la región 6-1 es [8]

$$Q_{sca} = \frac{32}{27}(m-1)^2 x^4 \quad \text{III.1.2.4}$$

Esta no presenta oscilaciones mientras que si aparecen para la región 1, siendo la expresión de la eficiencia en este caso [8]

$$Q_{sca} = |m-1|^2 \varphi(x)$$

$$\text{siendo } \varphi(x) = \frac{5}{2} + 2x^2 - \frac{\sin(4x)}{4x} - \frac{7}{16x^2}(1 - \cos(4x)) + \left(\frac{1}{2x^2} - 2\right)\{\gamma - \log(4x) - Ci(4x)\}$$

III.1.2.5a

III.1.2. Corrección De Los Índices De Refracción En Función De La Longitud De Onda.

donde $\gamma=0.577$ constante de Euler y

$$Ci(x) = -\int_x^{\infty} \frac{\cos(u)}{u} du \quad \text{III.1.2.5b}$$

por lo que podemos ubicar las partículas en el régimen de Rayleigh Gans

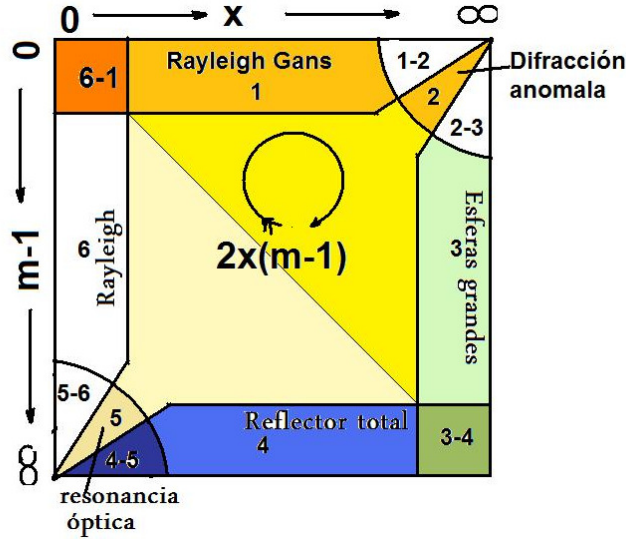


Fig III.1.2.3 Límites de validez para las expresiones de eficiencia de scattering en función del índice relativo m y del parámetro de tamaño x . La descripción de los fenómenos asociados se detalla en el apéndice

Los casos no descriptos pueden verse en el **Anexo AIII.2** o en [8].

Otros datos necesarios son:

- 1) La polarización utilizada, el software permite seleccionar la polarización adecuada o luz no polarizada
- 2) La dispersión estadística de tamaño de las partículas, tomada como monodispersa para este caso.
- 3) Los valores calculados para los índices (que pueden ser introducidos en tablas).
- 4) El espectro de la fuente corresponde al sol (Lee). Experimentalmente fue utilizada una lámpara de espectro similar al sol en la región considerada.

III.1.2. Corrección De Los Índices De Refracción En Función De La Longitud De Onda.

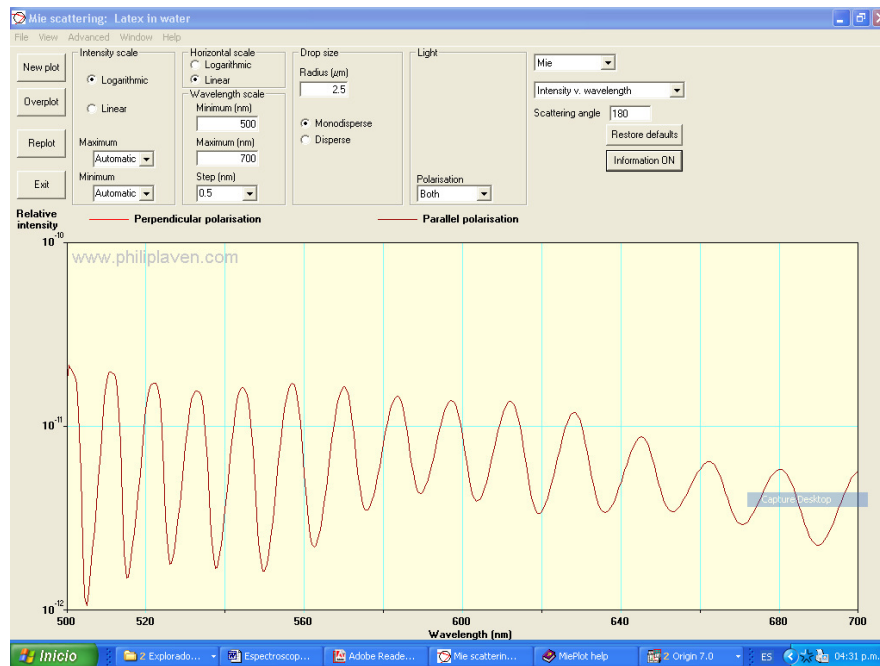


Fig III.1.2.1 Aspecto de la interfaz para usuario Mieplot desarrollada por P. Laven El programa permite la evaluación de coeficientes de scattering ingresando el rango de longitudes de onda, el índice del medio y el de la partícula, la dispersión de tamaño, la polarización de la luz incidente y el radio de la partícula, entre otros parámetros.

III.1.3. Programas Y Algoritmos Utilizados.

El código presentado en esta tesis se basa en el desarrollado por Bohren y Huffman [5] e implementa la solución dada por Mie (capítulo II). El programa es llamado BHMieLO y debe su acrónimo BH a los autores del original, Mie debido a su fundamento teórico y LO por tener como salida Intensidad vs longitud de onda. La aplicación se implementó en Visual Basic y en Matlab. Tiene prestaciones similares al algoritmo de libre distribución desarrollado por P. Laven [20]

Los datos que deben ingresarse son:

Índice del medio (por omisión es aire =1)

Índice de la partícula, partes real e imaginaria (por omisión igual al del agua =1.33+i0)

En general los valores de índice de refracción (medio y partícula) se ingresan en forma de tabla por depender de la longitud de onda, en este caso una matriz en general compleja.

Incremento o paso del ángulo azimutal en grados. En este caso el ángulo de interés se fija en 180 (backscattering)

Radio de la esfera en micrómetros (valor por omisión 0,260 μm)

Rango de longitudes de onda en nanómetros. Los valores dados por omisión se utilizan para contrastar resultados. Dado que aquí la longitud de onda es variable (se incide con luz “blanca”) se adaptó el cálculo según el rango de longitudes de onda.

Los resultados luego de ejecutar la aplicación son:

$$\text{Parámetro de tamaño } x = \frac{2\pi a}{\lambda / n_{\text{medio}}} \quad \text{III.1.3.1}$$

donde a es el radio de la partícula, n_{medio} es el índice de refracción del medio λ la longitud de onda de la radiación incidente .

La distribución de intensidad según el ángulo azimutal (en caso de ser variable) , esta dada por S_{11} S_{33} y S_{34} [8] Estos son los coeficientes de la matriz de scattering.

Si la luz incidente es no polarizada el vector incidente puede escribirse $[Ii, Qi, Ui, Vi]^T = [1, 0, 0, 0]^T$.

III.1.3.2

En este caso el vector de radiación dispersada $[Is, Qs, Us, Vs]^T$ puede calcularse así

$$\begin{bmatrix} Is \\ Qs \\ Us \\ Vs \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Ii \\ Qi \\ Ui \\ Vi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Ii \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} \\ S_{21} \\ S_{31} \\ S_{41} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Ii \\ Qi \\ Ui \\ Vi \end{bmatrix} \quad \text{III.1.3.3}$$

$$S_{11} = \frac{Is}{Ii} \quad S_{21} = \frac{Qs}{Ii} \quad S_{31} = \frac{Us}{Ii} \quad S_{41} = \frac{Vs}{Ii}$$

vemos que S_{11} es proporcional a la componente no polarizada de la luz dispersada, por tanto su representación polar con el ángulo azimutal es proporcional a la intensidad.

También aparecen el grado de polarización de la luz incidente pol y los coeficientes de la matriz S_{33} y S_{34} . A su vez cada uno de estos elementos de matriz de intensidad se calculan en función de los elementos de la matriz de amplitud J . Como la partícula es esférica entonces $J_3=J_4=0$ en la matriz de amplitud, de aquí se deduce:

$$S_{11} = \frac{1}{2} (|J_1|^2 + |J_2|^2) = S_{22} \quad S_{33} = \text{Re}\{J_1 J_2^*\} = S_{44}$$

$$S_{12} = \frac{1}{2} (|J_1|^2 - |J_2|^2) = S_{21} \quad S_{34} = \text{Im}\{J_2 J_1^*\} = S_{43} \quad \text{III.1.3.4}$$

$$pol = \frac{S_{21}^2 + S_{31}^2 + S_{41}^2}{S_{11}^2} = \frac{S_{21}^2}{S_{11}^2}$$

Los demás coeficientes son nulos. Por este motivo solo se han calculado S_{11} , S_{12} , S_{33} , S_{34} .

Los elementos de la matriz J en III.1.3.4 se deben desarrollar como expresiones en serie cuyos coeficientes denominamos a_n y b_n dados en II.2.2.3 .Por ser infinitas las series debe establecerse algún criterio para el corte.

El mismo esta dado por el parámetro de tamaño x de acuerdo a [38] y a lo visto en el capitulo II respecto al truncamiento de las series.

$$X_{stop} = x + 4x^{1/3} + 2$$

II.2.3.3.

A su vez cada uno de estos coeficientes dependen de series de Hankel y Bessel II.2.2.3

a. Si se expresan estos coeficientes como en II.2.3.16 es decir en funcion de m y x , como ambos dependen de la longitud de onda, obtendremos una expresión adecuada para resultados experimentales realizados con luz blanca.

Asi es que la modificación fundamental sobre el algoritmo original, consistió en realizar los cálculos de eficiencia o intensidad de scattering *en funcion de la longitud de onda* como así tambien incluir la dependencia del índice de refracción del medio y la partícula con la frecuencia. De este modo la nueva salida del programa será *intensidad de scattering vs longitud de onda* con lo que se obtienen resultados espectroscópicos comparables con mediciones experimentales de espectros de scattering

III.1.3.1 Eficiencias de scattering, extinción y backscattering.

El principal objetivo consistió en simular el espectro para un ángulo de scattering de 180 (condición de “backscattering”). La representación obtenida muestra el coeficiente de extinción (ver su definición en I.2.12) en función de la longitud de onda. El aspecto de la interfaz “BHMIELO” es el siguiente:

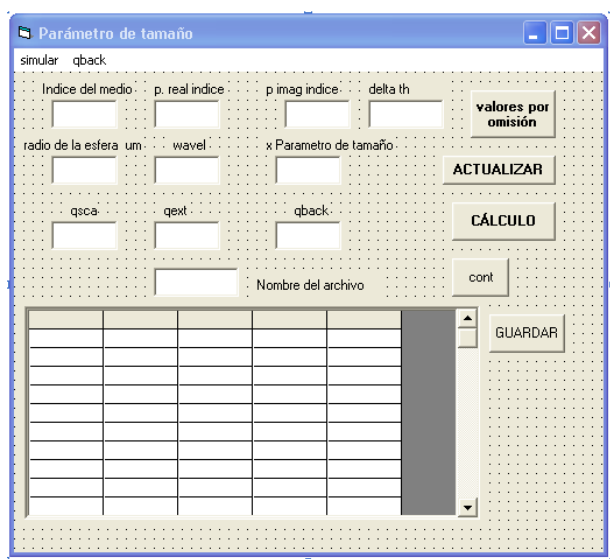


Fig III.1.3.1 Aspecto de la interfaz desarrollada para el cálculo de la distribución angular de intensidad según corresponda a la extinción retrodispersión o absorción.

En el menú “qback” se accede al formulario para el ingreso del rango de longitudes de onda y también el ángulo de observación. Adicionalmente se puede efectuar la corrección por longitud de onda de los índices de refracción (botón “corr”).

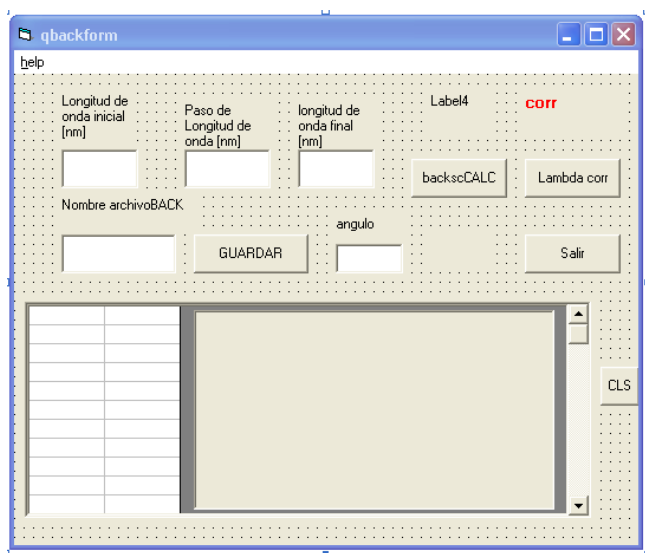


Fig III.1.3.2.1. Aspecto de la interfaz desarrollada con las modificaciones para el cálculo de la distribución de intensidad vs. la longitud de onda. En este caso los índices de refracción utilizados dependen de la longitud de onda de acuerdo a las expresiones de Sellmeier [11][25].

III.1.4. Descripción Del Arreglo Experimental.

Para iluminar la muestra se utiliza una lámpara de cuarzo tungsteno halógeno (QTH) Fig. III.1.5.1 o un conjunto de leds blancos que deben estar enfocados en el núcleo de una fibra óptica de 200 μm que guía la radiación. El cono de luz que subtiende la fibra que irradia la muestra o “delivery” tiene unos 3° . Otra fibra óptica de características similares (llamada “colector”)[23][24] donde se colecta la luz dispersada es ubicada lo suficientemente cerca de la fibra anterior, tal que la separación entre núcleos fuera de 300 a 500 μm . Ambos terminales están sumergidos en la muestra.[28] Esta es una suspensión de partículas esféricas de látex en agua destilada. La luz tomada por la fibra colectora fue guiada hasta un espectrógrafo de dispersión cruzada sensible en el rango de 200 a 1100 nm. El detector es una cámara CCD de la firma Apogee ubicada en el plano focal del espectrógrafo. La resolución de este instrumento es de 0,3 nm. El

III.1.4. Descripción Del Arreglo Experimental.

rango espectral utilizado está entre 450 nm y 950 nm. ya que es el rango espectral que corresponde a la mayor emision de las fuentes utilizadas

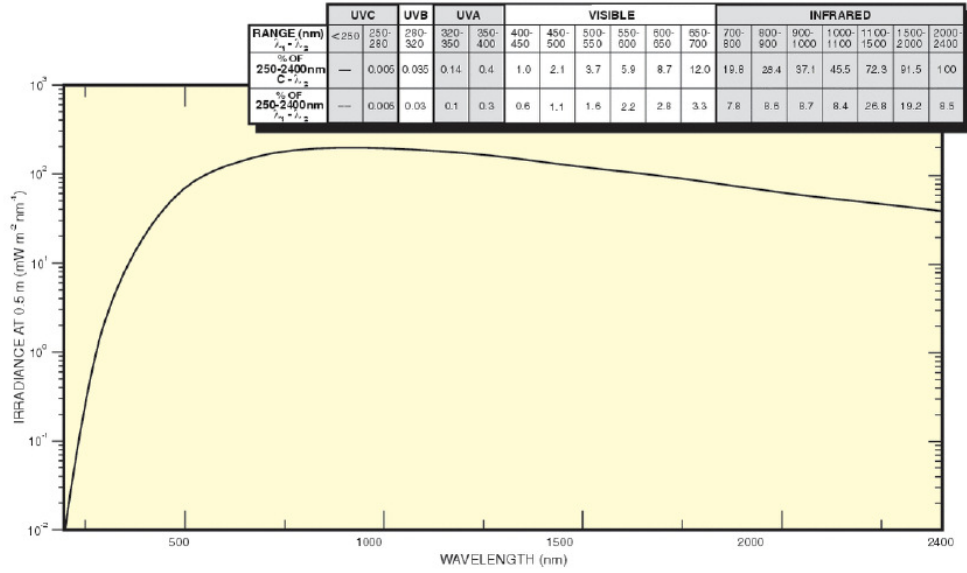


Fig III.1.4.1. Características espectrales nominales de una lámpara QTH en los regímenes UV, visible e IR. Notese ausencia de líneas espectrales aisladas.[39]

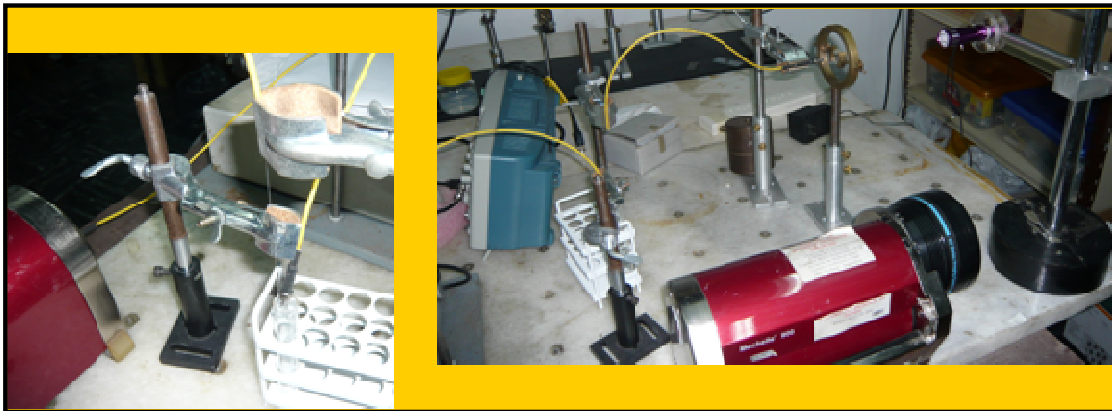
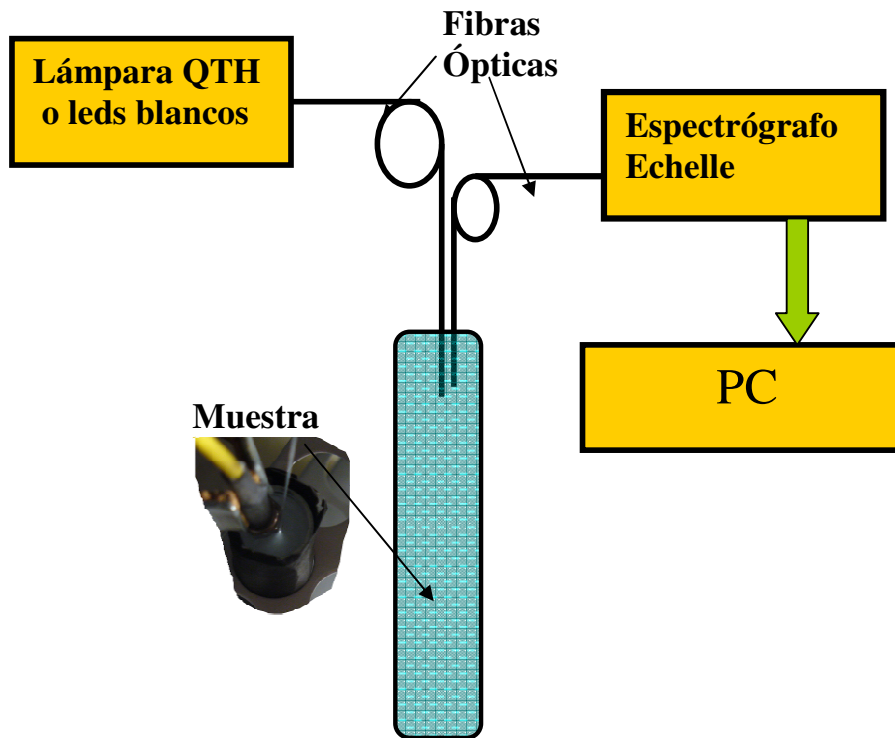


Fig III.1.5.2. Disposición esquemática de la fibra óptica emisora y colectora de luz. También se indica la posición de la fuente de luz en este caso una colección de leds cuyo espectro se distribuye en el visible. La luz es enfocada por medio de una lente. La suspensión de partículas está contenida en un tubo de ensayo. Para mejorar el contraste puede cubrirse el tubo con una pantalla de color negro. Conectado a la fibra colectora el espectrógrafo de tipo Echelle[29][30]

III.1.5. Características De La Muestra.

La graduación de la concentración se obtiene por goteo. Las partículas de látex, según datos del fabricante, tienen una densidad de 1.05 g/cm^3 y en las muestras (suspensiones) de 15 cm^3 , el volumen sólido es del 1%. Por otra parte el volumen de una partícula de $5 \mu\text{m}$ de radio es de unos $5.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3$. Considerando los datos del fabricante y sabiendo que una gota tiene un volumen de $5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$ en cada gota hay 10^4 partículas y así el volumen sólido en cada gota tiene una masa de $5.2 \mu\text{g}$. Dado que se aplican entre 1 y 20 gotas en un tubo de ensayo con 5 cm^3 de agua bidestilada, la concentración de partículas utilizada fue 10^{-4} a 10^{-5} g/cm^3

Aseguramos así la condición de scattering simple. (I.2.5). Los diámetros empleados fueron 1, 3, 5, 8, 10, 20 y $30 \mu\text{m}$ certificados por el NIST. Las muestras (esferas de poliestireno) fueron provistas por las firmas Seradyne® para $1 \mu\text{m}$ y Duke® para el resto. El porta muestra es cilíndrico y sus dimensiones son de 1 cm. de diámetro y 10 cm. de profundidad, las paredes del mismo están cubiertas por una capa de esmalte negro para evitar las reflexiones internas que pudieran ser captadas por la fibra

III.1.6. Espectros De Backscatering Para Suspensiones de Partículas Calibradas Monodispersas.

Los espectros obtenidos experimentalmente para partículas de diámetro 1 y $5 \mu\text{m}$ (figuras III.1.6.1 respectivamente) tienen oscilaciones características, a medida que el diámetro es mayor crece su número, se trata de un espectro que presenta picos y valles es decir “acanalado”.

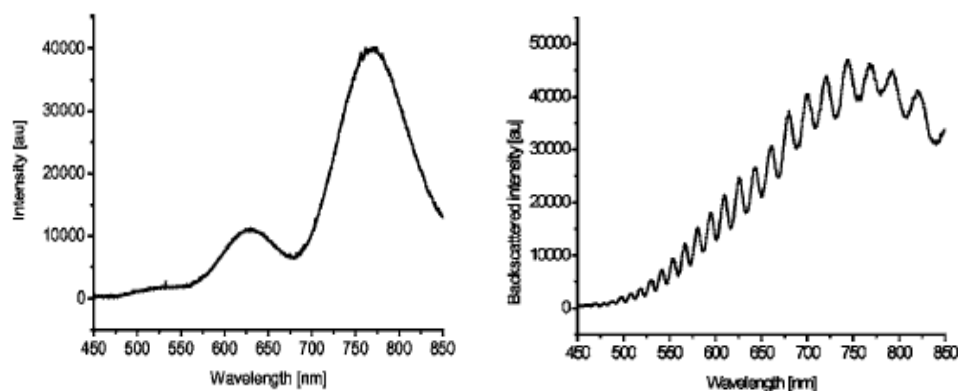


Fig III.1.6.1 Espectros para partículas de 1 y $5 \mu\text{m}$. Es evidente el crecimiento del número de oscilaciones a medida que aumenta el diámetro de la partícula. El ángulo de registro corresponde a 180° .

Puede apreciarse la existencia de una fluctuación de la amplitud del espectro de alta frecuencia a otra de frecuencia menor que es la llamada *línea de base* y cuyo tratamiento han hecho algunos autores como Sigrist [26], en el caso de aplicación en Espectroscopía de Absorción Óptica Diferencial o DOAS.[31][32] En estos casos interesa la variación rápida, ya que la lenta corresponde al espectro propio de la fuente emisora de luz que como vimos antes presenta una distribución de continua de intensidad ver Fig III.1.5.1.

III.2. Tratamiento Del Espectro De Backscatering.

III.2.1. Caso monomodal.

A modo de ejemplo se presenta el tratamiento del espectro para el caso de partículas de látex de 5 μm . Para el resto de los diámetros indicados en el III.1.5 el procedimiento es similar. La única dispersión de tamaños considerada será la dada por el fabricante.

a) Obtención Del Espectro Crudo.

Este espectro corresponde al registro en el rango total del espectrógrafo utilizado, en este caso de dispersión cruzada [30] cuyas características se dan en el **Anexo A2.1**. No se ha aplicado aún ninguna operación y este registro se conoce como *espectro crudo* o “raw spectrum” Las condiciones de obtención corresponden a un ángulo de observación de 180 ° para una muestra de partículas monodispersas de látex en suspensión acuosa. La concentración es similar a la indicada en el parágrafo III.1.4

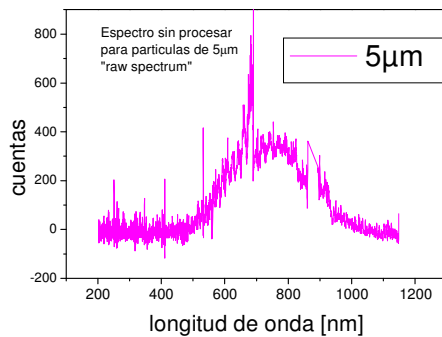


Fig III.2.1.b1 Espectro crudo para partículas de 5 μm de látex en solución acuosa, en el rango total del espectrógrafo: .200 1200 nm. El ángulo de registro corresponde a 180°. A partir de este tipo de espectros se comienzan a procesar los datos. En la región de 600 a 400 nm el número de cuentas va entre 0 y 400.

b) Corrección. de los espectros por efecto de la celda con agua.

El espectro obtenido anteriormente esta afectado por el efecto de la celda de vidrio y del agua. Para descontar dichos efectos indeseables conviene tomar un espectro de la celda con agua y sustraerlo del espectro que contiene la muestra de partículas. La Fig **III.2.1.b1** muestra el espectro crudo de la celda con agua que será tomado como fondo.

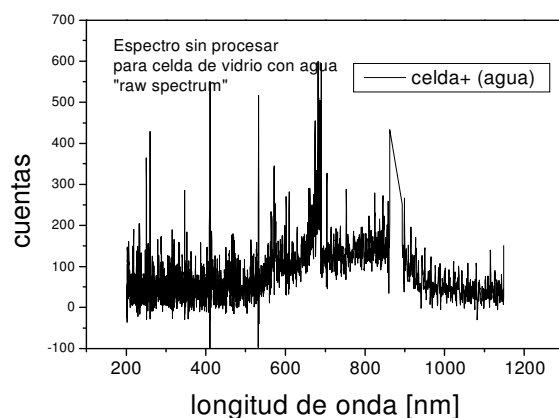


Fig III.2.1.b1 Espectro crudo que presenta la celda con agua en su interior. En el rango de 200 a 1200 nm. El ángulo de registro corresponde a 180 °. Observar que el número de cuentas está entre 0 y 200.

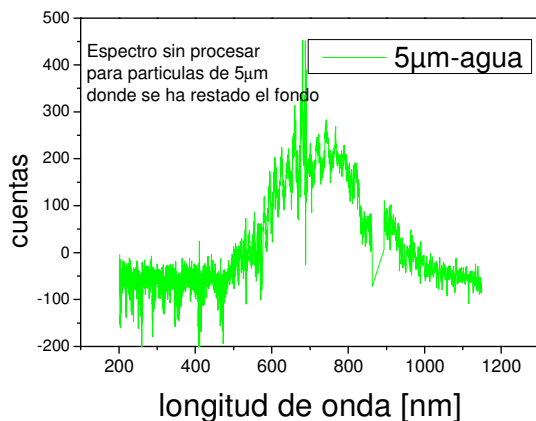


Fig III.2.1.b2 Resta entre el espectro crudo que presenta la celda con agua y el espectro de las partículas en solución, en el rango de 200 a 1200 nm. El ángulo de registro corresponde a 180 °. Observar que el número de cuentas está entre 0 y 200

La figura **III.2.1.b2** muestra el espectro de backscattering de las partículas una sustraído el fondo. Se observa que no se ha producido una total eliminación de los rasgos característicos del agua. Esto se debe, en parte, a la fluctuación de la fuente

utilizada y a la falta de repetibilidad para obtener la misma disposición geométrica de la fibra óptica dentro del portamuestra de vidrio utilizada para enfocar el haz.

c) Reducción Del Espectro Al Intervalo De Longitudes De Onda Visible.

La reducción del rango espectral está motivada en la necesidad de mejorar la definición (resolución) de los períodos observados en las oscilaciones de amplitud del espectro. Esta reducción consiste en la eliminación directa de puntos del espectro fuera del rango considerado. El criterio para esta reducción está dado por la inspección de rangos oscilatorios con periodicidad relativamente constante. [34][15].

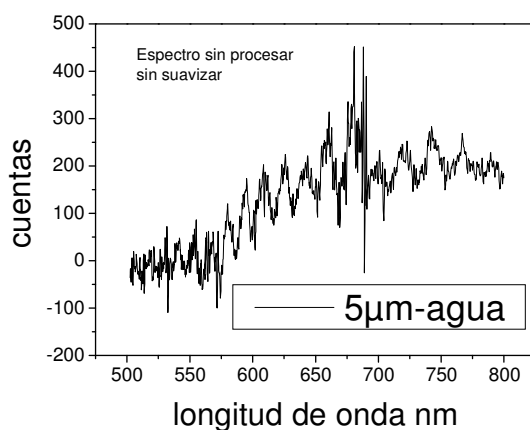


Fig III.2.1.c1. Espectro correspondiente a partículas de 5µm al que se le ha descontado el espectro de la celda más agua y se lo ha acotado en el rango de longitudes de onda.

d) Suavizado.

El registro espectral presenta fluctuaciones de alta frecuencia debido a variaciones de intensidad de la fuente o ruido de fondo (corriente oscura de la cámara CCD). Estas fluctuaciones, dificultan el procesamiento de la señal por transformada de Fourier, pues agregan armónicos indeseables. El suavizado en este caso es realizado promediando los puntos adyacentes (media móvil). En este caso el más eficiente fue el obtenido con 11 puntos. La figura III.2.1.d muestra el espectro suavizado por este método. Puede apreciarse la notable reducción del ruido de alta frecuencia sin que se pierdan las características oscilatorias de frecuencias más bajas.

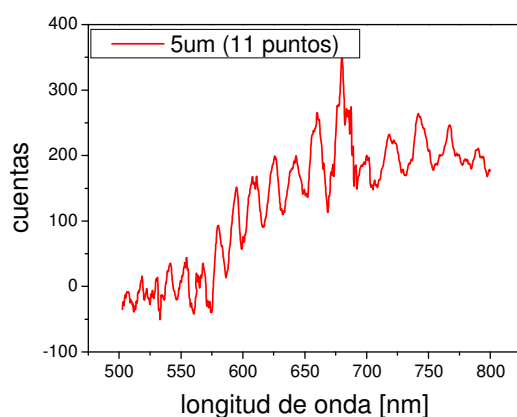


Fig III.2.1.d. Espectro reducido correspondiente a partículas de $5\mu\text{m}$ al que se le aplicó un promedio de medias móviles de 11 puntos adyacentes.

e) Extracción de la línea de base.

El propósito de descontar la línea de base es retener la variación rápida del espectro, que es la que contiene información acerca del tamaño de las partículas. Para esto se debe sustraer un polinomio que simule la variación lenta del espectro de la lámpara de cuarzo-tungsteno-halógeno [31][32][34].

Una vez extraída la línea de base, se está en condiciones de comparar con la eficiencia de backscattering calculada por BHMieLO ya que este cálculo considera la partícula iluminada por una onda plana. La distribución espectral de la fuente utilizada corresponde a la de la figura III.1.4.1. Estrictamente para obtener la oscilación rápida debería dividirse punto a punto el espectro obtenido por la línea de base pues los resultados dados por Mie indican que la intensidad dispersada es proporcional a la intensidad de la fuente [8]. Como se verá la distribución de intensidades obtenida es aceptable para realizar la identificación de tamaño de las partículas ya que no se altera el período de la onda a la que se ha descontado la línea de base respecto de la original y presenta la ventaja de una mejor extracción de la frecuencia dominante. El proceso descrito resulta eficiente para este tipo de distribuciones espectrales. (En el anexo A1 se muestra el resultado comparativo de aplicar uno u otro procedimiento)

III.2.2. Aplicación de espectroscopía óptica diferencial.

Ya justificado el procedimiento, se encuentra que, para el intervalo que va desde .450 a 850 nm.conviene modelar la línea de base como un polinomio de grado 3.(figura III.2.2.1)

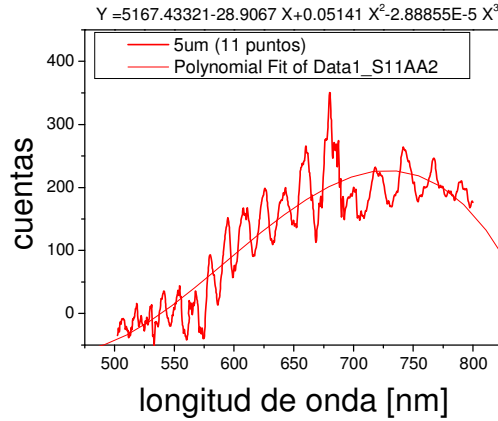


Fig III.2.2.1 Espectro reducido correspondiente a partículas de $5\mu\text{m}$ y polinomio de grado 3 que simula las características de la fuente.

En la figura **Fig III.2.2.2** se muestra el espectro una vez descontada la línea de base. Obsérvese que ha quedado centrado en cero. Esta técnica es similar a la introducida por los espectroscopistas en la llamada *espectroscopía diferencial de absorción*. Puede considerarse una variante donde en lugar de dividir se aplica la diferencia entre línea de base y el espectro crudo.[26].

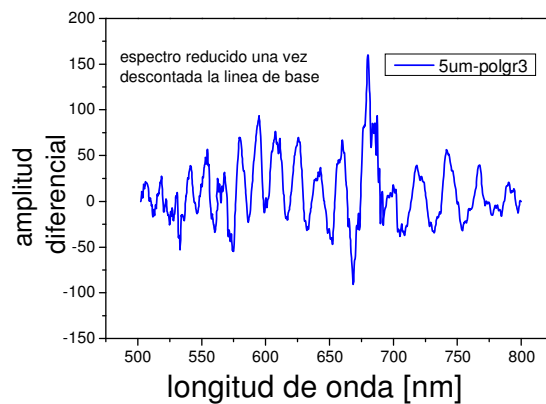


Fig III.2.2.2 Espectro reducido correspondiente a partículas de $5\mu\text{m}$ una vez sustraído el polinomio de grado 5. Se supone descontada la influencia de las características espectrales de la fuente. Esto presupone una fuente que no presente fuertes líneas espectrales.

III.2.3. Conversión a número de onda. Escala recíproca.

Este tratamiento permite aumentar la regularidad en la duración del período de las ondas y así mejorar la resolución al aplicar transformadas de Fourier a estas, pues se obtiene un pico más definido [28]. La nueva representación requiere un escalado del eje horizontal en *valores recíprocos* a la longitud de onda: $\text{número de onda} = \frac{10^7}{\lambda}$ donde λ esta expresado en nm. Como resultado de la transformación el eje invierte el sentido de crecimiento y el resultado queda indicado en cm^{-1} . Se debe tener en cuenta que esta representación los números más altos corresponden a λ menores.

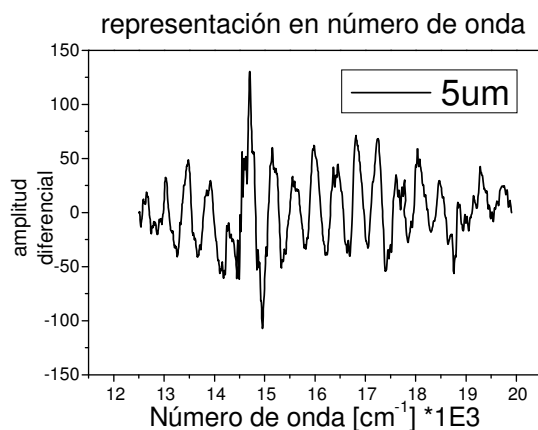


Fig III.2.3.1 Representación del espectro reducido en cm^{-1} (Escala recíproca) correspondiente a partículas de $5\mu\text{m}$.

III.2.4. Obtención Del Espectro De Fourier.

La transformada de Fourier del espectro anterior **Fig III.2.3.1** presenta un pico notable en $2,5\mu\text{m}$ que corresponde en buen acuerdo, con el radio nominal de la partícula dado por el fabricante (Duke ®) $2.494\mu\text{m}$.

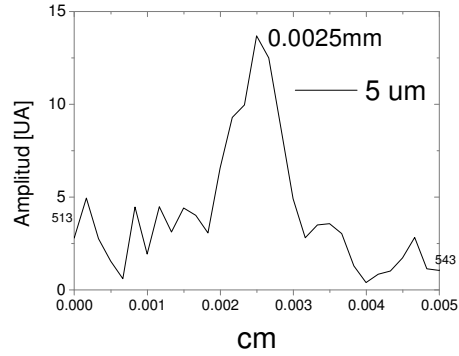


Fig III.2.4.1 Transformada de Fourier del espectro reducido a cm^{-1} correspondiente a partículas de $5\mu\text{m}$.

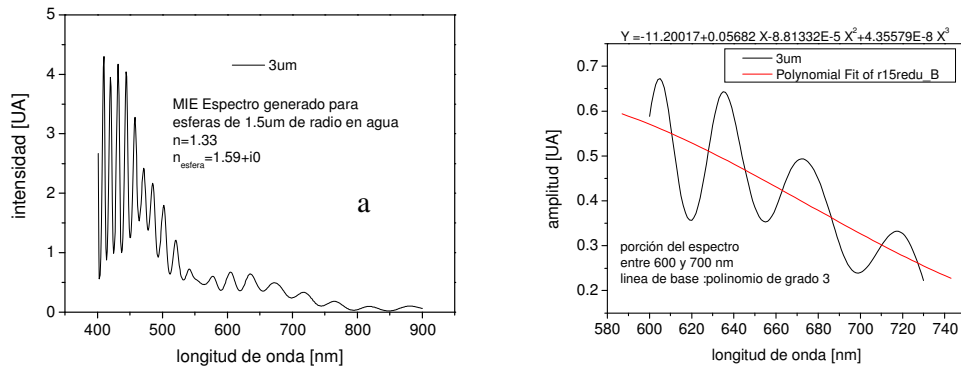


Fig III.2.4.2 Representación del espectro total **a)** y reducido **b)** correspondiente a partículas de $1.5\mu\text{m}$ de radio. Se ha trazado la línea de base que simula la lámpara.

Hasta aquí los resultados corresponden a una serie de espectros obtenidos experimentalmente. El mismo procedimiento puede ser aplicado a los espectros calculados por teoría de Mie. Se han calculado como ejemplo los espectros que corresponden a diámetros 3, 5 y $8\mu\text{m}$. Se repetirá el procedimiento gráficamente solo para el caso de $3\mu\text{m}$. En las figuras III.2.4.2 a y b se han realizado cálculos de los espectros basados en el algoritmo de Mie para las partículas de diámetro $3\mu\text{m}$. Se continuó obteniendo la línea de base para la versión espectral acotada entre las longitudes de onda de 600 a 730 nm, resultando un polinomio de grado 3 (expresado en la figura)

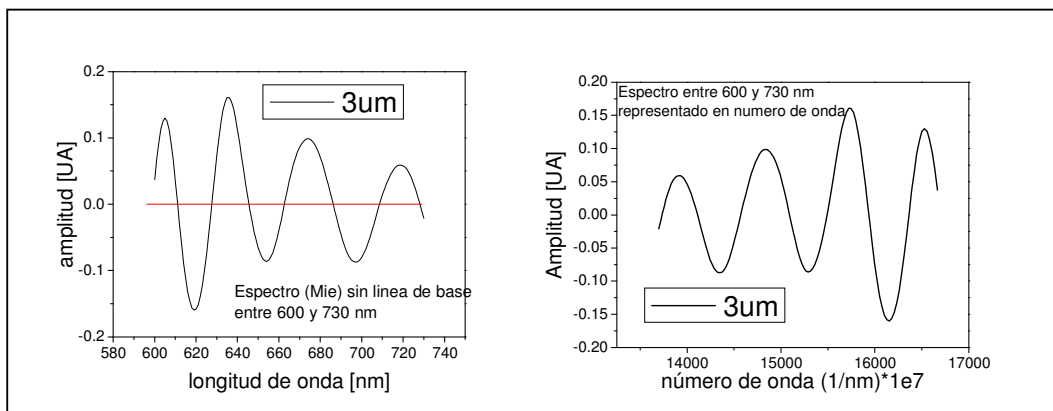


Fig III.2.4.3 Representación del espectro reducido en nm con la línea de base **a)** y reducido **b)** en $\text{nm}^{-1} * 1\text{E}7$ (escala recíproca) correspondiente a partículas de $1.5\mu\text{m}$.

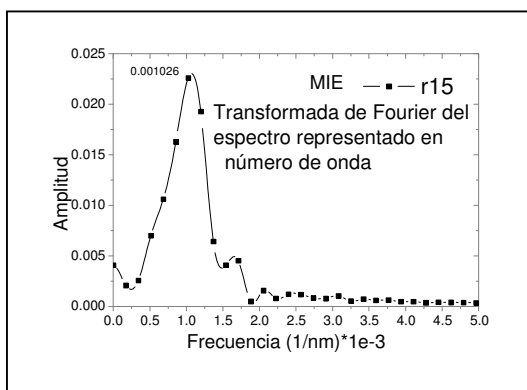


Fig III.2.4.4. Espectro total obtenido de la representación en $\text{nm}^{-1} * 1\text{E}7$ correspondiente a partículas de $1.5\mu\text{m}$ de radio.

Luego se ha descontado la línea de base, lo que disminuye el contenido de componente continua y se ha representado en cm^{-1} con objeto de mejorar la regularidad en el período (Fig III.2.4.3) [28].

III.2.3. Conversión a número de onda. Escala recíproca.

Una vez determinado se aplicó transformada de Fourier observándose un pico suficientemente definido para establecer la correspondencia entre él y el radio de la partícula (**Fig III.2.4.5.**). Veremos para completar, los casos para $5\mu\text{m}$ y $8\mu\text{m}$.

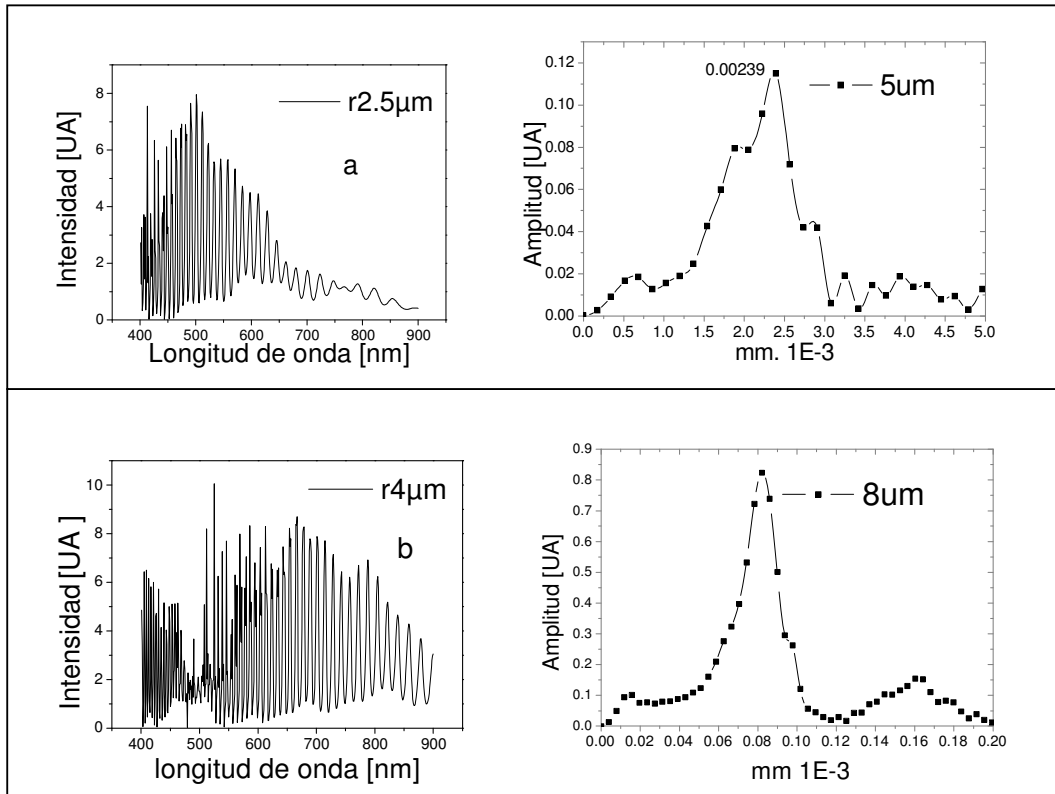


Fig III.2.4.5. Representación del espectro reducido en nm **a)** y TF (posterior a la transformación a escala recíproca) **b)** en cm correspondiente a partículas de 5 y $8\mu\text{m}$.

III.2.5. Determinación De La Curva De Calibración.

Se puede establecer una correspondencia entre los máximos obtenidos por FFT aplicada a espectros experimentales por medio de técnicas de backscattering sobre muestras de partículas calibradas en suspensión y los radios de esas partículas.[37].

Debe tenerse en cuenta que el espectro obtenido ha sido convenientemente acotado en el rango de longitudes de onda. En estas condiciones, podemos disponer los datos en abscisas y ordenadas y construir la *curva de calibración* vinculando formalmente los radios de las partículas con los picos (máximos) de las FFT.

Con el propósito de contrastar los resultados teóricos, se han calculado las eficiencias de backscattering $Q(180^\circ)$ (ver I.2.8.B1 y I.2.11.1) para los mismos radios, en el mismo rango espectral. Luego sobre esas curvas de eficiencia se aplicó nuevamente FFT determinándose sus valores picos. Una vez representados estos en conjunto con los

provenientes de espectros experimentales es posible ajustarlos con la misma curva de calibración.

Aunque los máximos obtenidos por FFT son relativamente estrechos, con objeto de mejorar la resolución del método, se dividió su ancho a mitad de amplitud o FWHM (full width half maximum) en partes (este eje corresponde a valores de radio) para cada uno de esos valores se obtuvo la intensidad de backscattering (espectro) por medio del algoritmo de Mie, y luego se realizó la correlación entre el espectro experimental y los obtenidos por cálculo.

III.2.6. Resultados. Caso monomodal en el rango visible.

Con el arreglo experimental descrito en III.1.4 se obtuvieron los espectros para partículas monodispersas. Un espectro “crudo” típico se asemeja a una función rápidamente oscilante tal como la que predice la teoría de Mie representada en la Fig III.1.7.6 sobre una intensidad lentamente variable. Ya que solo interesan las variaciones rápidas, las lentas deben ser removidas. Esto se hace descontando un espectro de referencia. El método es similar al utilizado en DOAS. Se han representado solo los casos correspondientes en su mayor parte al rango visible.

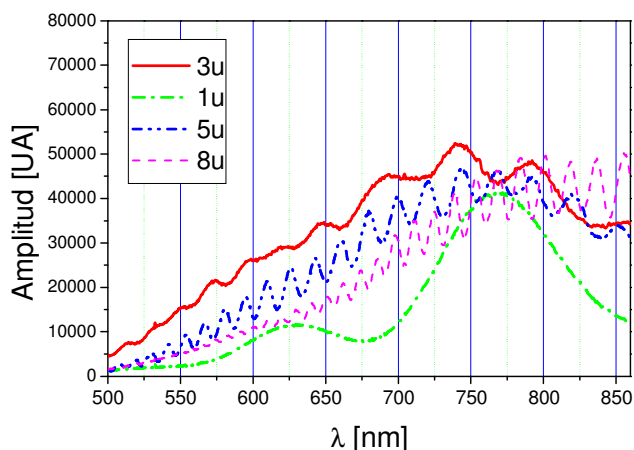


Fig III.1.7.6 Representación del espectro obtenido para partículas de 4 diámetros diferentes.

III.2.7. Criterio Para La Selección Del Rango Espectral.

Las partículas cuyo espectro se determinó, tienen diámetros de 1, 3, 5, 8 y 10 μm . Los espectros fueron registrados con un espectrógrafo tipo Echelle (ver anexo A.2). En todos ellos se observa un patrón oscilatorio, tanto en la determinación experimental como en la obtenida mediante cálculo. Esta característica sugiere el uso de la FFT [28] [34] como herramienta de análisis para determinar el tamaño de partículas. La elección del rango espectral no resulta arbitraria si se considera la porción en donde las oscilaciones presentan un periodo más o menos constante. Con este criterio el rango seleccionado resulta de 600 a 750 nm. La regularidad de ese periodo mejora aún más si se representa en “número de onda” (escala recíproca) en lugar de longitud de onda tal como lo hacen otros autores [28]

Como en el espectro obtenido experimentalmente y en el obtenido por cálculo sólo estamos interesados en las variaciones rápidas, se aplicó un polinomio interpolante de orden 2 eliminando las frecuencias cercanas a cero. Luego se obtuvo en cada una de estas regiones la FFT correspondiente. En las figuras se muestran resultados pertenecientes a espectros experimentales como teóricos evidenciando un acuerdo razonable.

En conclusión la FFT demuestra ser un método que puede procesar ambos tipos de datos logrando extraer el principal contenido en frecuencias y puede ser utilizado para predecir el tamaño de partículas componentes de la mezcla. Para ensayar el método en muestras multimodales se tomó el espectro de backscattering de una muestra que contenía una mezcla (en concentraciones similares) de 1,5 y 2,5 μm . El procedimiento es similar, luego de sustraer la línea de base al espectro de la mezcla (en concentraciones similares) de 1,5 y 2,5 μm la FFT presenta 2 picos claramente separados. Esto corresponde a los espectros de las muestras monodispersas de 1,5 y 2,5 μm . También se ha ensayado el método para una muestra conteniendo tres tamaños de partículas (1,5; 2,5 y 4 μm .) en las figuras se presenta el espectro de la muestra y su transformada (FFT)

III.2.8. Espectros y curvas de correlación obtenidos para partículas de 0.5 , 1.5, 2.5, 4 y 5 μm de radio nominal.

En la figura III.1.7.8.1. se representan las intensidades de backscattering vs. longitud de onda. Los valores de radios seleccionados para el cálculo por algoritmo de Mie surgen de dividir su ancho a mitad de amplitud o FWHM (full width half maximum) [34] en partes (de 5 a 10), así por ejemplo el caso indicado corresponde a

III.2.8. Espectros y curvas de correlación obtenidos para partículas de 0.5 , 1.5, 2.5, 4 y 5 μm de radio nominal.

partículas de diámetro nominal $4.988\mu\text{m}$ es decir radio $2.494\mu\text{m}$. Los valores calculados que se tomaron para los radios son 2.488, 2.490, 2.492, 2.494, 2.496, 2.498, 2.500, esto es, el radio nominal es el centro del intervalo, luego se realizó la correlación entre el espectro experimental (representado anteúltimo) y los espectros anteriormente descriptos. (el cálculo efectivo se realiza como se indica en III.2.8.1). Abajo se muestra la curva obtenida para indicar los valores de la correlación. El pico es considerado como el radio más probable.

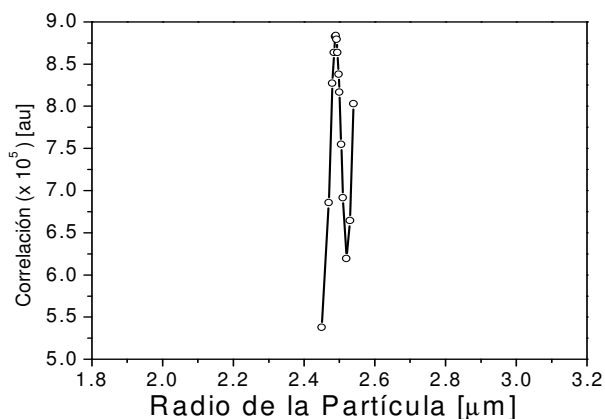
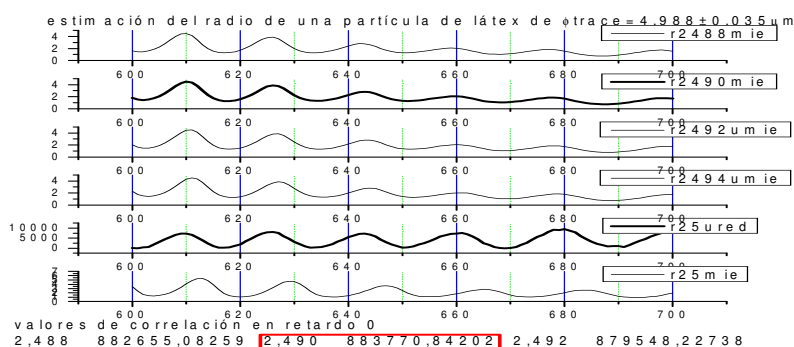


Fig III.2.8.1. Valores de correlación entre espectros pertenecientes al FWHM y el espectro obtenido por cálculo.

Este procedimiento fue reiterado para los radios entre 1 y $10 \mu\text{m}$ cuyos espectros están en la figura.(ver apartado Resultados)

La tabla III.2.8.1. resume los resultados del método para determinar el tamaño de muestras de partículas de poliestireno con distribución monomodal de 0.5, 1.5, 2.5, 4 y 5

III.2.8. Espectros y curvas de correlación obtenidos para partículas de 0.5 , 1.5, 2.5, 4 y 5 μm de radio nominal.

μm de radio nominal y muestras bimodales de 2.5 y 4 μm . Se observa concordancia entre los radios estándar dados por el fabricante (columna 1), los valores obtenidos después de aplicar únicamente FFT (columna 2) y FFT seguido por correlación (columna 3). Dado que la incertidumbre obtenida luego de aplicar sólo FFT, es casi constante para todos los radios, el porcentaje de incertidumbre se incrementa a medida que el radio decrece. Este efecto es notable para partículas cuyo radio nominal es de 0.5 μm . Sin embargo, la aplicación del algoritmo de correlación disminuye apreciablemente la incertidumbre en poco más que un orden de magnitud. La última fila de la tabla muestra los resultados para una mezcla de partículas bimodal de radios nominales 2.5 y 4 μm respectivamente.

Radios Calibrados [μm]	Radio post FFT (r_{FT}) [μm]	Radio FFT más correlación [μm]
0.490 ± 0.010	0.5 ± 0.70	0.464 ± 0.034
1.531 ± 0.0135	1.5 ± 0.73	1.530 ± 0.015
2.494 ± 0.0175	2.5 ± 0.70	2.490 ± 0.017
3.989 ± 0.0275	4 ± 0.70	3.975 ± 0.023
4.987 ± 0.0275	5 ± 0.68	4.988 ± 0.023
Mezcla de 2.494 ± 0.0175 y 3.989 ± 0.0275	2.5 ± 0.75 4 ± 0.75	2.490 ± 0.030 3.975 ± 0.033

Tabla III.2.8.1. Radios de las partículas calibradas versus radios determinados por FFT y FFT mas correlación .Puede apreciarse la reducción en las incertidumbres en la columna 3.

Dado que los picos observados en las FFT de los espectros de backscattering de las partículas estándar presentan una correspondencia con sus radios es posible obtener una recta de calibración.

En la **Fig. III.2.8.2** se muestra el aspecto de la recta de ajuste cuyos ejes son el radio de la partícula vs. el pico de la FFT obtenido del espectro (calculado o experimental).Tambien se ha representado la regresión lineal correspondiente . La extensión de la barra de error se corresponde con la medida del FWHM de la FFT obtenida para las partículas calibradas. En contraste, se han representado a la par, los

III.2.8. Espectros y curvas de correlación obtenidos para partículas de 0.5 , 1.5, 2.5, 4 y 5 μm de radio nominal.

valores correspondientes de los picos de las FFT obtenidas por teoría de Mie y los picos de las FFT correspondientes a espectros experimentales. (ver **Tabla III.2.8.1**)

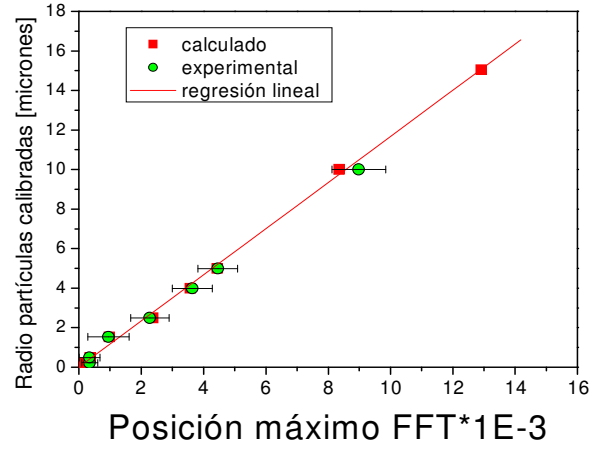


Fig III.2.8.2. Valores de correlación entre espectros pertenecientes al FWHM y el espectro obtenido por cálculo.

Este último hecho es destacable, ya que indica que dentro de este rango los puntos pueden ajustarse con la misma recta de ajuste y esta se valida para partículas de radio entre 0,25 y 12 μm . Así una vez obtenidos los picos de la FFT para una suspensión monomodal cualquiera, es posible obtener los radios a que corresponden.

Los radios así determinados deberían ser considerados como una primera aproximación hasta obtener un valor definitivo. Observamos que el ancho máximo a media altura (FWHM) de las FFT, establece un límite para la resolución entre posibles máximos adyacentes. (Estas corresponden a las barras de error en la **Fig III.2.8.2.**) Para mejorar la exactitud del método, se utiliza un algoritmo de correlación. La integral de correlación formalmente puede expresarse así:

$$C(\rho) = \int_{600nm}^{728nm} I_{\text{exp}}(\lambda, r_{Ft}) I_{MIE}(\lambda, r_{Ft} + \rho) d\lambda \quad \text{III.2.8.1}$$

Donde I_{exp} representa es el espectro obtenido experimentalmente en funcion de la longitud de onda , r_{Ft} es el valor del radio calculado por transformada de Fourier (aproximación gruesa), I_{MIE} es el espectro obtenido por medio de la teoría de Mie, λ es la longitud de onda y ρ es el incremento de radio en el entorno de r_{Ft} (“delay”).

Para proceder con el cálculo, en primer lugar se obtuvieron varios espectros de backscattering obtenidos utilizando teoría de Mie (I_{MIE}) (por ejemplo utilizando el programa de Phillip Laven “MiePlot”) para radios dentro del FWHM de la FFT .El

III.2.8. Espectros y curvas de correlación obtenidos para partículas de 0.5 , 1.5, 2.5, 4 y 5 μm de radio nominal.

valor de los radios surge de dividir el intervalo del FWHM en 10 partes. Los espectros así obtenidos luego serán correlacionados con el espectro experimental. Los radios seleccionados pertenecen a un intervalo de aproximadamente 10% del valor FWHM en el entorno de rFT. El mayor valor (para retardo cero) se toma como el radio más probable. Así este valor concuerda con el valor nominal dado por el fabricante constituyendo un procedimiento alternativo interesante para la determinación del tamaño de partículas. Se muestran resultados en las **Figs III.2.8.3 (a), (b) y (c)** para partículas de 5, 2.5 y 0.5 μm de diámetro nominal, respectivamente. Para apreciar los resultados se ha graficado el valor a de la correlación cuando el retardo es cero, contra los posibles radios de la partícula. La curva así obtenida presenta un máximo agudo para un radio dado. Esto es deseable pues reduce considerablemente la desviación en la determinación del tamaño de partículas. En todos los casos, el rango total del eje que representa los radios de las partículas corresponde a la incertidumbre en un dado radio dado por el FWHM de las FFT.

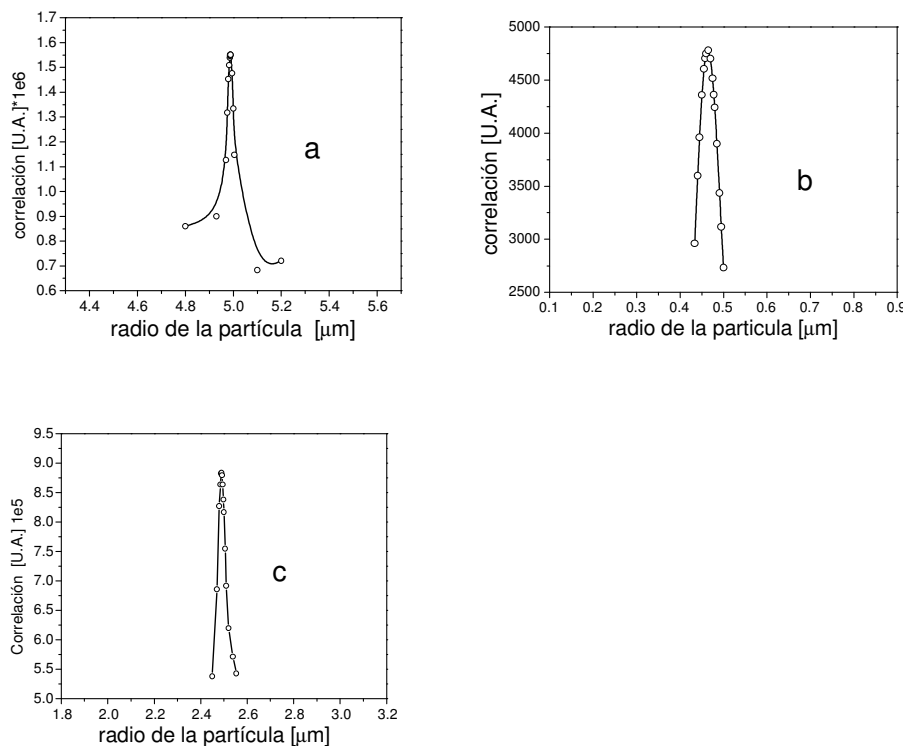


Fig III.2.8.3 Gráficas de correlación entre espectros calculados con radios pertenecientes al FWHM y el espectro obtenido por cálculo. El FWHM de las curvas puede asociarse a la incertidumbre.

III.3. Aplicación a mezclas de partículas.

III.3.1. Observaciones preliminares.

En la Figura III.3.1.1 se representa la FFT de los espectros de backscattering de los experimentos correspondientes a diferentes *muestras monomodales* de 3 y 5 μm de diámetro en el rango de longitudes de onda entre 630 -730 nm.

Puede apreciarse que las curvas presentan un máximo definido que se corre hacia frecuencias espaciales altas en función del incremento del radio de la partícula. Cuando se aplica FFT a las intensidades calculadas y correspondientes al mismo juego de partículas calibradas para el rango entre 600 a 728-nm, se obtienen resultados similares. La figura III.3.1.1 b muestra los espectros evaluados para el mismo rango espectral en el caso de una *mezcla de partículas* de 3 y 5 μm de diámetro, observándose que los máximos ocurren en los mismos valores de frecuencia que en caso de la transformada para el espectro de la partícula individual. La FFT, en consecuencia, resulta ser un procedimiento adecuado para la extracción del contenido armónico tanto para el caso de espectros calculados como para los obtenidos experimentalmente. En este rango podemos inferir que el método resulta apropiado para predecir el tamaño de las componentes de una muestra que contenga una mezcla de partículas de diferentes tamaños

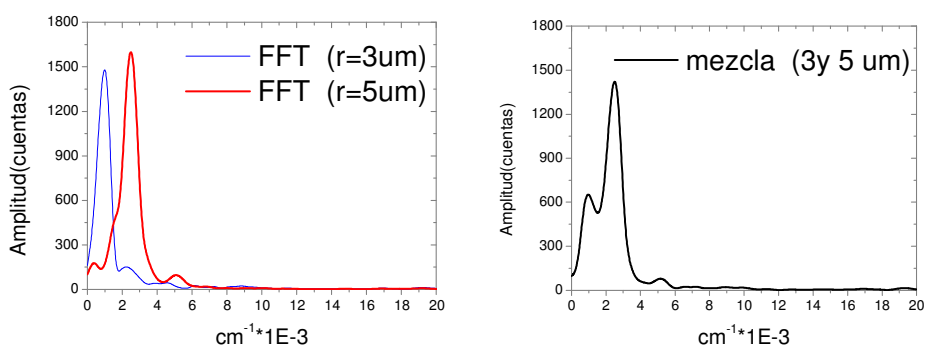


Fig III.8.1.1. Espectro de Fourier para partículas individuales de 3 y 5 μm de diámetro y una mezcla entre ellas en proporciones similares.

III.3.2. Descripción del método

III.3.2.1 Caso Bimodal

A efectos de examinar el método en muestras multimodales, se obtuvo el espectro de backscattering representado en la figura III.3.2.1 en condiciones similares de concentración para partículas de 1.5- y 2.5 μm de radio. Como se explicó, primero se debe restar la línea de base y luego aplicar FFT. Se ha agregado, a fines de comparar, los espectros crudos correspondientes a partículas de 3 μm y partículas de 5 μm con el espectro de la mezcla.

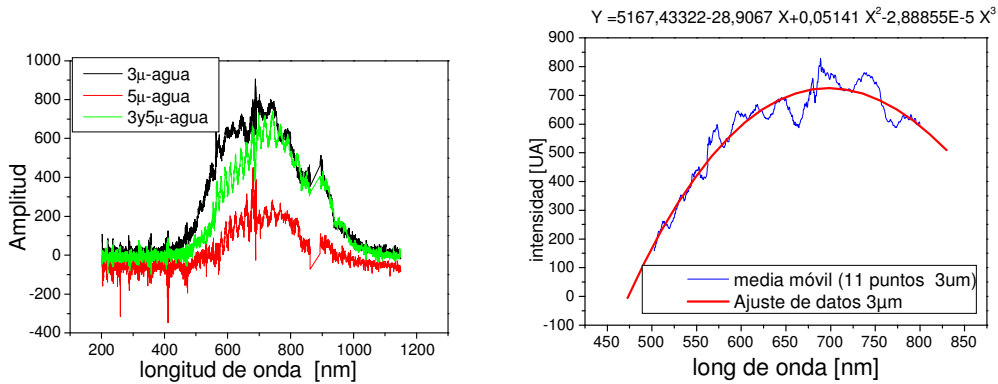


Fig III.3.2.1 Espectro en longitud de onda para partículas individuales de 3 μm (curva inferior) y 5 μm (curva intermedia) de diámetro y una mezcla entre ellas (curva superior). A la derecha extracción de la línea de base representada por medio de un polinomio de grado 3

Se muestra además la reducción del dominio en λ (se reduce de 200 a 1200 nm. a otro entre 450 y 800 nm.) y el trazado de la línea de base para el espectro de la mezcla.

El resultado se ve en la figura III.3.2.1 que muestra el espectro de backscattering de la muestra. El rango de longitudes de onda permite reconocer la naturaleza rápidamente oscilatoria de la señal. Se indica también la representación con la recíproca de la longitud de onda figura III.3.2.2

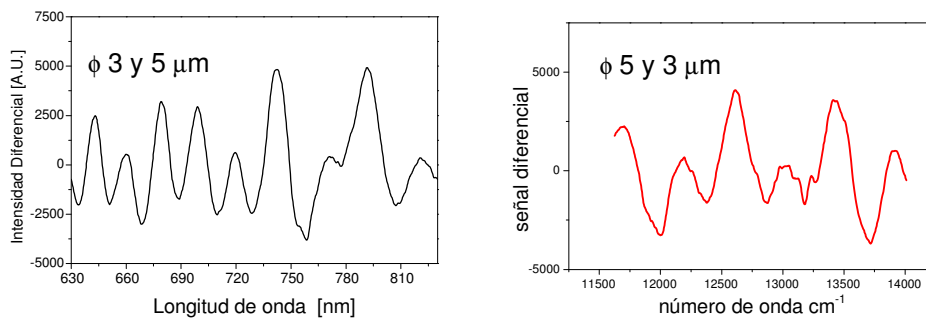


Fig III.3.2.2 Espectros de una mezcla de partículas de 3 y 5 μm de diámetro en escalas de longitudes de onda y número de onda. Se ha extraído la línea de base.

Algunos autores [35] utilizan el criterio de máximos y mínimos de la derivada pero dado el gran número de oscilaciones este no es aplicable en este rango de tamaños, debido a la pérdida de proporcionalidad entre el tamaño de la partícula y el número de puntos con derivada primera nula (máximos y mínimos). Según estos autores la proporcionalidad se mantiene en el rango de 0.1 a 2 μm . En la figura III.3.2.3 se indica la FFT del espectro de la muestra que corresponde a la mezcla de tamaños descripta. Los máximos separados se corresponden con aquellos hallados para suspensiones monodispersas. Con cada uno de esos picos es posible hallar el radio con la curva de calibración. Esta determinación esta limitada por el FWHM, y puede mejorarse por la técnica de correlación. El último renglón de la tabla III.1.7.8.1 muestra los resultados para una muestra bimodal de partículas cuyos radios nominales son 2.5 y 4 μm .

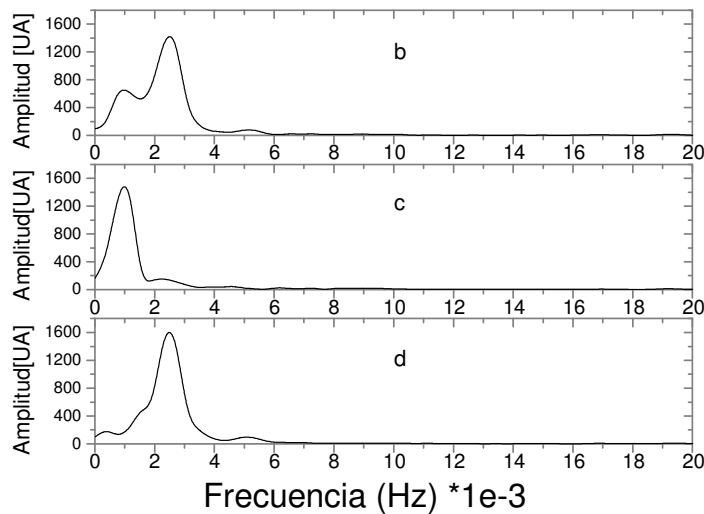


Fig. III.3.2.3. Descomposición del espectro producido por una mezcla de partículas de 3 y 5 μm de diámetro en espectros de partículas individuales.

III.3.2.2 Caso Trimodal.

Se presenta en este caso una variante más, correspondiente al espectro de backscattering de una muestra que contiene una mezcla de tres tamaños de partículas: 1.5, 2.5, y 4 μm . Los espectros resultantes se indican en la Fig III.2.2.1. En la misma figura a la derecha se ha representado la FFT de la mezcla de partículas. Se observa que los picos pueden

ser separados por inspección. Cada pico individual a su vez se corresponde con el obtenido para una muestra monomodal de 1.5, 2.5, y 4 μm .

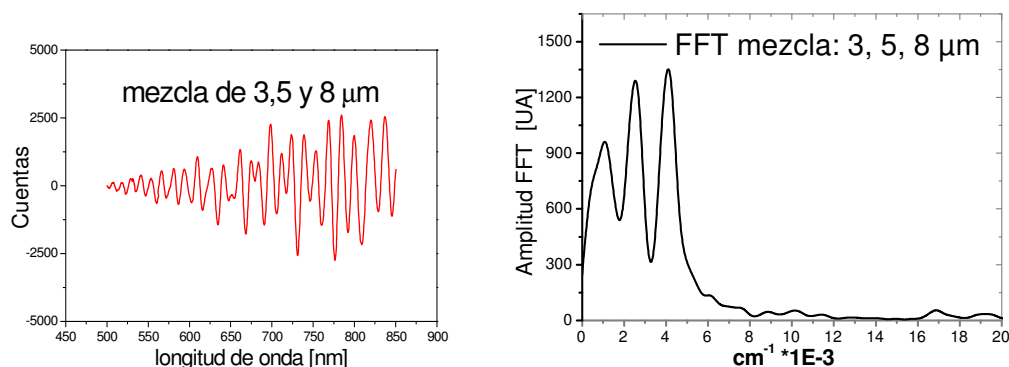


Fig. III.2.2.1 Espectro de Fourier para una mezcla de partículas de 3 y 8 μm de diámetro en proporciones similares.

En la figura siguiente pueden verse las FFT de 3 componentes individuales.

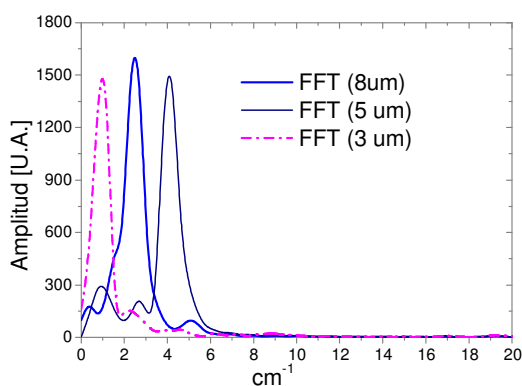


Fig III.2.2.2 Descomposición del espectro de la fig 3.2.2.1 producido por una mezcla de partículas de 3 y 8 μm de diámetro en espectros de partículas individuales.

III.4. Determinación de tamaño en el rango NIR.

III.4.1. Rango infrarrojo cercano (NIR).

Previamente se han analizado partículas de radios 5, 8, 10 y 20 nm. de diámetro y también se han presentado los resultados de aplicar espectroscopía de backscattering en el rango visible para la determinación del tamaño de partículas comprendidas en el rango entre 1 y 24 μm de diámetro. Brevemente, el análisis está basado en el estudio de las oscilaciones características del espectro de backscattering como en el caso visible cuando incide un haz de luz blanca en una suspensión de partículas como puede ser visto

en la figura 3.2.2.2 para un juego de partículas de látex calibradas entre 5, 8, 10 y 20 μm de diámetro nominal.

El espectro consiste en general en una parte lentamente variable con la longitud de onda modulada por una señal rápidamente variable [28][35]. La primera representa la superposición de la respuesta de la lámpara y del detector. La variación rápida representa la dependencia de los coeficientes de scattering con la longitud de onda. Como esta dependencia es característica para cada diámetro resulta conveniente para determinar el tamaño de las partículas. Al igual que en el rango visible, se verifica que en ciertos rangos de longitudes de onda existe una relación unívoca entre cada diámetro y el número de máximos en las oscilaciones. Los intervalos de longitud de onda se seleccionan de acuerdo a su contenido espectral por medio de TF. También en este caso la transformada presenta un pico relativamente estrecho y la posición de su máximo esta asociada al tamaño de la partícula. La TF experimental coincide con la obtenida por cálculo para los coeficientes de backscattering usando teoría de Mie. Este resultado hace posible nuevamente la construcción de una curva de calibración vinculando el máximo de la partícula y su diámetro. Esta curva en un primer paso permite una primer estimación del tamaño de las partículas presentes en la muestra. El FWHM impone una limitación en la resolución que puede ser a su vez mejorada por un segundo paso, basado en correlación local como se explicó. En consecuencia la aplicación del método espectroscópico de determinación del tamaño se extiende a partículas con un rango de tamaños mayor (20, 30 y 50 μm). Se presentan asimismo los nuevos espectros obtenidos en este rango de longitudes de onda. Mencionamos que otros autores, para un rango similar, utilizan métodos basados en técnicas experimentales de scattering multiangular a una longitud de onda fija o “fixed wavelength multiangle scattering (FWMS)” para gotas de heptano esféricas entre 10 y 100 μm . Por ejemplo, Semyanov et al.[36] también aplicaron FWMS FT para medir diámetros de partículas esféricas de poliestireno para diferentes valores de índices de refracción.

III.4.2 Espectros de backscattering en el visible y en el NIR.

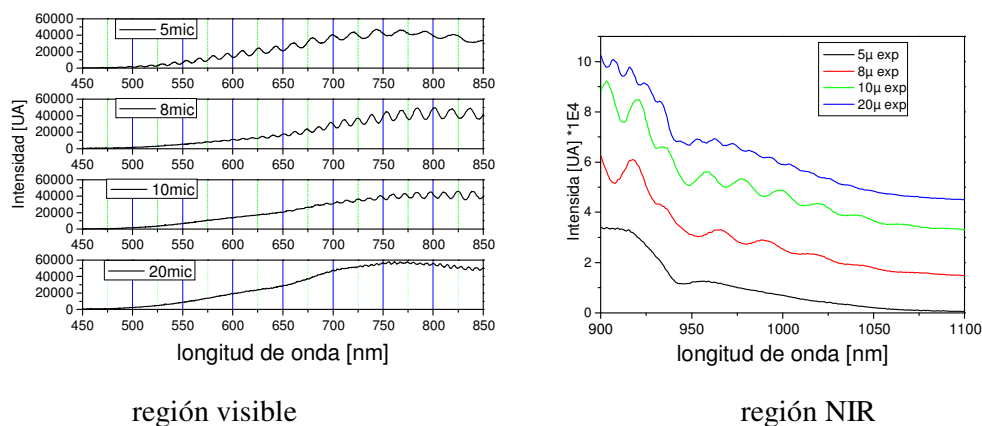


Fig III.4.2.1. Espectros de partículas de 5 8 10 y 20 μm de diámetro en el rango visible y en el NIR

Puede observarse en las gráficas de los espectros la presencia de oscilaciones características en distintos rangos. Por ejemplo, en la región visible las partículas de diámetro 5 y 8 μm presentan varias oscilaciones en el visible, un poco menos las de 10 y casi ninguna las de 20 μm , en cambio en la región de los 900 a 1100 nm. la situación es complementaria. Se hacen notar dos características: las oscilaciones casi senoidales, y por otra parte el número de máximos (y mínimos) se incrementa proporcionalmente, con el tamaño de la partícula. El espectro resultante mostrado en las figuras ha sido tratado de manera tal de eliminar el ruido de fondo de la CCD (señal que corresponde a la cámara una vez obturado el paso de la luz) efectuando la sustracción del espectro crudo de backscattering. Las altas frecuencias restantes fueron removidas por un tratamiento de media móvil de 7 puntos adyacentes. Como ya fue indicado para el rango visible, el tratamiento concluye con la sustracción de una línea de base apropiada que remueve esencialmente las características de la fuente.

III.4.3 Selección del intervalo de longitudes de onda.

En este caso el rango de longitudes de onda corresponde al NIR 1000 a 1150 nm. Las partículas de mayor diámetro presentan una copiosa cantidad de oscilaciones, creciendo notablemente su número entre 1110 y 1150 nm para las de 20 30 y 50 μm .

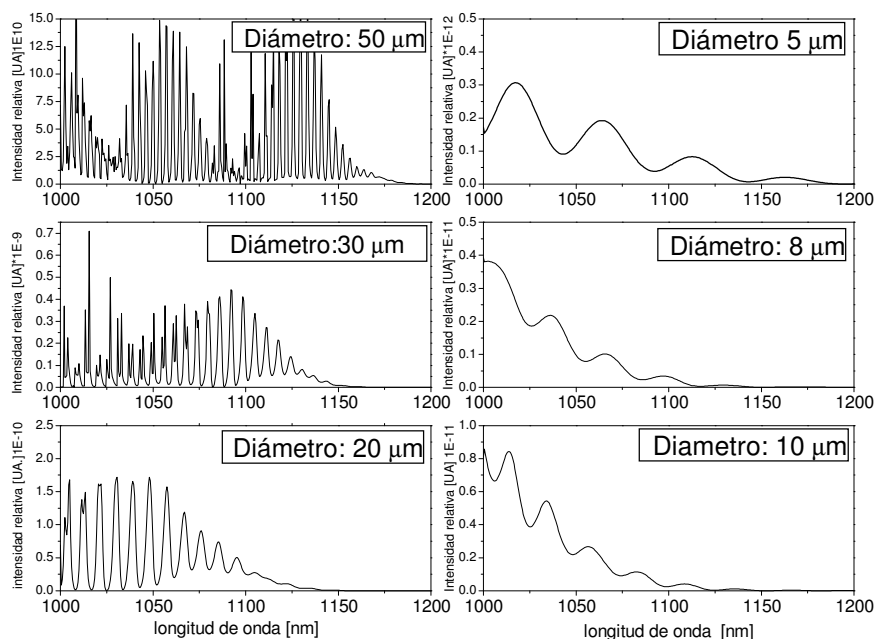


Fig. III.4.3.1 Detalle de los espectros de partículas de 5 ,8,10, 20, 30 y 50 μm de diámetro en el rango NIR Se destaca el rango de 1000 a 1150 nm por la presencia de oscilaciones .

De este hecho, puede inferirse la conveniencia de seleccionar diferentes rangos de longitudes de onda para establecer una curva de calibración según el diámetro de las partículas. Se aclara que si bien las TF son aplicadas a espectros representados versus el número de onda, con propósitos de visualización se muestran espectros en escala de longitud de onda ya que es la forma habitual en que los espectrógrafos y los programas de cálculo presentan la información. Esta dependencia de la función de Scattering es modelada por medio de los coeficientes de Bessel y Hankel [5][8].

Mostramos que la intensidad de backscattering presenta valores importantes en longitudes de onda mayor .También la inspección de subintervalos revela una cantidad de oscilaciones relativamente uniforme típicas para cada diámetro, pudiéndose inferir que la TF presentara un espectro con un solo pico. Los rangos de longitudes de onda

pueden coincidir para cierto rango de diámetros de partículas pero difieren para rangos de partículas de mayor diámetro y deben por lo tanto ser cambiados. Concretamente para rangos entre 20 a 35 μm de diámetro, el rango de longitudes de onda adecuado parece ser 1060–1100 nm. En cambio para diámetros entre 35 y 60 μm , el rango correspondiente va entre 1110–1150

III.4.4 Experimental.

El arreglo experimental es similar al utilizado en el rango visible. El hecho de utilizar el infrarrojo cercano no implica un cambio de fuente ya que las lámparas incandescentes presentan un contenido notable en dicha banda, como no es difícil deducir debido a la apreciable radiación térmica. Se debe decir también que en algunos equipos comerciales se utilizan emisores de IR con escaso contenido visible para mejorar el contraste entre la amplitud recibida en ese rango de longitudes de onda y el recibido en el NIR. En este caso eso no fue necesario ya que el contraste fue suficiente. Por otra parte recordamos que la fibra óptica utilizada está compensada en el rango de longitudes de onda 200-1200nm

III.5. Resultados. Caso monomodal en el rango IR

III.5.1 Espectros de backscatering para suspensiones con partículas calibradas monodispersas en el NIR

La figura **III.5.5.2.1** muestra el espectro de la intensidad de backscattering calculada para partículas de diámetros entre (a) 20, 25, y 30 μm y (b) 40, 50, and 60 μm . Están agrupadas en 2 intervalos de diferentes longitudes de onda, ambos de la misma longitud. También asociado a cada espectro se ha representado el espectro de la TF para cada grupo poniendo de manifiesto el corrimiento del pico. Se recuerda que las TF se hacen en el dominio de número de onda (proporcional al recíproco de la longitud de onda)

III.5.2 Tratamiento del espectro de backscatering.

Observando los espectros así agrupados (fig **III.5.2.1**) puede verse que las curvas difieren en el número de máximos. La TF de esos espectros presentan su máximo desplazado es decir que para los diferentes diámetros aparecen en diferentes posiciones. Cada máximo a su vez se desplaza, a valores mayores a medida que el diámetro aumenta. Los máximos secundarios están relacionados con la suave modulación en

III.5.2 Tratamiento del espectro de backscatering.

amplitud que presentan los espectros. En forma similar al procedimiento mostrado en el intervalo de 750 a 850 nm, se fijará la relación funcional entre la posición de los picos de la TF y el correspondiente diámetro de la partícula. En los nuevos rangos definidos entre 20 y 35 μm y entre 35 y 60 μm se realizará un ajuste lineal por regresión entre la posición del pico de la TF y el diámetro de la partícula. En cada caso obtendremos una nueva pendiente característica y las barras de error estarán dadas por los valores del FWHM de las TF. Los métodos para efectuar la correlación ya se han discutido para el caso del rango visible

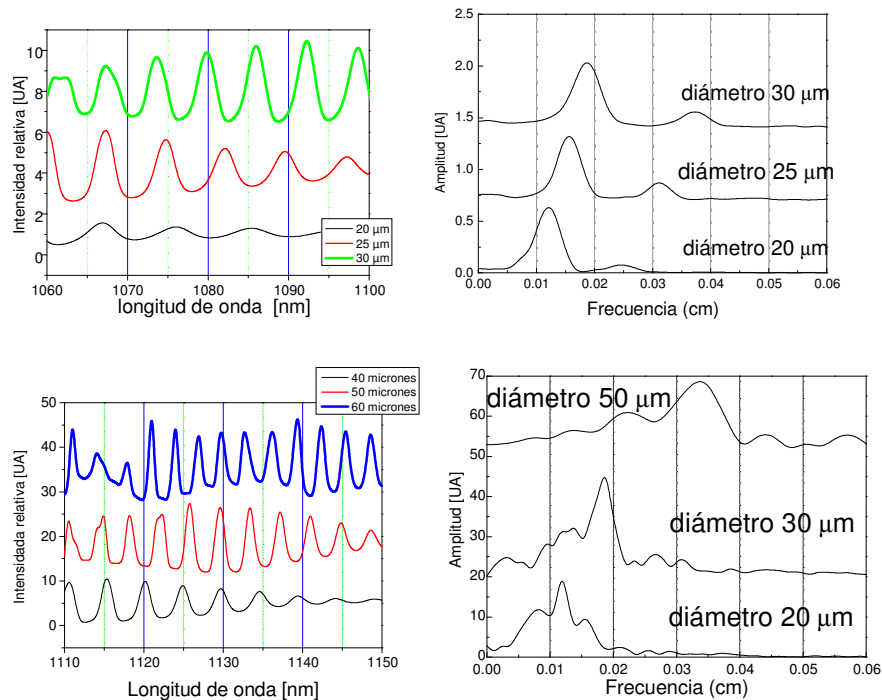


Fig III.5.2.1. Espectros de partículas de 20, 30 y 50 μm de diámetro en el rango NIR y sus respectivas TF en el rango en que presentan un pico

III.5.2.1 Reducción de la incertidumbre por correlación.

Se logra una mejora en la exactitud en la determinación del radio, aplicando igual que en el caso del rango visible el mencionado proceso de dos pasos: primero la determinación de un valor del diámetro aplicando FT cuya incertidumbre esta dada por el FWHM y luego una aproximación local aplicando el algoritmo de correlación cruzada entre el espectro registrado y los espectros de Mie calculados para valores de

III.5.2 Tratamiento del espectro de backscatering.

radios que resultan de fraccionar el FWHM en 10 partes. En nuestro caso los resultados para de las correlaciones para los rangos 700 850 nm. y 1000 1150 nm. son

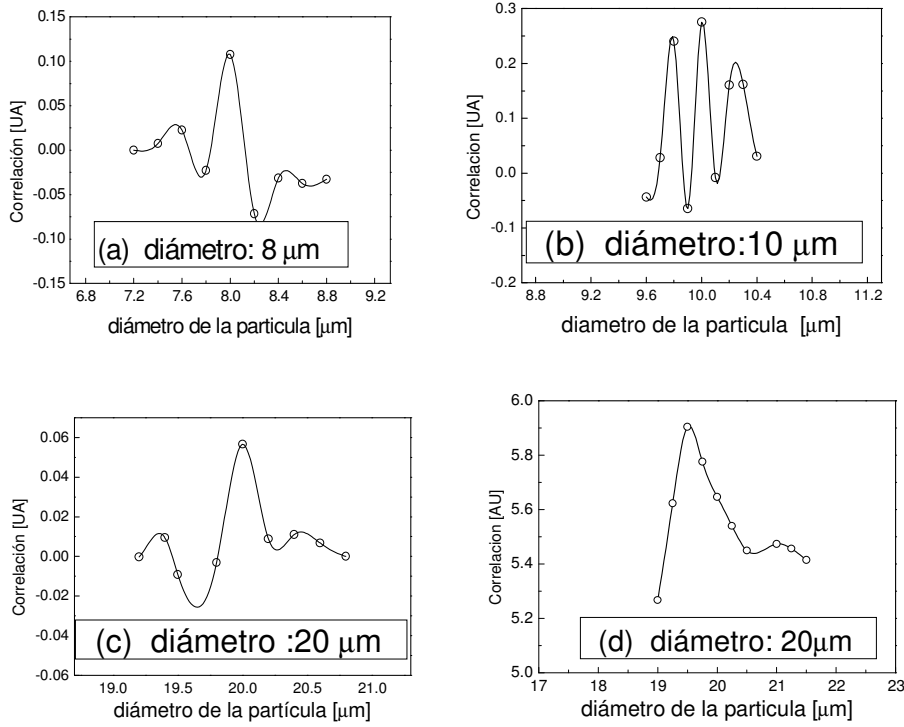


Fig. III.5.2.1.1 Curvas de correlación entre los espectros obtenidos experimentalmente y los dados por teoría de Mie. La escala horizontal corresponde al FWHM de TF de acuerdo al rango donde fue obtenida. Obsérvese la diferencia para la partícula de 20 μm.

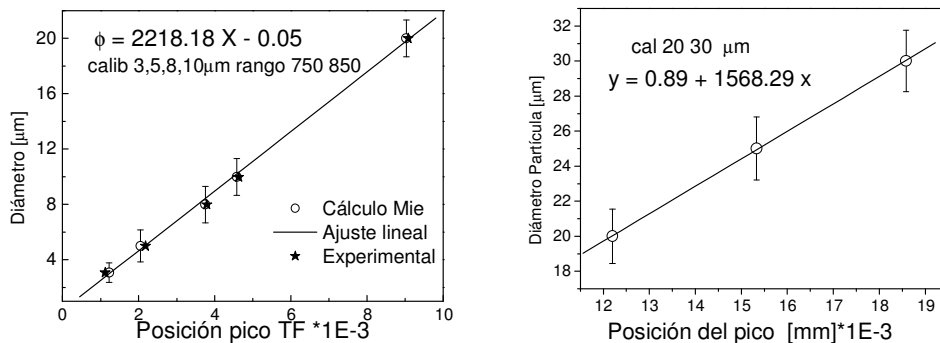
Rango Espectral de Análisis (nm) [λ_{low} , λ_{high}]	Incertidumbre en la FT Regresión Lineal [μm]	Rango de Diámetros [ϕ_i , ϕ_r], [μm]	Incertidumbre de la media después de la correlacion [μm]	FT Regresión Lineal X = Posición Pico de la FT vs Diámetro [μm]
[750, 850]	[10, 20]	$\Phi=2218.18X - 0.05$	± 1.3	$\pm 0,50 \pm (0,10)$
[1060, 1100]	[20, 35]	$\Phi=1568.29X+0.89$	± 3	$\pm 1 \pm (0.16)$
[1110, 1150]	[35, 60]	$\Phi=1333.12X+5.06$	± 4.4	$\pm 1.47 \pm (0.51)$

Tabla III.5.2.1.1 Relación entre rangos de longitudes de onda y la expresión (regresión lineal) que vincula el pico de la FT con los diámetros de la partícula (tercera columna).

III.5.2.2 Curvas de calibración.

La relación funcional entre la posición de los picos de la TF y la correspondiente al diámetro de la partícula en estos nuevos rangos, puede ser ajustada por medio de una regresión lineal para partículas de diámetros en el intervalo 20-35 μm y también para el intervalo 35-60 μm . El procedimiento es similar al utilizado en el rango 20-35 μm . Las rectas tienen pendiente diferente según el rango y las barras de incerteza se corresponden con el FWHM que presenta el pico de la transformada

En la figura III.5.2.2.1 pueden verse las rectas figuras y la barra de incerteza para cada punto experimental. Los rangos de longitudes de onda en que fueron determinadas son 1060–1100 nm y 1110–1150 nm, respectivamente. Para chequear el método en los intervalos NIR mencionados se utilizó el arreglo experimental ya descrito. Se registraron espectros para muestras monomodales de partículas esféricas de látex de 20, 30 y 50 μm de diámetro. La sensibilidad de la cámara CCD cae en esa región de espectro, y la relación señal a ruido es deficiente. Para mejorar la relación de señal a ruido se restó el background (ruido de fondo) del espectro crudo. El ruido de fondo de alta frecuencia que no pudo removerse por este método, fue casi totalmente removido por medio de un suavizado por media móvil (smoothing) de 7 puntos además corregido por la sustracción de una línea de base. Una vez efectuadas estas operaciones la señal se encuentra libre de ruido y de bajas frecuencias, solo queda para analizar por FFT, la componente “rápidamente variable”. Las FT que se presentan en este trabajo fueron obtenidas aplicando los procedimientos anteriores.



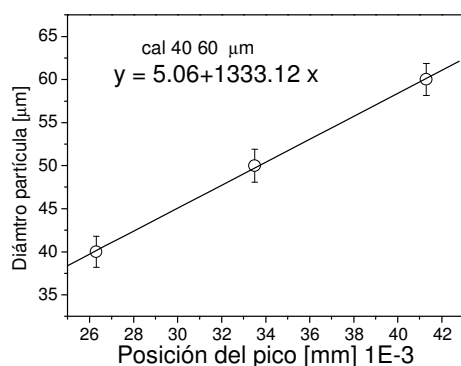


Fig III.5.2.2.1 Curvas de calibración. Se representaron en los ejes los picos de la TF vs. el diámetro nominal de las partículas. El tamaño de la barra de error corresponde al FWHM de la TF de acuerdo al rango donde fue obtenida.

III.5.3 Espectro para mezcla de partículas.

Para chequear la utilidad de esta técnica en el NIR aplicaremos la técnica de correlación cruzada a cada uno de los picos de la muestra multimodal cuyo espectro está en la figura . III.5.2.2.2. Los límites de la integral en este caso corresponden a 750 y 850 nm, respectivamente. La figura III.5.2.1.1 muestra resultados de correlación donde la excursión del eje horizontal corresponde al rango del intervalo de incertidumbre derivada del FWHM correspondiente a las curvas de la FT. Aunque los valores de correlación para cada diámetro tienen un máximo absoluto estrecho dentro del rango del FWHM coincidente con el valor dado del fabricante hay también otros máximos relativos principalmente debidos a la forma de la función descrita por los coeficientes de backscattering en este rango de longitudes de onda. Este hecho establece un criterio para determinar el rango de la correlación (ancho) que incluye el máximo como nueva incertidumbre para la determinación del diámetro. El ancho del FWHM de la correlación es todavía menos ancho que la FT. Con este procedimiento se reduce la incertidumbre en un 35% en esta región.

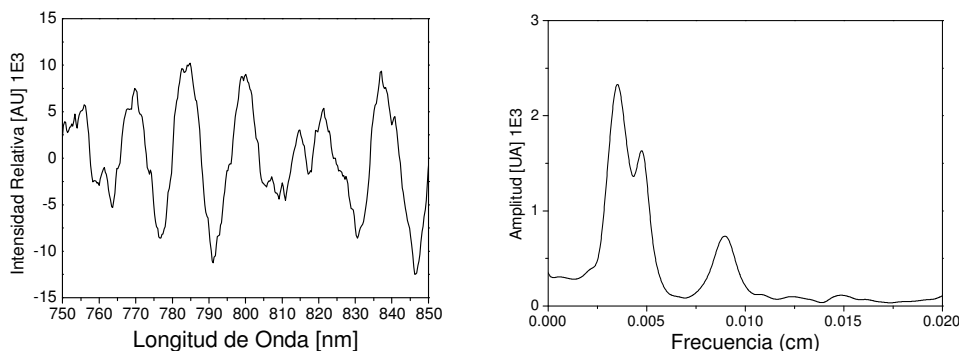


Fig III.5.3.1 Espectro en el rango IR obtenido para una mezcla de partículas de 8 10 y 20 μm de diámetro y su TF. Puede observarse la aparición de picos correspondientes a diferentes diámetros presentes en la muestra.

Para el caso de muestras multimodales, las diferentes componentes contribuyen a la intensidad total de backscattering, produciendo un espectro que en general no tendría por que tener una forma sinusoidal, la figura **III.5.3.1** corresponde al espectro experimental obtenido para una mezcla de partículas de 8 10 y 20 μm de diámetro. Cuando se aplica TF a este espectro de backscattering, se observan 3 picos indicando la presencia de tres tamaños en la muestra. Los resultados son similares a los obtenidos en el rango 600-730 nm. Como siempre los picos coinciden, cada uno de ellos, con los obtenidos para muestras monomodales. La reducción de la incertidumbre se obtiene por medio de la auto correlación cruzada con espectros calculados por teoría de Mie. Las funciones de correlación resultantes son similares a las ya expuestas en el caso monomodal.

III.6. Resumen.

III.6.1 Datos a ingresar en el Programa de cálculo BHMieLO.

Deben ingresarse el rango de longitudes de onda, su intervalo mínimo y el radio. En este caso el ángulo de interés se fija en 180 (backscattering)

Cada intensidad será calculada para las diferentes longitudes de onda. El espectro así sintetizado se comparará con espectros experimentales representados contra λ , para los distintos diámetros. Luego como se dijo se representarán como espectros en $1/\lambda$ y se procederá a obtener su transformada de Fourier, por último para lograr una posterior reducción de la incertidumbre se recurrirá a una correlación entre espectros teóricos y

III.6.1 Datos a ingresar en el Programa de cálculo BHMieLO.

experimentales. Introducimos en el próximo apartado un resumen de los espectros y curvas de calibración generados siguiendo este procedimiento

III.6.2 Clasificación de los archivos de los espectros generados.

PARTÍCULAS monodispersas		MEZCLA DE PARTICULAS	
Rango visible	rango IR	Rango visible	rango IR
Datos		Datos	
1 Espectros crudos con línea de base		Espectros crudos con línea de base	
2 Espectros sin línea de base.		Espectros sin línea de base	
3 Espectros en cm-1		Espectros en cm-1	
4 Transformada de Fourier espectros experimentales		Transformada de Fourier espectros experimentales	
5 Transformada de Fourier espectros teóricos(Mie)			
6 Contrastación entre espectros experimentales y teóricos (mejora de la exactitud)			
Obtención de la curva de calibración			
Obtener siguiendo 1,2,3,4 el pico de la transformada de Fourier y entrar a la curva de calibración		Obtener siguiendo 1,2,3,4 los picos de la transformada de Fourier y entrar a la curva de calibración	

Tabla III.6.2.1 Resumen de los espectros generados para los casos monomodales y de mezclas con objeto de obtener el tamaño de las partículas (ajuste por Fourier y correlación) y las curvas de calibración.

III.6.3 Esquema Sintético del tratamiento aplicado al espectro.

El esquema es un resumen pictórico de la secuencia seguida para la obtención de la curva de calibración. El caso multimodal representa solo el procedimiento para medir, no para realizar la construcción de la curva de calibración.

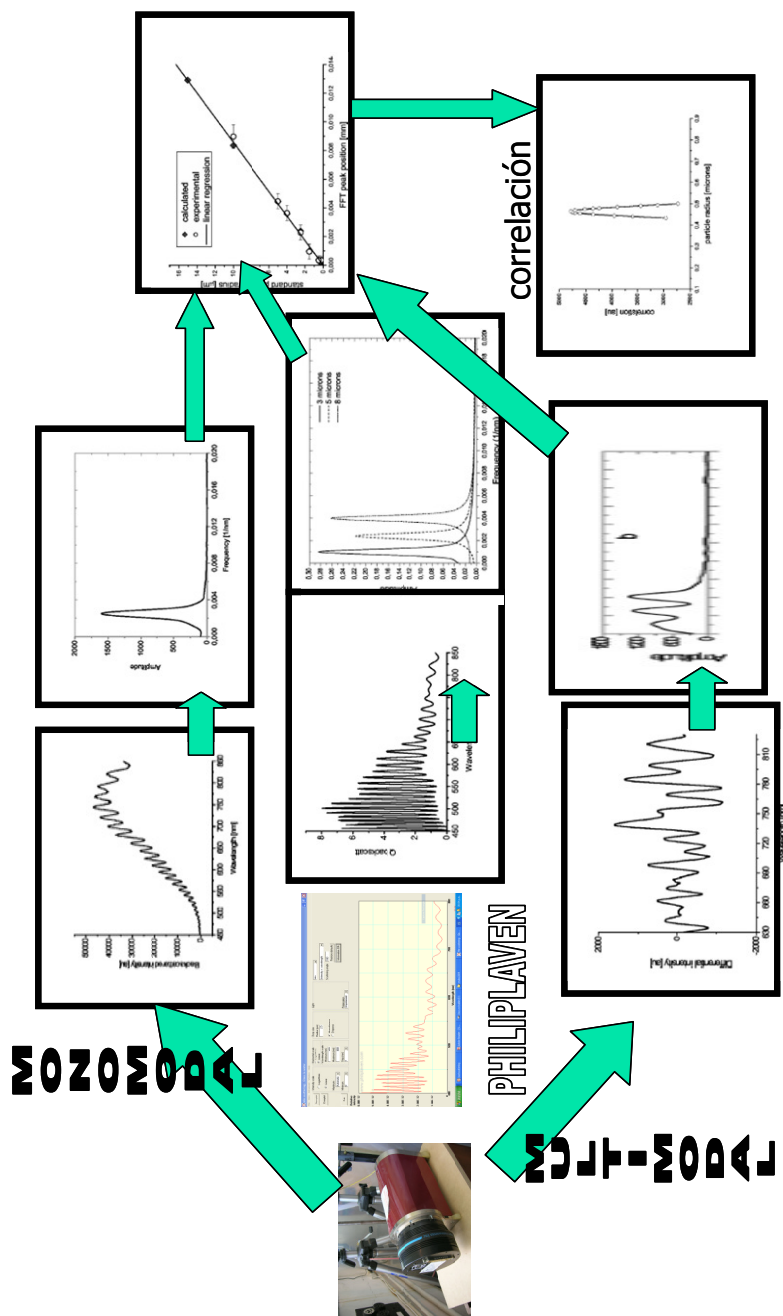


Fig III.6.3.1 Resumen de los tratamientos del espectro empleados según la muestra sea monomodal o multimodal (polidispersa). Finalmente con datos obtenidos de partículas calibradas se ajusta una recta que servirá para interpolar a otros tamaños

Conclusiones.

En este capítulo se describe la aplicación de una técnica de medida de luz dispersada por scattering utilizando una *técnica endoscópica* que no requiere partes móviles llamada “**back scattering**”

La elección de esta técnica puede fundamentarse en la facilidad de su implementación se trata de medidas espectroscópicas así como en la relativamente sencilla forma en que pueden procesarse los datos ya que los espectros obtenidos presentan características que cambian con el tamaño de las partículas en forma sensible lo que facilita su reconocimiento.

Esta técnica tiene sus orígenes en la aplicación de la Espectroscopia Óptica Diferencial que tiene aplicación aquí como método para reconocer los espectros de luz obtenidos con métodos dispersivos(electrógrafos)

Se ha dividido el rango de estudio en dos partes una correspondiente al visible y otra al infrarrojo y a su vez para analizar la sensibilidad del método se ha tratado en cada rango con partículas **monodispersas** y también con **polidispersas** (varios tamaños) El rango de tamaños de partículas abarcado ha sido desde el micrómetro hasta 30 micrómetros dependiendo la región del espectro electromagnético utilizada de esos tamaños.

Las operaciones realizadas sobre los espectros de las partículas consistieron en métodos diferenciales para separar el espectro propio de las partículas del correspondiente a la fuente, **transformada de Fourier** para obtener parámetros característicos de ese espectro **correlación** entre espectros obtenidos experimentalmente y espectros generados por teoría de Mie para refinar (aumentar la exactitud) de la medida y por último elaboración de curvas de calibración y su respectiva incertidumbre

El paso a paso de estas operaciones está detallado en profundidad a lo largo del capítulo. Para realizar los cálculos de los espectros de acuerdo a la teoría de Mie se ha elaborado programas y contrastado con versiones de software libre de validación aceptada en varias publicaciones (MiePlot) estos programas se implementan las expresiones analizadas en el capítulo II.

Los resultados obtenidos muestran acuerdo con aquellos proporcionados por los fabricantes de partículas calibradas cuyo método de medición en general utiliza la microscopía de transmisión de electrones (TEM)

ANEXOS.

AIII.1 Comparación entre substracción y cociente entre el espectro experimental y la línea de base.

El resultado de aplicar substracción de la línea de base al espectro crudo de partículas de 5 μm es

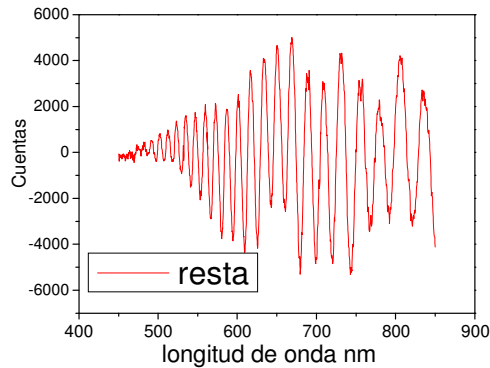


Fig III. A1.1

Puede observarse que esta centrado alrededor del cero lo que elimina la componente continua. Las ordenadas están indicadas como número de cuentas.

Si se aplica el cociente el eje estará graduado en unidades relativas como se muestra

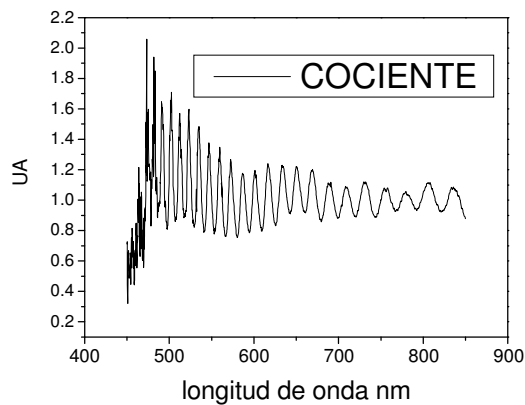


Fig III A1.2

En este caso el cociente no esta centrado en cero lo que hace aparecer una componente de continua. Para tener idea de la diferencia entre procedimientos, podemos comparar los cruces por cero normalizando ambas curvas y restando el promedio de la última

AIII.2. Expresiones analíticas para la zona estudiada. Clasificación de las propiedades de la luz dispersada según m y x

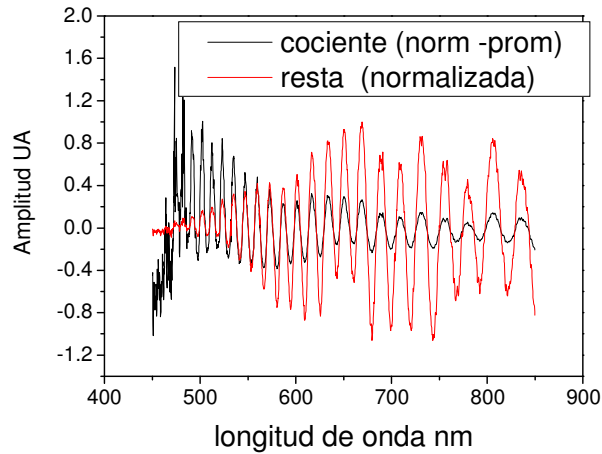


Fig A1.3

Puede apreciarse un notable acuerdo entre cruces por cero entre ambas ondas .

AIII.2. Expresiones analíticas para la zona estudiada. Clasificación de las propiedades de la luz dispersada según m y x

Se presenta en la tabla un resumen de las propiedades de la luz dispersada y una explicación sintética del significado en cada región

Región	x	m-1	x(m-1)	Descripcion	Eficiencia
6-1	baja	baja	baja		$Q = \frac{32}{27} (m-1)^2 x^4$
1	arb	baja	baja	Rayleigh Gans	
1-2	alta	baja	baja		$Q = 2(m-1)^2 x^2$
2	alta	baja	arb	Difraccion anómala	
2-3	alta	baja	alta		$Q = 2$
3	alta	arb	alta	Grandes esferas	
3-4	alta	alta	alta		$Q = 2$
4	arb	alta	alta	Esferas totalmente	

AIII.2. Expresiones analíticas para la zona estudiada. Clasificación de las propiedades de la luz dispersada según m y x

				reflectantes	
4-5	baja	alta	alta		$Q = \frac{10}{3} x^4$
5	baja	alta	arb	Resonancia Optica	
5-6	baja	alta	baja		$Q = \frac{8}{3} x^4$
6	baja	arb.	baja	Scattering de Rayleigh	

Fig A2.1 expresión de cálculo de las eficiencias de extinción según el indice de refraccion relativo m y del parámetro de tamaño x [8]

En los casos **6-1 ,1** se considera que el campo eléctrico experimenta un desfase debido a su paso a través de la partícula .

En los casos **1-2 ,2** la intensidad es dispersada por todos los elementos de volumen La difracción sigue el principio de Huygens. La intensidad dispersada está concentrada cerca de la dirección original Se consideran 2 subcasos:

1) m(x-1) es muy pequeño

$$Q_{sca} = 2(m-1)^2 x^2 \quad \rho = 2x(m-1) \quad \text{A2.1}$$

2) Óptica geométrica + difracción

$$S_1(0) = S_1(0) = \frac{1}{2} x^2 - \frac{ix^2}{\rho} e^{-i\rho} \quad \text{A2.2}$$

El primer término surge de la difracción el segundo de la luz transmitida centralmente

En las regiones **2-3,3** el patrón de difracción es estrecho muy intenso y concentrado cerca de la dirección de propagación .El patrón geométrico es moderadamente intenso y ancho y surge de la reflexión y refracción de los rayos de la esfera.

Las regiones **3-4 ,5** se aplica a esferas metálicas . Si $m=\infty$ el campo no penetra en absoluto si Si se incrementan los valores reales de m se encuentran fenómenos de resonancia

Las regiones **4-5,5** se conocen como de resonancia óptica x es pequeño y en grandes esferas presentan modos de autooscilación autosostenidos. La curva de extinción presenta picos de resonancia.

Para **5-6** vale el llamado scattering de Rayleigh. Las expresiones que dan cuenta de la extinción para esta region son

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right|^2 \quad \text{zona } 6 \quad \text{A2.3}$$

para la zona 1-6 m tiende a 1 y la extinción vale

$$Q_{sca} = \frac{32}{27} |m - 1|^2 \quad \text{A2.4}$$

A.2.1 Espectrografo de tipo Echelle.

A.2.1.1 Principios generales

Una red de difracción Echelle (ranurado en escalera ,del francés, échelle, escalera) es un tipo de red de difracción que se caracteriza por una densidad relativamente baja de surcos pero que está optimizada para altos órdenes de difracción .Las redes echelle son, como otros tipos de red de difracción, utilizadas en espectrómetros e instrumentos astronómicos.

Al igual que con otras redes de difracción, la red echelle consiste esencialmente en una serie de ranuras con un ancho cercano a la longitud de onda de la luz difractada. Por lo tanto la luz de una sola longitud de onda incidiendo en forma normal en una rejilla de difracción estándar es difractada en un orden cero central y en sucesivos órdenes superiores en ángulos determinados, que se definen por la relación densidad de la red dividida por la longitud de onda y el orden seleccionado. La separación angular entre órdenes superiores decrece monótonamente y los órdenes superiores pueden llegar a estar muy cerca uno del otro, mientras que los inferiores están bien separados. La intensidad de la difracción puede ser alterada por la inclinación de la red. Especialmente con redes de reflexión (los espacios se sustituyen por superficies altamente reflectivas), parte de la reflexión puede ser inclinada (hasta el ángulo de máximo brillo “blazed”)

para dispersar la mayor parte de la luz a una dirección preferencial (por orden de difracción específicos). Para longitudes de onda múltiples, lo mismo es cierto, sin embargo, no es posible que las longitudes de onda de orden superior puedan coincidir con el orden siguiente (s) de una longitud de onda, que normalmente es un efecto secundario no deseado.

En las redes Echelle, sin embargo, este comportamiento se utiliza deliberadamente y la inclinación está optimizada para lograr la superposición múltiple de órdenes superiores. Dado que esta coincidencia no es directamente útil, se dispone perpendicularmente un segundo elemento dispersivo (red de difracción prisma) insertado como "separador de órdenes" o "dispersor cruzado" en la trayectoria del haz. Por lo tanto, el espectro se compone de franjas con longitudes de onda diferentes, pero ligeramente superpuestas, que se presentan a través del plano imagen como un patrón oblicuo. Este comportamiento ayuda a superar los problemas de imagen con resolución de banda ancha, en los dispositivos espectroscópicos de alta resolución, que implicarían la utilización de matrices de detección lineal muy largas y fuertes efectos de desenfoques o aberraciones. De esta forma se hace posible el uso de los arreglos de detección 2D disponibles, lo que reduce los tiempos de medición y mejora la eficiencia.

A.2.1.2 Descripción técnica del instrumento.

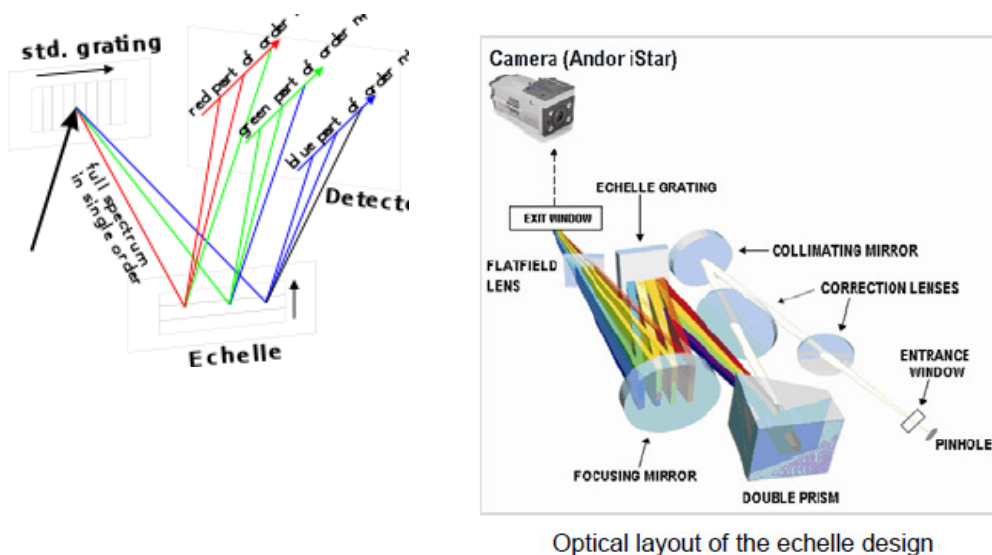


Fig. A2.1

Espectrómetro Echelle: La primer red de difracción es estándar (está optimizada para un solo orden inferior), mientras que varios órdenes superiores de la Echelle tienen una intensidad de salida optimizada. Ambos elementos difractivos están montados ortogonalmente de tal manera que los órdenes muy iluminados de la Echelle están separados transversalmente. Dado que sólo una parte de todo el espectro de cada orden individual se encuentra en la región iluminada, sólo las porciones de los diferentes órdenes se superponen espectralmente (línea verde, es decir en la parte roja).

A.2.1.3 Dispositivo utilizado: M-Echelle.

El sistema utiliza una cámara CCD con compuertas interdigitadas entre líneas. No contiene partes móviles y almacena simultáneamente 6000 canales espectrales en el rango de 200 a 1100 con un tiempo mínimo de apertura (gate time) de 100 ns. con resolución espectral constante. Esta CCD presenta alta resolución con pixeles de $6.7 \times 6.7 \mu\text{m}^2$ y permite su uso en la espectroscopía del IR cercano con posibilidad de resolución temporal.



CAPITULO IV. Caracterización de partículas metálicas fabricadas por ablación láser de pulsos ultracortos.

IV.1 Fabricación y medición de partículas metálicas.

IV.1.1-Introducción: síntesis de nanoestructuras basadas en ablación láser.

Las *propiedades de los materiales* son altamente dependientes de la *naturaleza química y estructural* de sus constituyentes. En particular debido al solapamiento de los orbitales moleculares, los materiales masivos o en bulk compuestos por un gran número de átomos, pueden ser caracterizados por la presencia de bandas de energía, responsables de muchas de las propiedades físicas y químicas de los sólidos. En el caso de nanomateriales, con dimensiones *menores a 50 nm*, el número de átomos que lo constituyen es lo suficientemente pequeño que las bandas de energía sean sustancialmente modificadas afectando fuertemente casi todas sus propiedades físicas. En particular, los semiconductores nanoestructurados tales como silicio y germanio exhiben una fuerte emisión fotoluminescente (PL) en el visible [40], mientras que en el estado bulk estos elementos tienen band gaps (bandas prohibidas) indirectas y pequeñas. Aunque el origen de la fotoluminiscencia visible sigue siendo controvertido, las señales fotoluminescentes pueden depender del tamaño de las nanoestructuras, sugiriendo la presencia de un mecanismo de confinamiento cuántico[40][41].

Los métodos basados en ablación láser incluyen una serie de fases o etapas que involucran distintos pasos que consisten en general en producir aglomeraciones o clústeres de partículas (nanoestructuras) disueltas en medios líquidos o gaseosos. Referente a las *propiedades*, los conjuntos de nanopartículas metálicas muestran un cambio de color pronunciado, así como cambios en los espectros de reflexión y transmisión, cuando el tamaño y la forma o la distancia media entre nanopartículas se modifica [42][43][44]. Estos efectos están relacionados con la *absorción resonante* de la radiación por parte del metal nanoparticulado y la excitación de *plasmones superficiales localizados* [45], junto a oscilaciones colectivas de electrones en los metales [43][44].

Se espera que el empleo de las nuevas características de los semiconductores o los nanomateriales basados en nanopartículas metálicas puedan conducir a un progreso significativo en muchas áreas incluyendo la optoelectrónica, biosensado y producción de imagen (imaging), memorias magnéticas y ópticas, nanoelectrónica, recubrimientos endurecidos (hard coatings), pulido mecanoquímico, etc. Estos sistemas tienen importancia para aplicaciones fotónicas y biológicas de sensado e “imaging”

IV.1.2. Formación de Nanopartículas metálicas.

Uno de los métodos físicos más eficientes para la nanofabricación es la ablación basada en láser. El método consiste en la ablación de un blanco sólido por una radiación láser intensa [46][47], produciendo una proyección de sus componentes y la formación de nanoclústeres y de nanoestructuras. Cuando el blanco se quita por ablación en *vacío o en un gas residual*, los nanoclústeres se pueden depositar en un sustrato, colocado a una cierta distancia del blanco, conduciendo a la formación de una película nanoestructurada. En cambio, la ablación en un ambiente líquido, (por ejemplo en soluciones acuosas) causa la proyección de nanoclústeres al seno del líquido y la formación de una *suspensión coloidal* de nanopartículas.

En ambos casos, las características de las nanoestructuras sintetizadas pueden ser *eficientemente controladas* a través de los *parámetros de ablación del láser y características del ambiente*. Se examinarán algunos resultados correspondientes a nanofabricación y ablación basada en láser en ambientes gaseosos y líquidos. Limitaremos nuestra revisión a los métodos de ablación directa del material utilizado como blanco y a otro de nanofabricación de la especie previamente separada por ablación. Para describir las posibilidades de nanofabricación asistida por láser, mencionaremos los métodos que implican un *tratamiento de superficies* y la formación de estructuras sub-micrométricas en ellas (véase, [48][49][50][51][53]).

La energía libre de formación de un clúster sigue el equilibrio entre las fuerzas atómicas de cohesión en la fase de condensación y la barrera de energía causada por las fuerzas de tensión superficial. En términos del radio del clúster o núcleo r la variación de energía libre de Gibbs puede expresarse así [54]:

$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3(n\Delta\mu) + 4\pi r^2\sigma \quad \text{IV.1.2.1}$$

Donde $\Delta\mu = k_B T \ln S$, es la diferencia de potenciales químicos entre átomos condensados y no condensados.

k_B constante de Boltzmann.

T temperatura

r radio del núcleo

n densidad de atómica

σ energía por unidad de superficie

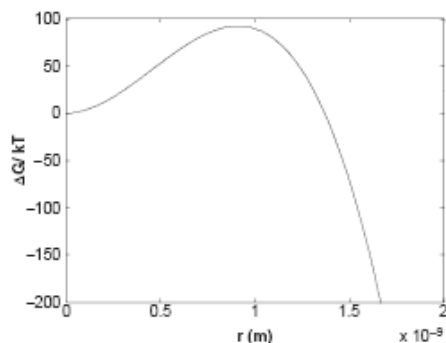


Fig IV.1.2.1: Variación de la energía libre de Gibbs como función del radio del núcleo.

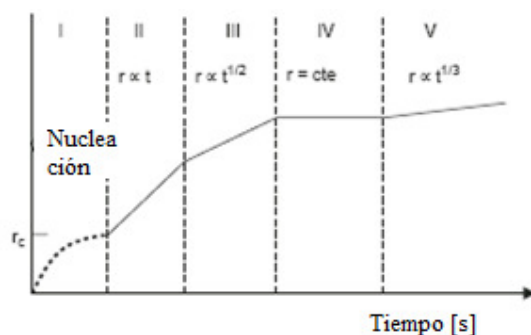


Fig IV.1.2.2: Diagrama esquemático de los distintos procesos del nucleación y del crecimiento: I - Nucleación, II - crecimiento controlado por cinética-, III - crecimiento controlado por difusión-, IV régimen de transición intrabanda. V - maduración de Ostwald.

Si asumimos que el *ambiente es un gas colector* intermediario con una presión reducida, el proceso de formación de la condensación se puede dividir en varias fases, que corresponden a diversos regímenes de crecimiento del núcleo, según lo mostrado en la figura IV.1.2.2.

IV.1.2.1.- Régimen de nucleación.

La nucleación se presenta como un fenómeno estadístico dado por el balance entre la energía superficial y la energía libre de condensación. Para superar la barrera energética de nucleación, dada por la ecuación IV.1.2.1.1, se puede usar tanto la energía térmica de los átomos o la energía térmica del gas colector intermediario. La nucleación es controlada principalmente por la temperatura del material y la velocidad de enfriamiento. Este fenómeno ocurre en $r = r_c$, que se obtiene derivando IV.1.2.1.1 e igualando a cero (equilibrio de fuerzas)

$$r_c = \frac{2\sigma}{n\Delta\mu} \quad \text{IV.1.2}$$

IV.1.2.2.- Régimen de crecimiento controlado por cinética.

En este régimen, los núcleos son pequeños respecto a su trayectoria libre media λ_m en el gas. En términos del radio del núcleo, esto significa $r_c < r \ll \lambda_m$. Ya que el crecimiento en un volumen ($d(r^3)/dt$) se relaciona con el número de colisiones entre los átomos del gas, que es proporcional a la sección transversal eficaz del núcleo (r^2), podemos escribir:

$$\begin{aligned} \frac{d(r^3)}{dt} &\propto r^2 \\ r &\propto t \end{aligned} \quad \text{IV.1.2.2.1}$$

IV.1.2.3.- Régimen de crecimiento controlado por difusión.

En este régimen, el radio de condensación es del mismo orden de magnitud que λ_m y mucho más grande que r_c ($r_c \ll r \approx \lambda_m$). Puesto que los núcleos están casi en equilibrio con el gas ambiente, podemos concluir que el aumento del volumen del condensado es proporcional al flujo J que llega a su superficie:

$$\frac{d(r^3)}{dt} \propto J \propto r^2 D_i [N(\infty) - N_s(r)] / r \quad \text{IV.1.2.3.1}$$

donde D_i es el coeficiente de difusión, $N(\infty)$ es la densidad instantánea del vapor en la superficie del producto condensado, y $N_s(r)$ es la densidad del vapor saturado sobre esa superficie (gradiente de densidades). Usando la expresión de Laplace [54], podemos obtener finalmente:

$$\frac{d(r^3)}{dt} \propto (r - r_c) \Rightarrow r \propto t^{1/2} \quad \text{IV.1.2.3.2}$$

IV.1.2.4.- Régimen de transición de fase.

En este régimen, el radio del conglomerado o clúster sigue siendo aproximadamente constante durante un cierto período, dependiendo de la temperatura inicial del gas del contenedor intermediario. La ralentización del crecimiento se relaciona generalmente con la competición entre los núcleos del mismo tamaño.

IV.1.2.5.- Régimen de maduración de Ostwald.

Esta fase es muy importante, dado que afecta fuertemente al tamaño final de partículas producido. Básicamente, está caracterizado por un aumento del tamaño del producto condensado debido a la coalescencia de dos partículas. Aquí, *coalescencia* significa *fusión* de dos partículas esféricas para generar *una sola esfera*. La energía total superficial disminuye durante este proceso y el exceso de energía se libera en forma de calor. Debe notarse también que la formación de enlaces químicos durante el proceso de fusión puede producir además liberación extra de energía. En ambos casos, los principales procesos liberadores de energía son la transferencia térmica por conducción entre los átomos más fríos del gas intermediario (buffer), y las pérdidas por radiación. Según estudios detallados del proceso de coalescencia [55], el crecimiento del radio de la partícula en este régimen se determina como:

$$r \propto t^{1/3}$$

IV.1.2.5.1

Debe notarse que en general la *coalescencia* compite con el proceso de *aglomeración* de dos partículas como resultado de una colisión *sin ninguna modificación en la superficie resultante*. Este fenómeno tiene la siguiente descripción temporal [54]:

$$\text{Coalescencia: } \tau_c \propto \exp(C/t)$$

$$\text{Aglomeración: } \tau_a \propto 1/t^{0.5}$$

IV.1.2.5.2

Por lo tanto, si las colisiones son más rápidas que el proceso de fusión, se forman aglomeraciones, mientras que el caso opuesto conduce a la formación de partículas más grandes.

IV.1.3.1.- Régimen de Nucleación en medios líquidos.

La formación de partículas producidas por ablación efectuada con pulsos láser sobre blancos metálicos y su posterior crecimiento, pueden explicarse considerando que el material ablacionado forma una pluma la cual se expande en el seno de un ambiente líquido[56][57]. Partículas finas tales como átomos o clústers colisionan durante la ablación. Para los primeros pulsos, solo el medio líquido rodea a la pluma y las especies

presentes en ella se nuclean para producir nanopartículas. Las Nps. formadas se dispersan en el medio líquido y constituyen centros de nucleación para las siguientes especies entrantes.

Luego de esta etapa dos mecanismos contribuyen la nucleación. El primero es la nucleación directa, (similar al mecanismo descripto). El otro mecanismo es la adición de átomos o clústeres a las partículas primero formadas. *Cuando estos mecanismos conviven, dan lugar a distribuciones de amplia dispersión.* La tasa de formación de Nps depende del número de partículas formadas en la etapa inicial y de la polarizabilidad del medio circundante.

Las moléculas polares pequeñas, como las del agua, dan lugar a una doble capa electrostática alrededor de las nanopartículas. Debido a la interacción electrostática de esta capa, el crecimiento de las nanopartículas resulta limitado. Experiencias realizadas con etanol cuyas moléculas son menos polares resultan en nanopartículas mayores que aquellas fabricadas con mayor porcentaje de agua.[58]

El proceso de nucleación se detiene luego de la ablación, y continúa con la agregación, esta depende de la interacción del ambiente líquido con los átomos de las Nps y la interacción entre Nps. Esta última interacción depende del balance entre las fuerzas repulsivas de origen electrostático y atractivas debidas a fuerzas de Van der Waals. Los grupos OH presentes en agua en mayor cantidad que en el etanol se adhieren a las Nps aumentando la fuerza repulsiva y la aglomeración. Por último el movimiento browniano hace que las Nps colisionen se ligen y precipiten luego (formación de sedimentos). Por este motivo las Nps generadas en agua debido al límite impuesto para la aglomeración son más estables.

IV.2.Interacción entre Láseres de Pulsos Cortos y Materiales Metálicos Rodeados por Ambientes Líquidos y Gaseosos.

Aunque la teoría clásica de la condensación no contempla interacciones directas entre los clústers y es válida solamente en condiciones cuasi-estacionarias, puede ser aplicada para describir el crecimiento de nanopartículas en el proceso de ablación láser bajo intensidades de radiación relativamente moderadas y longitudes temporales de pulso grandes cuando la dinámica del desarrollo de la pluma del láser es cuasi-estacionaria. Una descripción más exacta del fenómeno de formación de núcleos durante la interacción láser-materia, requiere la consideración de otros parámetros adicionales. Primero, el tamaño de la especie ablacionada, la tasa de ablación y la dinámica de la pluma láser pueden ser afectadas perceptiblemente por parámetros de bombeo (intensidad, distribución de la intensidad, etc.), así como por características del medio circundante.

En segundo lugar, la radiación puede afectar directamente al proceso de nucleación si el pulso de bombeo del láser es bastante largo [59] [60] [87]. Particularmente, la energía de los fotones puede ser suficiente para producir centros de nucleación, cambiando la dinámica de crecimiento de los núcleos, y modificando la difusión de la especie en la fase del vapor. De hecho, una simulación del crecimiento de nanoclusteres durante el proceso de ablación requiere incluir muchos datos adicionales tales como la dinámica de expansión de la pluma, tamaño inicial, distribuciones de energía, material y densidad de la especie separada por ablación, así como las características del medio donde se expulsan las nanopartículas. Estos datos se pueden obtener únicamente de experimentos. La sección siguiente hace una revisión de resultados experimentales en el crecimiento de nanoclusteres por ablación basada en láser.

***IV.2.1-Efectos del Ancho del Pulso y el Tamaño de Partículas Obtenidas por
Ablación en Medios Gaseosos y Líquidos.***

Los primeros trabajos de ablación láser en un entorno líquido para la fabricación de nanoestructuras coloidales, fueron emprendidos por investigadores en química[62][63].

Los estudios fundamentales examinaron el potencial de la técnica de ablación láser para la producción de soluciones estables de varias nanopartículas. En cambio, fue dada poca atención al estudio y la optimización de condiciones físicas de nanofabricación por ablación basada en láser.

Las investigaciones sistemáticas de los aspectos físicos de los métodos comenzaron en 2000. Aunque todos los datos recogidos son algo empíricos, permiten obtener las primeras conclusiones sobre las condiciones y mecanismos de la ablación del láser en líquidos. Resumiendo los datos experimentales de diversos estudios, concluyen que la principal diferencia entre la ablación del láser dentro de líquidos comparada contra aquella realizada en gases residuales consisten en la aparición de ruptura dieléctrica, formación de plasma en el líquido y generación de supercontinuo (SC) .Estos fenómenos se describirán con mas detalle a continuación

IV.2.2.-Absorción multifotónica y parámetro γ de Keldysh.

La fotoionización se refiere a la excitación directa de los electrones por el campo eléctrico del láser. Los fotones con energías correspondientes al visible no pueden excitar un electrón en un material transparente desde la banda de valencia a la de conducción. Así es, que para excitar a esos electrones es necesario que los fotones actúen en forma cooperativa. Dependiendo de la **frecuencia del láser** y su **intensidad** podemos encontrar dos regimenes de fotoionización: *ionización multifotónica* y *efecto túnel*.

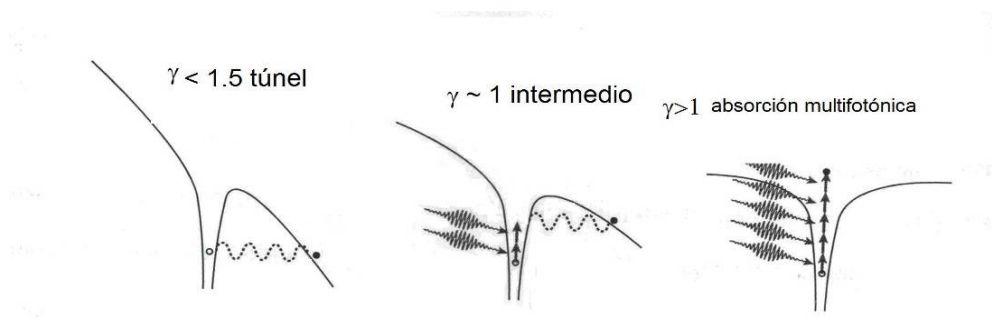


Fig IV.2.2.1: Esquema de los mecanismos de ionización por supresión de barrera o túnel y multifotónicos.[63][64].

Estos mecanismos pueden explicarse formalmente utilizando la expresión dada por Keldysh. [63] [64]. La diferencia fundamental entre ambos es la *tasa de ionización*. Para altas intensidades y bajas frecuencias (longitudes de onda altas) el régimen corresponde al de fotoionización no lineal de tipo túnel, el campo eléctrico suprime el pozo coulombiano que liga el electrón de la banda de valencia al núcleo. En consecuencia el electrón atraviesa la barrera y resulta libre. Para radiación láser de alta frecuencia (pero no lo suficiente como para permitir una única absorción capaz de excitar un electrón) la ionización es no lineal e incluye varios fotones por electrón de manera tal que el número de fotones por su energía sea mayor que la energía interbanda. La transición entre regimenes está dada por el parámetro adiabático de Keldysh γ

$$\gamma = \frac{\omega}{e} \left[\frac{mcn\epsilon_0 E_g}{I} \right]^{1/2} \quad \text{IV.2.1.2.1}$$

Aquí ω es la frecuencia del láser, I es la intensidad en el foco, m y e son la masa reducida y la carga del electrón respectivamente, c es la velocidad de la luz, n es el índice de refracción del material, E_g es el salto energético de la banda prohibida ϵ_0 es la permitividad del espacio libre.

IV.2.3.-Ruptura dieléctrica (breakdown).

Debido a la naturaleza no lineal de la interacción de pulsos láser de femtosegundo con materiales transparentes, para iniciar la ablación de la superficie o modificaciones estructurales en el volumen es necesaria la absorción simultánea de varios fotones. La absorción multifotónica produce inicialmente electrones libres que se aceleran aún más debido al campo eléctrico correspondiente al láser de femtosegundo. Estos electrones inducen el fenómeno de ionización por avalancha y a su vez la ruptura o breakdown óptico generando un microplasma. La expansión posterior del microplasma resulta en la fabricación de una pequeña estructura en la superficie del blanco. El diámetro del orificio perforado usando láser de femtosegundos, no sólo depende de la distribución de energía en la zona de interacción láser-materia, sino también del [89] *umbral de ablación*. También hay una dependencia con el gap de la banda prohibida de energías del material. Para superar un gap más amplio se necesitan más fotones. Esto se traduce en una localización más fuerte del proceso de ionización a la región del pico de intensidad del pulso de láser.

Un menor volumen de absorción produce un orificio de diámetro reducido. Esto ofrece nuevas posibilidades para la fabricación de estructuras limitadas por debajo de la difracción. El tamaño de la estructura mínima (para una razón de flujo de energía constante F/F_0 [91]) que pueden ser producidos por pulsos de láser de femtosegundos en materiales con una banda de energía es determinada por la ecuación [93]

$$d = \frac{k\lambda}{\sqrt{qNA}} \quad \text{IV.2.3.1}$$

dónde λ es la radiación de longitud de onda, q es el número de fotones necesarios para superar el gap de la banda prohibida de energía, NA es la apertura numérica de la óptica de enfoque, y k es la constante de proporcionalidad ($k < 1$) dependiente del material. La Fig. **IV.2.3.1** muestra esquemáticamente el *perfil de eficacia* del haz y el diámetro del agujero de ablación para distintos anchos de pulso

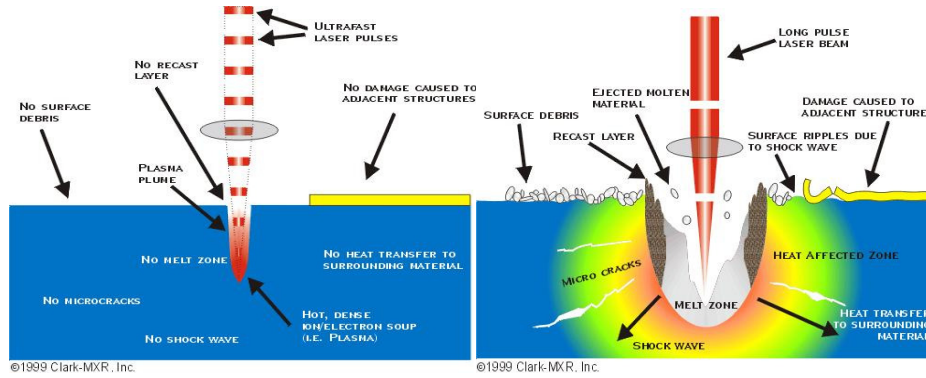


Fig. IV.2.3 Esquema de los efectos de ablación para distintos anchos de pulsos.

La ruptura dieléctrica o breakdown es mucho más eficiente en un medio líquido relativamente denso, ya que este puede absorber una cantidad significativa de energía de la radiación y tiene una transferencia de energía eficiente desde el plasma inducido por láser al líquido circundante. Además esta acompañada por la formación de burbujas de cavitación. El fenómeno de breakdown (ruptura dieléctrica) en líquidos fue investigado en muchos trabajos. Vogel y *otros* [63][64] estudiaron la eficacia de conversión de la radiación de energía en una burbuja de cavitación durante procesos de radiación enfocada en diversas longitudes de onda en agua (sin un blanco). La cavitación ocurre porque las partículas son eyectadas a gran velocidad y el gas que las rodea disminuye su presión originando burbujas (cambia del estado líquido al gaseoso). Según [63][64], la eficacia de conversión es mucho más alta para pulsos láser de nanosegundos comparada con láseres de femtosegundos. De hecho, la disminución de la longitud del pulso a partir de 76 ns a 100 fs conduce a una disminución de la eficacia de 22-25 a 1-2%.

Tsuji y *otros*. [78] estudiaron más adelante la dinámica de la *formación del plasma en líquido* durante la ablación con láser de nanosegundo de un blanco. Se pueden distinguir claramente dos fenómenos. El primero es la formación de un chorro de plasma en los primeros momentos después de la acción del láser (antes de 50 μ s). Este chorro fue atribuido a la radiación relacionada con la ablación del material. El segundo es la formación de la burbuja de cavitación, que crece hasta 150-250 μ s y entonces colapsa. El colapso de la burbuja proyecta una cantidad significativa de energía mecánica y puede convertirse en una fuente adicional de energía aplicada a la ablación del material. Parte de la radiación entrante es absorbida por las nanopartículas producidas, que están en solución. Si la longitud de onda de la radiación de bombeo está cerca de alguna de las bandas de absorción de las nanopartículas, la energía de radiación puede ser eficientemente

absorbida, produciendo diversos efectos tales como una *ablación secundaria* del material[69], *fragmentación* de partículas coloidales[65][70][71], e incluso la formación de compuestos químicos complejos [72][74].

IV.2.4.-Generación de súper continuo.

La aparición de efectos de autoenfoque y generación de súper continuo además del fenómeno de filamentación pueden ocurrir durante la propagación de un pulso láser ultracorto en un medio óptico. La filamentación aparece principalmente como resultado de un equilibrio entre efectos de *autoenfoque* del pulso láser y el efecto de *desenfoque* del plasma generado en la región de intensidades altas autoenfocadas [75]. Este plasma básicamente se forma como consecuencia de la ionización multifotónica o túnel. Liu y otros [76] demostraron las condiciones para el predominio relativo de los regímenes ópticos de breakdown y filamentación durante la radiación de pulsos de femtosegundos enfocados en agua.

Sin embargo, a pesar de la presencia de efectos de filamentación, mencionada en muchos estudios, estos apenas pueden influenciar el proceso de *ablación*. De hecho, estos fenómenos deberían producir diversos perfiles de cráteres formados entre pulsos debido al enfoque ocasional de la luz en diversos puntos, mientras que muchos grupos reportaron los mismos cráteres producidos por la ablación de láser de femtosegundos [77].

A pesar de la presencia de estos efectos, *la ablación del láser en líquidos conduce a una producción eficiente de nanopartículas*, que se proyectan al líquido formando una suspensión coloidal. Tal proceso es acompañado generalmente por una visible coloración del líquido. Sin embargo, cuando la ablación se realiza en agua pura o cualquier otra solución en ausencia de componentes químicamente activos, el tamaño de las nanopartículas producidas es relativamente grande, ya que los procesos de coalescencia y de agregación de átomos calientes separados por ablación no pueden ser evitados fácilmente.

En los casos de ablación producida por *pulsos de nanosegundos* pueden considerarse varios parámetros de control. La longitud de onda [73][74] y la anchura temporal del pulso [78] permiten un grado de control en partículas de 10 a 300 nm. En grado más moderado la variación de la fluencia del láser determina un cambio en el tamaño de las partículas. En todas estas variantes se observa una fuerte dispersión respecto de la media.

IV.2.5.1 Distribución típica de partículas producidas por pulsos ultracortos.

Un resultado mucho más significativo relativo al control del tamaño y la dispersión de tamaño de nanopartículas, se obtiene usando la radiación *láser de pulsos ultracortos*. Ablacionando un blanco de oro utilizando radiación láser con pulsos de femtosegundos (120 fs, 800 nanómetros) en agua deionizada pura, Kabashin y Meunier [79] demostraron la posibilidad de controlar eficientemente el tamaño de las nanopartículas cambiando parámetros de la *fluencia* de la radiación. En particular, el tamaño medio de la partícula disminuye a partir de 120 a 4 nanómetros cuando la fluencia F disminuyó de 1000 a 60 J/cm², como muestra la figura IV.2.5.1. (en los experimentos presentados en esta tesis las fluencias son aun más bajas pero corresponden a fragmentación). Además, se pueden apreciar dos poblaciones de nanopartículas. La primera población tiene un tamaño medio pequeño y una dispersión de tamaño estrecha, para fluencias relativamente bajas (figura IV.2.5.1 c), mientras que la segunda tiene un tamaño medio grande y una gran dispersión, se produce para fluencias altas (figura. IV.2.5.1 a). Las fluencias intermedias se caracterizan por la presencia de ambas poblaciones, según se indica en la Fig.IV.2.5.1 b).

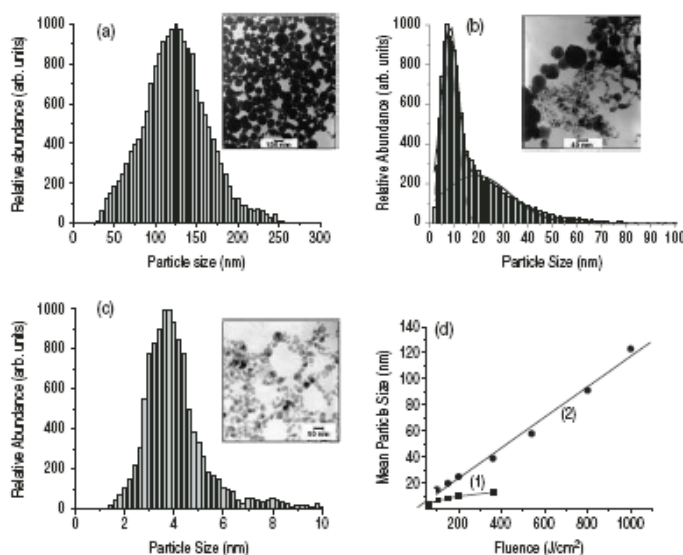


Fig. IV.2.5.1: Imágenes TEM y distribuciones de tamaño correspondientes a oro. Las nanopartículas se prepararon por ablación con pulsos de femtosegundos en agua a varias fluencias; (a) 1000 J/cm², (b) 160 J/cm², (c) 60 J/cm², y (d) tamaño medio para poblaciones con dispersiones estrechas (1) y amplias (2) en función de la fluencia del láser. Los datos fueron tomados de [79].

Se observaron poblaciones similares cuando la intensidad de radiación aplicada a la superficie en estudio fue cambiada a través de una variación en su posición con respecto al punto focal [80].

IV.2.5.2 Análisis espectroscópico de los mecanismos de ablación y fragmentación.

Se advierten las contribuciones *de dos mecanismos distintos de crecimiento de las nanopartículas* según sea la dispersión. Cuando esta es menor, el blanco *no presenta efectos de fusión* mientras que para *altas fluencias* si. Como mecanismo posible de ablación se ha propuesto un efecto de calentamiento térmico que erosiona el material debido al *colapso de una burbuja de cavitación inducida por plasma* [64].

IV.2.5.2 Análisis espectroscópico de los mecanismos de ablación y fragmentación.

Durante el proceso de fabricación de Nps por ablación láser de femtosegundo, de un blanco sólido en fragmentación líquida, ocurre una emisión simultánea de Nps. Particularmente, Kabashin y otros. [79][81] produjeron Nps coloidales en agua por ablación láser de femtosegundos, proponiendo que el proceso de fragmentación se podría originar por absorción lineal de fotones pertenecientes a la banda IR de excitación o por la banda de SC (fundamentalmente visible) generada por los pulsos IR en la suspensión.

Queda así, sin definirse el mecanismo principal que contribuye a la fragmentación de nanopartículas de oro en solución acuosa. Con este fin, hemos explorado las características de la fragmentación utilizando regímenes IR altos y bajos de fluencia. Las fluencias se consideran altas cuando están sobre el umbral de generación de SC $1e13 \text{ W/cm}^2$ en el medio donde ocurre la interacción. La generación de SC está relacionada con diversos procesos no lineales [79][81][83]. Además, a efectos de separar contribuciones posibles en el proceso de fragmentación, en un segundo paso fueron iluminadas algunas muestras conteniendo Nps. producto de la fabricación, con radiación de SC generada externamente en un cristal del zafiro.

Para cuantificar el tamaño de las Nps obtenidas, hemos realizado experimentos ópticos de espectroscopía de extinción. En este sentido, es bien sabido que la extinción óptica es un método conveniente para caracterizar Nps de oro y también para obtener una distribución de tamaño de Nps de oro fabricadas por ablación con pulsos ultra-cortos láser agua deionizada [83][84]. El uso de otras técnicas complementarias, tales como microscopía electrónica de transmisión (TEM) y dispersión (scattering) de rayos X para ángulos pequeños (SAXS) realizadas en muestras de Nps de oro fragmentadas, permitió obtener en forma alternativa, distribuciones de tamaño usando métodos no-espectroscópicos.

IV.2.6.- Muestras tratadas con SC. generado por medio de un cristal de zafiro.

Para realizar el proceso de fragmentación, fue utilizado SC generado por medio de un cristal de zafiro irradiado con pulsos IR con duración de femtosegundos. La radiación del SC fue enfocada en la solución de Nps para analizar el efecto sobre la distribución de tamaño de las Nps. después de la interacción. La disposición experimental para generar SC está indicada en la Figura IV.2.6.1 (a), donde el cristal del zafiro se inserta después del obturador (rectángulo punteado). Continuando se muestra una representación pictórica de los procesos de dos etapas en fragmentación (Figura IV.2.6.1 (b)).

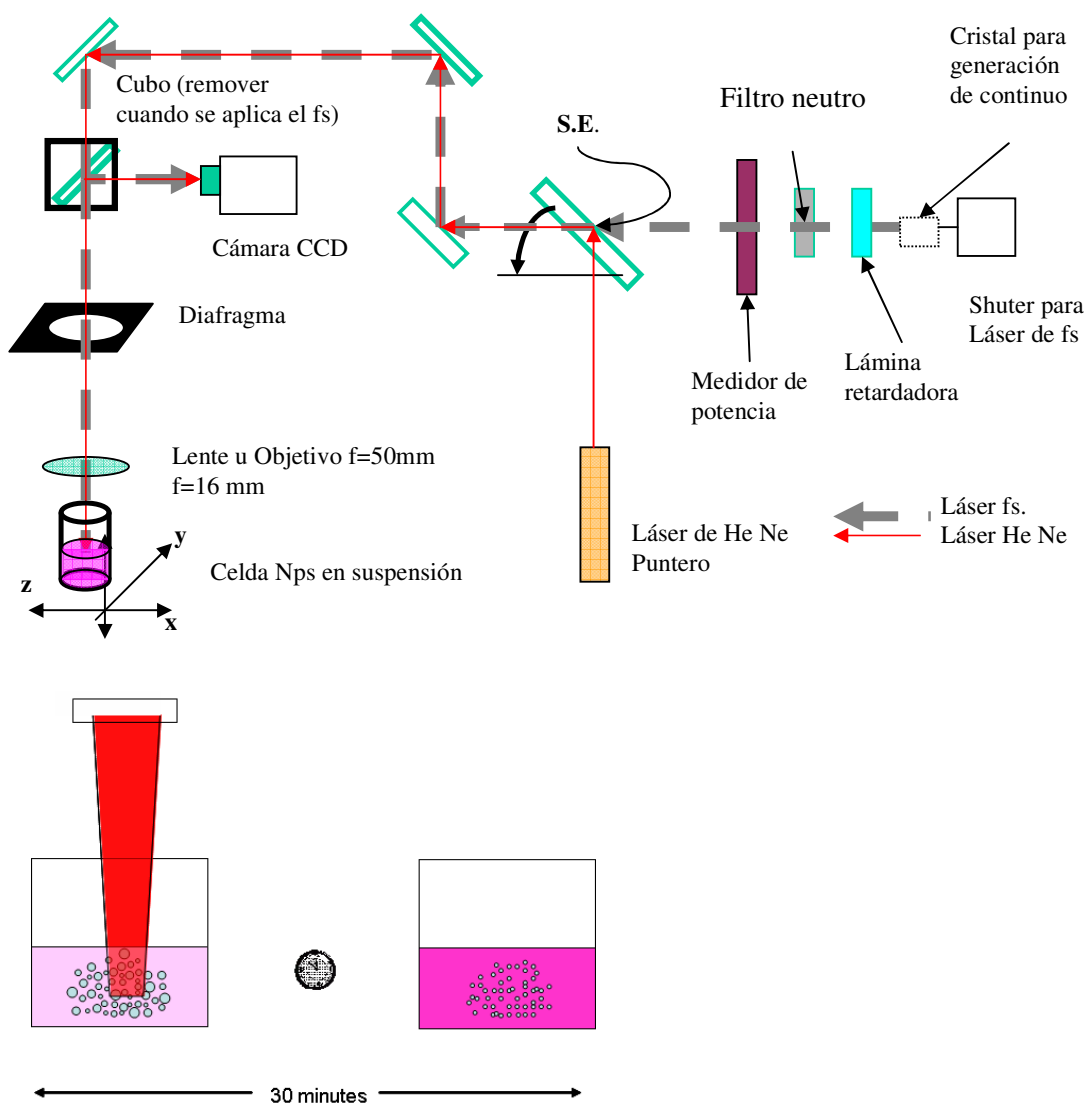


Figura IV.2.6.1 (a) Set-up utilizado para fabricar nanopartículas de oro y realizar la postirradiación con láser de femtosegundos IR y súper continuo generado usando un cristal de zafiro. (b) representación esquemática del procedimiento de fragmentación.

El procedimiento experimental para obtener las soluciones iniciales y las postirradiadas utiliza el banco de maquinado. Para producir la solución inicial de Nps, la muestra fue desplazada solidaria a una plataforma a lo largo de líneas rectas con velocidades de $50 \mu\text{m/s}$ describiendo diferentes pistas de ablación en toda la superficie de la muestra evitando reescribir una misma línea. Por este motivo la geometría de estas pistas corresponde a meandros, los mismos se indican en la figura **IV.2.6.2**. Durante el proceso, el agua se tiñe con un color rojizo típico, que se atribuye a la presencia de un número importante de Nps en la solución (véase la figura **IV.2.1.6.2**).



Fig IV.2.6.2 En las muestras se puede apreciar el enrojecimiento para diferentes fluencias. .

Por otra parte, las fluencias usadas en nuestro experimento para la generación de Nps. fueron fijadas para evitar el régimen fuerte de ablación (300 J/cm^2) que podría dar lugar a esquirlas nanoparticuladas indeseables [80]. Para estudiar el proceso de fragmentación de Nps de oro, se expuso la solución inicial a radiación láser IR de femtosegundos a diversas fluencias, para valores a partir de 1 a 300 J/cm^2 .

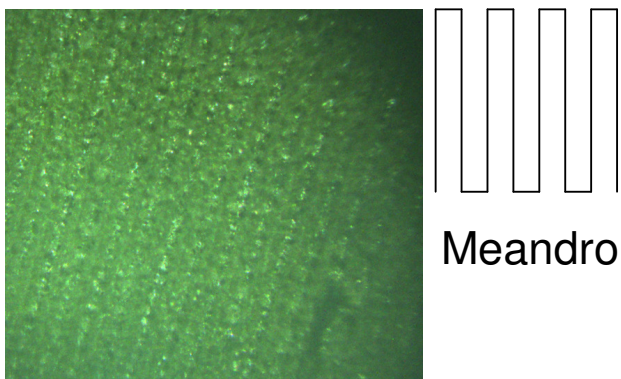


Fig IV.2.6.3 Microscopía de un meandro típico descrito en la muestra. La distancia entre los surcos era $50 \mu\text{m}$. La superficie total micromaquinada fue 1mm^2 . En el lado derecho geometría del meandro. El tiempo de micromaquinado fue 20 minutos aproximadamente.

IV.2.6.- Muestras tratadas con SC. generado por medio de un cristal de zafiro.

Para proceder a la fragmentación de las muestras iniciales se utilizó radiación proveniente de un cristal de zafiro irradiado con pulsos láser de femtosegundos. La radiación súper-continua fue enfocada sobre una solución de Nps para analizar sus efectos sobre el tamaño y distribución de tamaño de las mismas después de la interacción con la luz. La disposición experimental utilizada para la generación de súper-continuo fue detallada en la figura IV.2.6.1. En este caso la pieza de cristal de zafiro debe ser incluida. La radiación obtenida muestra componentes espectrales notables en la región visible como puede apreciarse en la figura IV.2.6.3

Para comparar efectos se ha generado un espectro en súper continuo en condiciones similares a las de la referencia [82] con fluencias menores que 1 J/cm^2 .

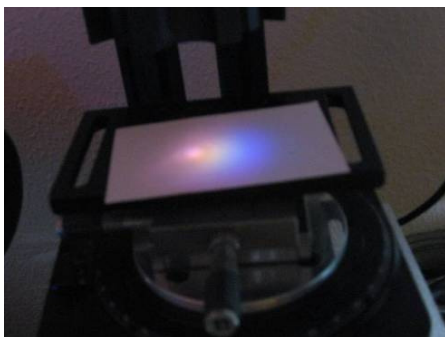


Fig IV.2.6.3 Aspecto de la radiación (sin enfocar) generada con un cristal de zafiro cuando es irradiado por un láser de femtosegundo con energía de $800\mu\text{J}$. la intensidad máxima del láser está en la región IR en 800nm .

La extinción óptica (OE) fue registrada por medio de un espectrofotómetro de la firma Shimadzu. Del análisis de resonancia del plasmón, y del FWHM podemos saber el tamaño y la distribución de tamaño del Nps presentes en la suspensión.

Para explorar el tamaño y la morfología de la solución coloidal de oro se utilizaron medidas de *dispersión de rayos X para ángulos pequeños* (SAXS) y *microscopía electrónica de la transmisión* (TEM) realizada por medio del sistema EM 900 Zeiss . Estos experimentos se deben considerar complementarios con respecto a las medidas de extinción óptica. Estas técnicas permitieron comprobar el tamaño típico de Nps. de oro. En todo caso la fluencia puede ser calculada como [82].

$$\mathcal{F} = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{A}} = \frac{\mathcal{E}}{\pi \left(\frac{d_w}{2} \right)^2} = \frac{\mathcal{E}}{\frac{\pi}{4} \left(\frac{2.44 f \lambda}{d} \right)^2} \quad \text{IV.2.6.1}$$

Donde

$\mathcal{F}$: Fluencia en J/cm²

$\mathcal{E}$ energía en J

$\mathcal{A}$: Área de irradiación cm²

d_w : cintura del haz

f : lente focal .mm.

λ longitud de onda cm

d diámetro del spot cubriendo la lente mm

Es interesante la comparación entre un espectro de SC generado en agua, obtenido en condiciones similares a las usadas en la experiencia y el espectro correspondiente al SC generado con el cristal de zafiro. El tamaño de las Nps de oro fue caracterizado mediante medidas ópticas de extinción de la solución por medio de un espectrofotómetro de la firma Shimadzu. La longitud de onda correspondiente a la resonancia del plasmón, el ancho del espectro a media altura o FWHM y el contraste (diferencia entre la amplitud de la absorción en el pico resonante y la amplitud en el valle ubicado a la izquierda del pico) son parámetros útiles con los cuales podemos estimar la distribución de tamaño de las Nps presentes en la solución.

La técnica (SAXS) fue utilizada para determinar el tamaño típico de Nps de oro generado en nuestros experimentos. Además, para explorar la morfología de las partículas de oro en solución coloidal, se empleó microscopia electrónica de transmisión (TEM) por medio de un sistema Zeiss EM 900.

IV.3.- Resultados

IV.3.1. Generación y fragmentación por radiación IR.

La Figura **IV.3.1.1** muestra el espectro de extinción correspondiente a la solución inicial fabricada aplicando una fluencia de 300 J/cm², en agua deionizada. De acuerdo con [83] el ajuste puede realizarse utilizando el contraste entre la posición del plasmón y el valle que presenta el espectro de extinción. La resonancia del plasmón presenta un pico alrededor de 531 nm. con un FWHM de 35 nm. La longitud de onda del plasmón en la figura **IV.3.1.1 2** (a) sugiere la presencia de partículas cuyos radios son mayores que 10 nm.[83]. El inserto muestra un histograma basado en fotografías TEM correspondientes a las misma muestra de nanopartículas. La inspección del TEM, permite reconocer dos regimenes de ablación: fuerte y suave, desarrolladas en la fabricación de nanopartículas de oro en agua ya descrito por Kabashin et al.en [84].

Puede observarse una contribución grande de partículas entre 8 y 10 nm y una contribución menor de partículas hasta 50 nanómetros. De las medidas SAXS (figura IV.3.1.1 (b)) resulta evidente la presencia de dos contribuciones: una perteneciente al estrecho intervalo ubicado entre 5 y 7 nanómetros y otra más amplia a partir de 12 a 40 nanómetros (figura IV.3.1.2 (b)). En este gráfico, el eje vertical corresponde al volumen total de partículas. Para comparar con TEM y la medida de extinción óptica, este eje debe representar el número de partículas, así que se debe introducir una corrección dividiendo los valores de este eje por el volumen de cada tamaño de partícula. Con esta transformación, se han realizado los tamaños más pequeños, sin embargo, para describir el resultado obtenido utilizando espectroscopia de extinción óptica [84] debe existir una pequeña contribución de radios grandes.

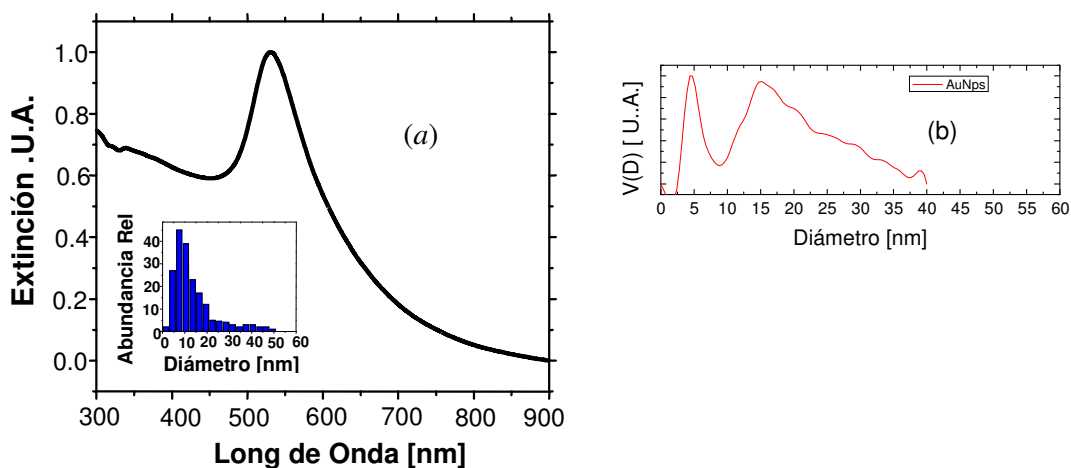


Fig. IV.3.1.1 (a) Espectro de absorción correspondiente a la solución inicial de Nps de oro fabricada con 300 J/cm^2 de agua desionizada. En los insertos muestra el histograma TEM de imágenes que corresponden a la muestra generada. (b) mediciones aplicando la técnica SAXS correspondiente a la solución inicial de Nps oro.

Para fragmentar las Nps, irradiamos las soluciones resultantes con la longitud de onda fundamental con varias fluencias del láser. La figura IV.3.1.2 muestra los espectros normalizados de extinción que corresponden a Nps de oro obtenidas después de irradiar la solución con fluencias cada vez menores: 416 J/cm^2 (b) 342 J/cm^2 (c), 291 J/cm^2 (d), 256 J/cm^2 (e) y 0.8 J/cm^2 (f). También se incluye para comparación, el espectro de extinción óptica que corresponde a la solución inicial de Nps de oro.

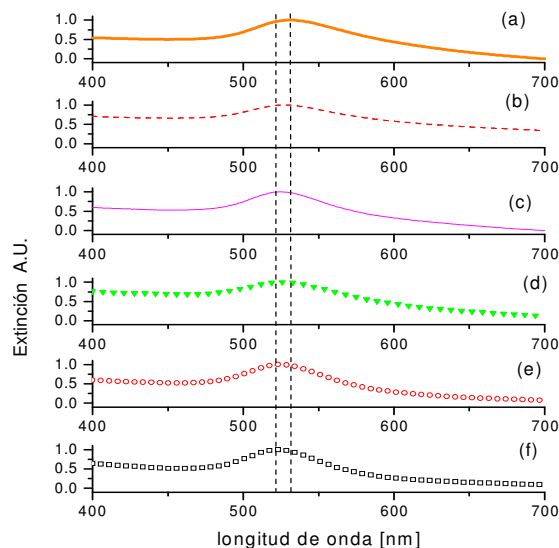


Fig. IV.3.1.2 Espectros normalizados de extinción que corresponden a Nps oro obtenidas con fluencias de: 416 (b), 342 (c), 291 (d), 256 (e) y 0.8 (f), J/cm^2 . También se incluye a efectos de comparar, el espectro de extinción de la solución inicial (a).

Como puede verse, los espectros correspondientes a Nps fragmentadas muestran un corrimiento hacia el azul de pocos nanómetros, que pueden observarse por el cambio en la posición del pico a desde 531 a 521 nanómetros (marcados por las líneas discontinuas verticales). El cambio más grande hacia el azul (10 nm) fue observado para Nps fragmentadas usando la fluencia más baja (f). No obstante para las otras fluencias (b), (c), (d), el corrimiento hacia el azul también es importante, la resonancia del plasmón cambia cerca de 5 a 6 nanómetros. Para fluencias más bajas o intermedias el corrimiento al azul es más pequeño, consiguiendo un valor de 2-3 nm. Bajo un régimen de alta fluencia (sobre el umbral de breakdown y la absorción multifotónica en agua), parte de la energía total proporcionada por la fuente es perdida por reflexión o absorción en el plasma,[85] así que las fluencias disponibles para el proceso de fragmentación son aún más bajas.

Según fue discutido por Kabashin y otros, los fenómenos principales responsables de la fragmentación usando fluencias bajas (menores que $1 \text{ J}/\text{cm}^2$) se han atribuido a la absorción lineal de la radiación de láser de 800 nanómetros y del SC que es producido por la radiación IR dentro del agua. En este sentido, para aclarar cual de las radiaciones es responsable de la fragmentación, hemos realizado experimentos de fragmentación de la solución inicial de Nps de oro usando por separado la radiación que proviene del súper continuo y del láser IR.

IV.3.2.- Fragmentación utilizando radiación de supercontinuo (SC).

La radiación SC fue generada por medio de radiación infrarroja proveniente de un láser de pulsos ultra-cortos a través de una pieza de cristal del zafiro (véase figura IV.4.3.1). Los parámetros característicos del sistema para cada experimento se resumen en la tabla IV.3.2.1. Los parámetros usados para la generación de la solución inicial de Nps de oro pueden observarse en la primera fila en la tabla (sombreada). Los casos de dos etapas se muestran en las filas 2 (SC generado con zafiro, sin filtro), 3 (SC con filtro) y 4 (SC generado en agua + fluencias más bajas en IR). En los casos anteriores los valores de la intensidad están debajo del umbral ($1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$) [82] para el breakdown óptico, mientras que para el primer caso el valor es mayor. Por otra parte, el umbral de absorción multifotónico ($2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$) [81][82] se alcanza para el segundo caso (fila 3).

F [J/cm ²]	Energía [W]	Intensidad [W/cm ²]	Pico del Plasmón [nanómetros]	Condición experimental
256.6	2.5E9	2.13 E15	531	Muestra inicial
3.4	3.3E7	2.86 E13	526	SC sin el filtro IR
0.017	1.6E5	1.42 E11	524	SC con el filtro IR
0.855	8.3E6	7.12 E12	521	SC en agua + fluencia baja en IR

Tabla IV.3.2.1: Condiciones experimentales para fragmentación de una solución Nps de oro irradiada con SC generado por medio de radiación infrarroja ultra-corta a través de una pieza de cristal de zafiro (filas 2 y 3) y de agua (fila 4). También se incluyen en la primera fila los parámetros usados para generación de Nps de oro (solución inicial).

IV.3.3.- Efectos en la fragmentación producidos por SC generado en agua y en un cristal de zafiro.

La figura IV.3.3.1 muestra los espectros de SC generado por pulsos ultracortos en la banda IR tanto en agua como en zafiro, tomados con un espectrofotómetro. Puede apreciarse que la distribución de intensidades de SC generada en el cristal es mayor que la obtenida cuando se irradia agua, esta diferencia es mayor en un orden de magnitud. Sin embargo, el ancho de banda de la distribución de intensidades para el agua cuando se genera SC, es mayor y además presenta un *máximo en el azul*. Este ensanchamiento extra

IV.3.3.- Efectos en la fragmentación producidos por SC generado en agua y en un cristal de zafiro.

en la banda del súper continuo depende del ancho de la banda prohibida y de la intensidad del láser [82]. En general el espectro exhibe una parte que se percibe como luz blanca y representa una fracción pequeña de la energía del pulso. En el caso del agua a $P=1.1 P_{th}$ solo el 0,6 de la energía está en la región $\lambda < 650\text{nm}$. P_{th} corresponde a la potencia umbral en agua para generar luz blanca y tiene un valor de $5 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [85]. En nuestro caso la intensidad utilizada para generar SC fue 0.2 GW/cm^2 para el caso que incluye un cristal de zafiro y 7000 GW/cm^2 para el agua. Como consecuencia el SC generado en agua muestra un gran ensanchamiento en la región correspondiente a la región visible.

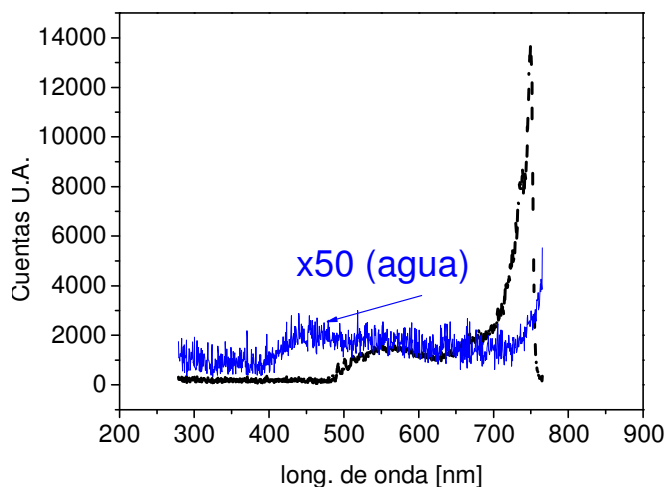


Fig. IV.3.3.1.: Espectro de luz blanca generado por pulsos láser de femtosegundos en agua (línea sólida) contra la generada en un cristal de titanio zafiro filtrada a partir de 750 nm (línea punteada).

Los experimentos de fragmentación fueron ejecutados enfocando el SC dentro de la solución coloidal de Nps obtenida previamente. Para separar las posibles contribuciones de la banda IR de la radiación incidente se utilizó un filtro pasa bajos cuya frecuencia de corte corresponde a unos 750 nm. Las Figuras IV.3.3.2 (a), (b) y (c) muestran el espectro de extinción óptica correspondientes a Nps de oro fragmentadas utilizando el cristal (curvas correspondientes a la postfragmentación). También, incluido en cada figura, se muestra el espectro de extinción óptica correspondiente a la solución inicial de Nps (marcado como muestra inicial, indicado por círculos vacíos). La línea punteada representa el espectro del SC cuando se utiliza el filtro IR para eliminar la radiación en la longitud de onda fundamental del láser (figura IV.3.3.2 (a)) mientras que en la figura IV.3.3.2 (b) se indica el resultado sin el filtro IR. En esos dos casos los espectros de extinción óptica correspondiente a Nps fragmentadas con luz blanca tienen poca diferencia, con picos entre 524nm y 526nm respectivamente. La figura IV.3.3.2(c),

IV.3.3.- Efectos en la fragmentación producidos por SC generado en agua y en un cristal de zafiro.

muestra el espectro de extinción correspondiente a partículas fragmentadas irradiando con IR a bajas fluencias (1 J/cm^2), incluyendo el SC generado en agua, que tiene un máximo centrado en 521 nm. Esto sugiere que la solución contiene las partículas de tamaño menor. Para chequear la distribución de las partículas predominantes se han realizado ajustes por medio de cálculos basados en la teoría de Mie.

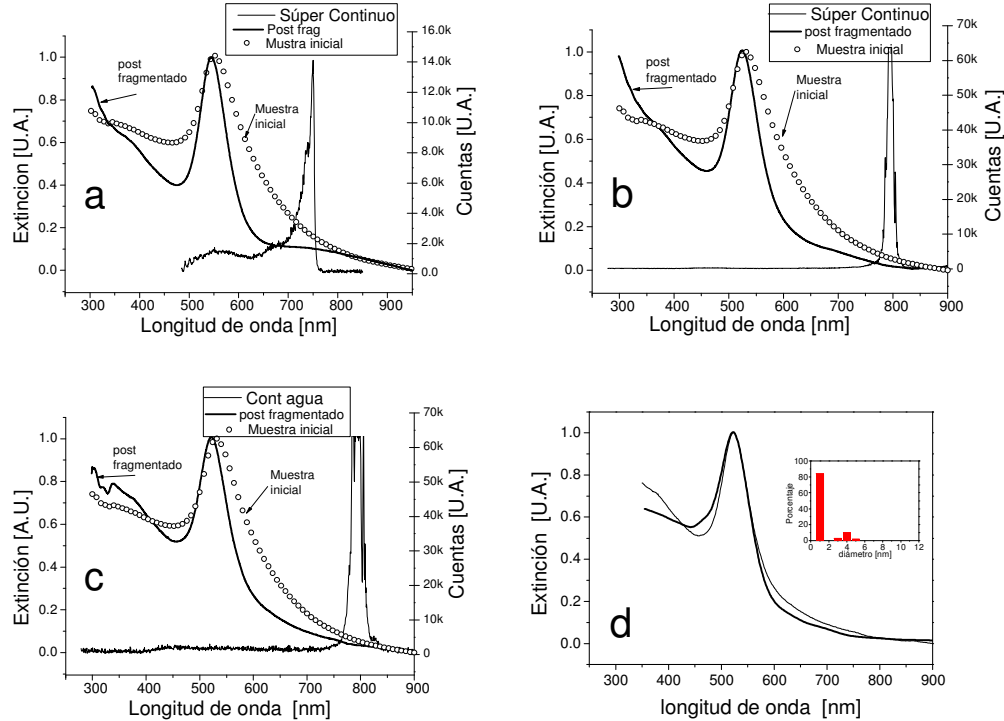


Fig. IV.3.3.2: Extinción óptica correspondiente a Nps fragmentadas **con** SC sin filtro IR (a) presenta un pico en 526 nm. y con filtro IR (b), el pico está en 524 nm; (c) partículas IR fragmentadas a bajas fluencias (SC generado en agua + pulsos IR), máxima extinción centrada en 521 nm; (d) mostrando un ajuste (línea punteada) de la curva mostrada en c) por medio de un set de funciones base obtenidas para varios tamaños de Nps de oro.

El inserto muestra un histograma que corresponde a la distribución de tamaño de Nps. utilizada para ajustar el espectro de extinción, técnica que fue descrita en la referencia [82]. Este último ajuste fue hecho considerando la función dieléctrica (ecuación IV.3.3.1) está compuesto por dos términos y corresponden a una agregación masiva o bulk. El primer término del segundo miembro considera la componente de electrones libres, el segundo los electrones ligados. Dado que aparecen partículas de tamaño menor que 10 nm durante el proceso de fragmentación, debe tenerse en cuenta la dependencia de la función dieléctrica de la partícula con el tamaño de partícula. Para esto, la función de dieléctrica fue corregida ya que cambia el factor de amortiguamiento esto puede

IV.3.3.- Efectos en la fragmentación producidos por SC generado en agua y en un cristal de zafiro.

entenderse considerando la disminución en la trayectoria libre media y el consecuente el aumento en las colisiones. Las expresiones para el cálculo son

$$\varepsilon_{bulk}(\omega) = \varepsilon_{free-electrons}(\omega) + \varepsilon_{bounded-electrons}(\omega). \quad \text{IV.3.3.1}$$

En esta expresión los valores de ε son complejos.[86]

La función dieléctrica para los electrones libres es

$$\varepsilon_{free-electrons}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_{free}\omega}. \quad \text{IV.3.3.2..}$$

$$\text{Aquí } \omega_p = \frac{N/V}{m\varepsilon_0} e^2 \quad \text{IV.3.3.3..}$$

es la frecuencia del plasma, es N la cantidad de electrones libres en el volumen V, m es la masa efectiva de un electrón, e y ε_0 son la carga del electrón y la constante dieléctrica en vacío respectivamente. γ_{free} es el factor de amortiguamiento en el modelo de Drude. Para partículas de menos de 10 nm el valor de γ_{free} debe ser corregido como [44] [51]

$$\gamma_{free}(R) = \gamma_{bulk} + C(v_F/R). \quad \text{IV.3.3.4..}$$

aquí, v_F es la velocidad del electrón en la superficie de Fermi y C la constante de scattering. En este caso los valores corregidos se indican por ε' . Para la determinación de la extinción (dada por Qextinción) aplicamos [86]

$$Q_{ext}(\lambda, R) = \frac{R^3 * n_0^3 * \frac{\varepsilon'_{2bulk}}{\lambda}}{(\varepsilon'_{1bulk} + 2.n_0^2)^2 + (\varepsilon'_{2bulk})^2} \quad \text{IV.3.3.5..}$$

Donde R es el radio de la partícula, n_0 es el índice de refracción del medio (agua) λ la longitud de onda a la frecuencia ω

IV.3.4.- Respuesta espectral eficaz de las muestras de NPs del oro irradiadas con el SC. Introducción del “espectro producto”.

Para estimar el efecto de la radiación usada para la fragmentación, es interesante analizar la función resultante generada por el producto entre la sección eficaz que corresponde a la extinción de la solución inicial del oro de Nps (designado como “antes” en la Figura IV.3.4.2) y el espectro del SC (generado en el cristal del zafiro o en agua). El resultado de estos “espectros producto” nos permite “pesar” el efecto de la radiación del

IV.3.3.- Efectos en la fragmentación producidos por SC generado en agua y en un cristal de zafiro.

súper continuo para los diversos rangos de longitudes de onda en el proceso de fragmentación

IV.3.4.1.- SC aplicado a la muestra sin filtro.

La figura IV.3.4.1.1 muestra el espectro producto para el intervalo de SC generado en el cristal de zafiro sin el filtro IR.

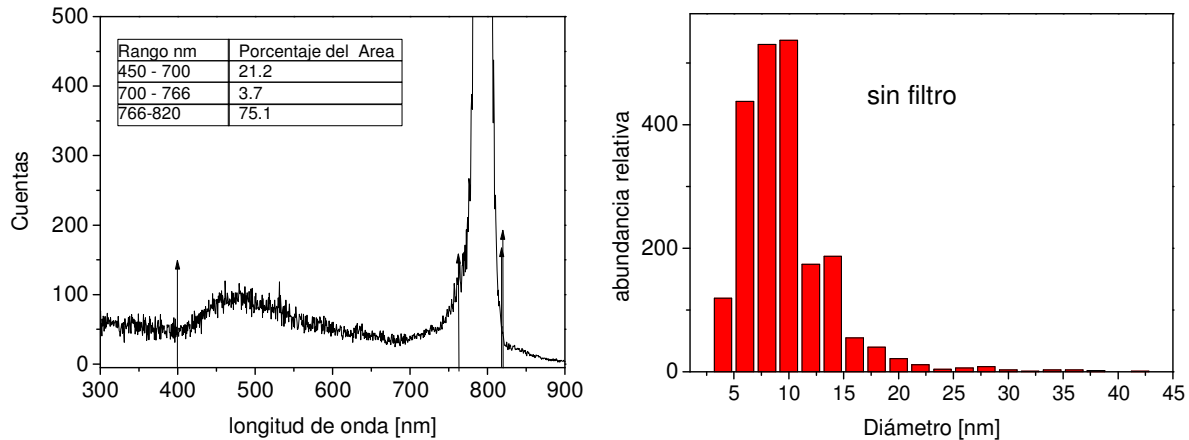


Fig. IV.3.4.1.1: (a) Se muestra el espectro producto y los porcentajes respectivos de las áreas de las regiones separadas por flechas, (b) histograma de TEM que representa el tamaño de las partículas obtenidas después del tratamiento con láser de femtosegundos. Los porcentajes se refieren al área total entre 300 y 900 nanómetros.

Por inspección de los espectros resultantes reconocemos tres regiones del interés, delimitadas en la figura por flechas: la primera a partir de 400 a 700 nm que incluye la resonancia del plasmón del oro, la segunda a partir de 700 a 760 nanómetros en los cuales se incluye la cola de la radiación de láser sin filtrar, y la tercera región a partir del 760 a 820 nm. que corresponden al pico de la radiación fundamental del láser en 800nm.

La primer región, coincide con la longitud de onda resonante para el plasmón de Nps de oro, donde la absorción lineal es fuerte. En esta región, la energía total está cerca de $1\mu\text{J}$, correspondiendo a $7.12 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ de intensidad, que es más grande que el umbral para la absorción multifotónica ($2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$)[81]. Consecuentemente, si consideramos el área debajo de la curva proporcional a la absorción neta, hay una absorción lineal no resonante representada por el 75.1% entre 700 a 820 nanómetros contra el 21.3% que pertenece a la banda resonante del plasmón (véase la tabla del inserto). El histograma de TEM mostrado en la Figura IV.3.4.1.1(b) representa la distribución de tamaño obtenida después del tratamiento. Comparando esta distribución con ésta que corresponde a la

IV.3.4.- Respuesta espectral eficaz de las muestras de NPs del oro irradiadas con el SC. Introducción del “espectro producto”.

muestra original, podemos observar que el histograma llega a ser casi monomodal. De acuerdo con Kabashin y otros autores, la longitud de onda es importante para determinar el tamaño de partículas cuando la radiación incide en la superficie del material en bulk [83][88]. En cambio, cuando la radiación incide en las partículas separadas por ablación en la solución (fragmentadas), no está claro si la longitud de onda tiene mayor o menor eficacia para reducir aun más el tamaño de las Nps. Después de estas sugerencias, podríamos atribuir una cantidad más o menos proporcional de las partículas fragmentadas para cada banda obtenida del *espectro producto*. Se presentarán otros experimentos, para obtener una conclusión.

IV.3.4.2- SC aplicado a la muestra con filtro.

La figura IV.3.4.1.1 (a) muestra el *espectro producto* entre el espectro óptico de extinción que corresponde a la solución inicial de Nps. de oro y el SC generado en zafiro pero con un filtro pasa bajos (Thorlab FES0750) cuya frecuencia de corte es de 750 nm. En esta banda de longitudes de onda, la transmitancia es del 80%, así que la energía es el 20% más baja que en el caso anterior para el rango entre 450 y 700 nm. La Figura IV.3.4.1.1 (b) muestra una distribución de tamaño para la muestra después de la irradiación obtenida por TEM. La relación entre el área total y la ubicada en el rango de 400 a 700 nanómetros es 72.6%, mientras que para el rango adyacente (700 a 760 nanómetros) representa menos de 20% (véase la tabla del inserto). Comparando con el caso sin el filtro, la energía disponible más alta es del 75%, no obstante de los histogramas la abundancia relativa es similar al primer caso, así que exceso de la energía en la banda 700 a 820 nanómetros no tiene una eficiencia notable en el proceso de fragmentación. Si se considera la microscopia TEM, el radio del centro se encuentra alrededor 8 nanómetros, aunque hay una abundancia relativa importante para 10 nm.

IV.3.4.3 -Aplicación de fluencias IR bajas en agua en el régimen de femtosegundos.

La figura IV.3.4.3.1 (a) muestra *espectros correspondientes al producto* entre el espectro del SC y la sección eficaz de extinción para la solución inicial obtenida por irradiación con láser de femtosegundos sobre una muestra de Nps a de oro en solución.

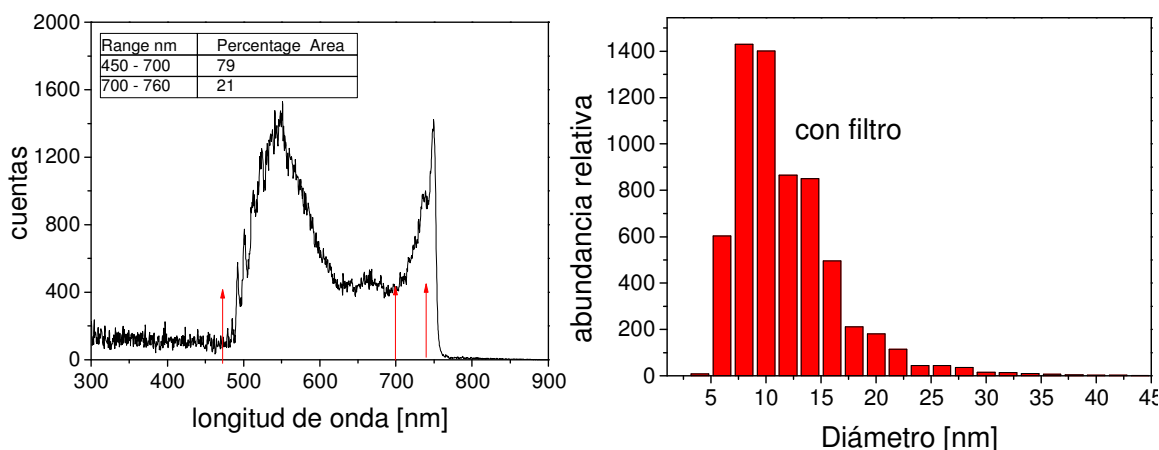


Fig. IV.3.4.3.1: (a) espectros producto correspondientes al producto entre el espectro de extinción perteneciente a la muestra de nanopartículas de oro y el espectro de radiación SC generada en por medio de un cristal de Ti Za, utilizando un filtro IR. (b) Histograma obtenido por procesamiento de imágenes TEM que corresponden a esta muestra.

Después de aplicar esta radiación, la fluencia tiene un valor cercano a 1 J/cm^2 , consecuentemente fue obtenido un espectro de extinción donde puede observarse un cambio en la posición del pico desde 531 a 521nm. Del histograma obtenido a partir del procesamiento de una imagen de microscopía TEM (Figura IV.3.4.3.1 (b)) se puede inferir un tamaño medio alrededor de 8 a 10 nm. La distribución es casi monomodal, sugiriendo que el resto de los tamaños se ha transformado en fragmentos. Comparando con los histogramas de las Figuras IV.3.4.3.1 (b) y IV.3.4.3.2 (b), se puede apreciar que la abundancia relativa es más pequeña que en esos casos, este hecho puede ser atribuido a las limitaciones experimentales, pues las Nps. más pequeñas que 2nm de radio no son detectadas por la microscopia TEM. En este caso, el conjunto de tamaños que corresponden a este rango se ha ajustado de acuerdo a la figura. IV.3.3.2 (d)). Alternativamente las áreas del espectro entre 400 y 760nm. y 760-820 nanómetros representan el 76% y el 24% respectivamente (véase la tabla insertada).

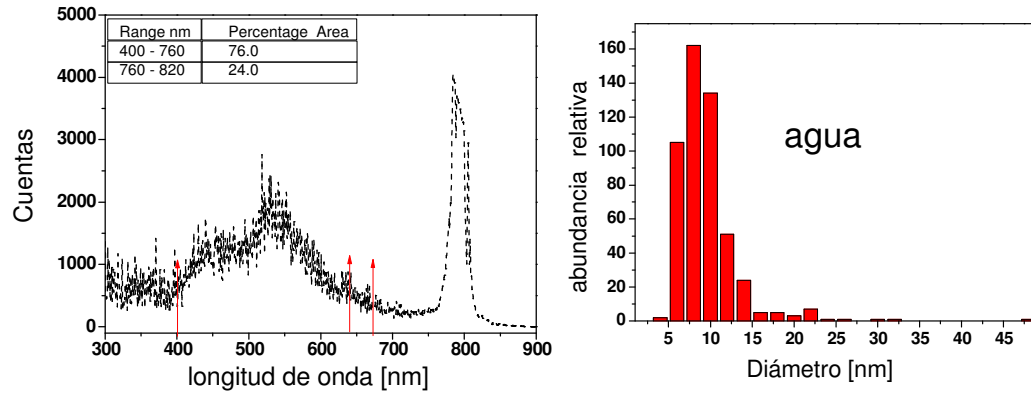


Figura IV.3.4.3.2 (a) Se muestra el espectro que corresponde al producto entre el espectro de la extinción de la muestra de nanopartículas de oro fabricadas y el espectro correspondiente al súper continuo obtenido irradiando agua con un láser de femtosegundo. (b) Histograma TEM obtenido para esta muestra.

IV.4-Discusión.

IV.4.1 Consideraciones sobre el umbral de ablación.

Es interesante precisar la influencia de la longitud de onda en relación al umbral de ablación ultrarrápida en los metales (F_{th}^m) [89]. La expresión siguiente da la relación entre el umbral de fluencia y la longitud de onda como:

$$F_{th}^m = \frac{3}{8} (\epsilon_b + \epsilon_{esc}) \frac{\lambda n_e}{2\pi} \quad \text{IV.4.1.1.}$$

donde n_e es la densidad del número de electrones, ϵ_b es la energía de enlace de iones en la red cristalina (lattice), ϵ_{escape} es la función trabajo (trabajo de extracción) y λ es longitud de onda del haz incidente. En vista de la proporcionalidad entre F_{th}^m y longitud de onda, es más probable que la fracción de súper continuo que pertenece al visible sea la más eficiente. F_{th}^m puede ser verificado considerando el cálculo para oro. Tomamos los valores siguientes: $n_e = 5.9 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $\epsilon_b = 3.37 \text{ eV/átomo}$ y $\epsilon_{escape} = 5.1 \text{ eV}$, de la ecuación (IV.4.1.1) tenemos y λ : longitud de onda de la radiación del incidente. $F_{th}^m = 0.5 \text{ J/cm}^2$ (para $\lambda = 500 \text{ nm}$) y $F_{th}^m = 0.8 \text{ J/cm}^2$ (para $\lambda = 800 \text{ nm}$). En nuestros experimentos empleando súper continuo sin el filtro y energía alrededor de $1 \mu\text{J}$, se alcanzó el umbral para la generación de súper continuo en agua (véase la **Tabla IV.3.2.1**). Considerando la leve reducción en el umbral de ablación con la longitud de onda para el caso de la radiación visible y del realce

IV.4.1 Consideraciones sobre el umbral de ablación.

debido a la resonancia neta del plasmón demostrada por los espectros producto, esperamos que la banda visible tenga un rango espectral más conveniente para alcanzar la fragmentación, como será discutido luego.

IV.4.1 Fragmentación.

Como fue sugerido en la referencia [81] la absorción lineal (en 800nm) y la absorción del súper continuo podría ser responsable de la fragmentación de Nps de oro. Para aclarar que región espectral está causando el proceso de fragmentación, realizamos experimentos de fragmentación aplicando radiación SC generada con un cristal separando las bandas.

Comparando los resultados cuando fue aplicado SC externo con y sin el filtro, observamos un corrimiento hacia el azul para el plasmón originalmente en 526nm desplazándose luego a 524nm en los espectros ópticos de extinción como se muestra en la Fig IV.4.3.2 (a) y el Fig IV.4.3.2 (b). Este hecho se puede explicar basándose en *espectros producto* entre la extinción óptica y el espectro del SC: el área debajo de la curva diferencia en el aproximadamente 75% en el rango de 760 nm a 820 nm debido al filtrado. En el caso sin el filtro, los umbrales ópticos para formación de súper continuo y breakdown para el agua (4.4 MW y $1.13 \cdot 10^{13}$ W/cm²) fueron respectivamente alcanzados, así que parte de la radiación incidente *se podría reflejar o absorber por el plasma formado en la región focal*, así la reducción de la radiación IR y visible no está totalmente absorbida por el plasma puesto que el transmitancia está sobre el 60% [90]. Considerando el corrimiento al azul observado en la extinción óptica para el caso con filtro podemos establecer que el intervalo de longitudes de onda más eficiente para la fragmentación corresponde a la banda visible supercontinua.

Además, por inspección de los histogramas obtenidos con TEM, se observa que la abundancia relativa es similar en ambos casos, demostrando el pobre efecto dado por la fracción del 75% que corresponde a IR (banda 760 - 820 nm) en el caso sin el filtro. Este resultado confirma las conclusiones anteriores sobre la eficacia en la fragmentación.

Concluimos analizando el efecto de la banda entre 700 y 760 nm (Fig IV.3.4.3.2). Para este propósito consideramos la muestra de Nps de oro fragmentada en agua con energía de 1μJ (0.8 J/cm²). Este valor está sobre el umbral para la generación de súper continuo en agua ($4.4 \cdot 10^6$ W o 0.528 μJ en nuestro sistema). El *espectro producto* muestra

que para este caso (Fig **IV.3.4.3.I**) las componentes alrededor de 700nm-760 nm son menores que las de la muestra irradiada en los dos primeros casos, en consecuencia las formas y los máximos de las distribuciones obtenidos por TEM también son similares, como en casos anteriores. Se concluye, de los resultados, que la contribución de esta banda (700 nm -760 nm) para la fragmentación tiene un efecto insignificante.

Las contribuciones a la fragmentación causada por las componentes IR son menos importantes que el efecto atribuible al rango visible (400 a 700 nm). Resumiendo, los primeros dos casos sugieren desechar la banda a partir de 760 a 820nm, mientras que el tercer caso permite descartar la banda de 700 -760 nm. Además, observando los *espectros producto* en los casos expuestos en la figura. **IV.4.3.2.1** y la figura. **IV.4.3.2.1**, las bandas visibles contienen alrededor del 80% de la energía total, la frecuencia de la resonancia es similar y para los regímenes de baja fluencia esta gama de longitud de onda tiene un fuerte efecto en el proceso de la fragmentación. Los valores de las características materiales para Nps, tal como punto de fusión y umbral de la ablación, entre otros, son modificados debido al tamaño y son más bajos que los publicados para agregación masiva o bulk [87] [92]. En este sentido, el súper continuo generado (principalmente en el rango visible) en agua muestra un ensanchamiento hacia el azul, que es responsable de la fragmentación de las Nps de oro en partículas más pequeñas cuando se aplica el procedimiento de dos etapas.

La misma conclusión se obtiene analizando datos extraídos utilizando la técnica SAXS y de la extinción óptica (véase la figura **V.5.2.1.**) correspondientes a una muestra tratada con el procedimiento de dos etapas o fragmentación para fluencias bajas: las Nps de oro representadas en el histograma tiene gran contribución de Nps más pequeñas

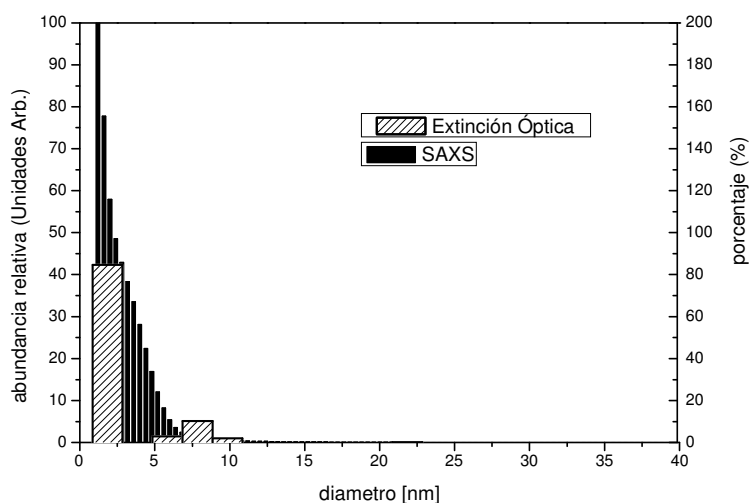


Figura IV.4.1.2: SAXS e histograma de la extinción óptica de Nps de oro fragmentadas aplicando fluencias bajas (1 J/cm^2). La distribución de Nps fue obtenida considerando por los varios tamaños usados para ajustar correctamente el espectro de la extinción mostrado en la Figura V.4.3.2 (d).

Puede verificarse que la distribución obtenida por SAXS corregida por el volumen para cada partícula realza la contribución de los tamaños de Nps más bajos contenidos en la solución resultante después de la fragmentación. Por otra parte, la distribución obtenida por medio del ajuste del espectro óptico describe adecuadamente la distribución de SAXS. Como fuera sugerido en la referencia [83] el espectro óptico de la extinción es muy sensible a pequeños cambios en la distribución de tamaño principal.

IV.5-Conclusiones.

En este capítulo se ha presentado un breve resumen del estado de conocimiento de los principales mecanismos involucrados en la generación de nanopartículas por ablación láser en blancos sólidos desde un modelo basado en consideraciones estadísticas y fenomenológicas dado por [54]

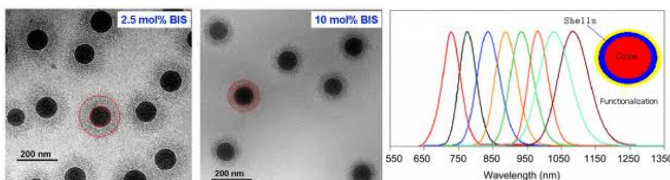
Se presentaron los principales resultados para el proceso de fragmentación aplicando el procedimiento de dos etapas. Primero se exploró la fragmentación utilizando pulsos láser ultra-cortos en la banda IR enfocados dentro de la solución inicial de NPs de oro. Puede observarse un corrimiento al azul en el plasmón presente en los espectros ópticos de extinción a medida que la fluencia disminuye. El cambio más grande fue obtenido para 1 J/cm^2 de fluencia, pues el pico del plasmón pasó a estar en 521 nm. respecto del pico de la solución inicial ubicado en 531 nm. Considerando los resultados obtenidos por Kabashin [81] estudiamos los efectos de la fragmentación debido a la generación de súper continuo alternativamente, usando un cristal de zafiro externo a la muestra y también agua. En este sentido introducimos los “espectros producto” entre la extinción y la respuesta del súper continuo para determinar la verdadera eficiencia de este proceso. Después del análisis de los datos se deduce que el uso del súper continuo con y sin IR (filtrado) permite discriminar la respuesta de las soluciones de Nps de oro en ambos casos y revelar la eficiencia de las diversas bandas en la fragmentación. Los resultados evidencian el fuerte efecto de las longitudes de onda que pertenecen a la banda visible en el rango de bajas fluencias debajo del umbral de ruptura (breakdown) y de la absorción multifotónica usadas en este trabajo.

Para fluencias cercanas a 1 J/cm^2 los pulsos IR respecto de las condiciones de umbral son similares a las mencionadas previamente, la generación de súper continuo en agua parece tener un papel importante sobre la fragmentación de muestras de Nps de oro; atribuimos la mayor eficacia al extra ensanchamiento del súpercontinuo en la banda del azul efecto generado en agua para intensidades altas (1000 GW/cm^2) como puede ser observado en los espectros producto.

Podemos concluir que los pulsos IR pueden ser una herramienta excelente para generar Nps de oro en agua y también en vacío [93], su eficacia no parece ser suficiente para el proceso de fragmentación. En cambio, la radiación del SC es necesaria para la fragmentación de la solución de Nps de oro. Las medidas de SAXS apoyan los resultados obtenidos en la espectroscopia óptica de la extinción. Como complemento, el

análisis de los resultados de microscopía TEM permitió estimar tamaños y abundancias de las Nps obtenidas y también su forma.

También se ha visto que la distribución SAXS corregida por el volumen para cada partícula, enfatiza la contribución de los tamaños de Nps más bajos presentes en la solución resultante después de la fragmentación. Por otra parte, la distribución obtenida ajustando el espectro óptico representa muy bien la distribución de SAXS como fue sugerido en la referencia [82] el espectro óptico de extinción es muy sensible a los cambios pequeños de la distribución de tamaño principal



Fotografías realizadas con TEM de nanopartículas core shell. Funcionalización de propiedades resonantes y aspecto de los espectros.

CAPITULO V Caracterización de Nanopartículas con Estructuras Núcleo Cubierta

V.1 Introducción.

V.1.1 Partículas Con Estructura Núcleo-Cubierta (“Core Shell”).

Las características ópticas de las estructuras de tipo núcleo-cubierta (core-shell) dependen del tamaño y clase de metal que constituye el núcleo, tanto como del material y el espesor de la cubierta. El control del radio de la partícula y del espesor de la cubierta permite su funcionalización (con este término hacemos referencia a la adecuación de sus propiedades o ingeniería de diseño). Dicha funcionalización debe realizarse de acuerdo con los requisitos del campo de uso específico.

En los últimos años se ha investigado intensamente en torno a las múltiples aplicaciones reales y potenciales de Nps. de plata menores que 10 nm. Para adecuarlas a su uso, es de gran interés el control de tamaño, dado que su manipulación permite la adecuación de sus características en general. Dentro de las partículas de plata consideraremos aquellas de tipo núcleo-cubierta (core-shell).

Hay diversos métodos químicos y físicos para producir soluciones coloidales de Nps de plata con estructuras tipo núcleo –cubierta. La cubierta puede ser un dieléctrico, otro metal o un óxido (Ag_2O en este caso). Las Nps. *con núcleo y cubierta* presentan en el entorno cercano a la resonancia del plasmón un *ancho de banda generalmente más amplio* que las Nps con núcleo descubierto y tienen la ventaja adicional de sintonizar la longitud de onda del plasmón relacionado con el espesor de la cubierta. Esta *capacidad para sintonizar* las hace muy interesantes en varios campos de investigación. Por ejemplo fue demostrado recientemente que Nps de plata exclusivamente en el rango de 1-10 nm con diferentes cubiertas [94], experimentan una interacción dependiente del tamaño con el HIV-1, uniéndose al virus e inhibiéndolo de ligarse con células huésped

V.1.2 La Función Dieléctrica.

El espectro de extinción de Nps metálicas se puede calcular basándose en la función dieléctrica descrita por el modelo de Drude para metales [83]. Brevemente, la función dieléctrica compleja, $\varepsilon = \varepsilon' + i \varepsilon''$, se puede descomponer en una suma de dos términos, correspondiendo el primero a los electrones ligados y el segundo a la contribución de los electrones libres reescribiendo la IV.3.3.1:

$$\varepsilon_{bulk}(\omega) = \varepsilon_{bound-electron}(\omega) + \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{bulk}} \right] \quad \text{V.1.2.1}$$

donde ω_p es la frecuencia del plasma bulk y γ_{bulk} es el factor de amortiguamiento para el material masivo. La contribución de los electrones ligados se considera independiente del radio y puede ser calculada restando el término de electrones libres de $\varepsilon_{bulk}(\omega)$ [95].

Como fue mencionado previamente [95] [106] ω_p se considera independiente del tamaño para las partículas con el radio más pequeño que la trayectoria libre media de los electrones de conducción en el metal bulk. La constante de amortiguamiento es gobernada por el camino libre medio para los electrones dentro de la partícula. Para tomar este hecho en consideración, la constante de amortiguamiento se puede escribir como:

$$\gamma_{size}(r) = \gamma_{bulk} + C \frac{v_F}{r} \quad \text{V.1.2.2}$$

donde v_F es la velocidad del electrón en la superficie de Fermi definida en el espacio recíproco, r es el radio de partícula [83]. C es una constante que incluye los detalles de los procesos de dispersión de los electrones dentro la partícula y su valor se puede determinar de cálculos ab initio o de medidas independientes. Considerando la dependencia con el radio descrito por la ecuación V.1.2.2, la parte real e imaginaria de la función dieléctrica correspondiente a la contribución de los electrones libres para una partícula del radio r puede ser reescrito como:

$$\varepsilon'_{size,free}(\omega, r) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_{size}^2(r)} \quad \text{V.1.2.3}$$

$$\varepsilon''_{size,free}(\omega, r) = \frac{\gamma_{size}(r) \omega_p^2}{(\omega^2 + \gamma_{size}^2(r)) \omega} \quad \text{V.1.2.4}$$

Si la forma de las partículas no es esférica sino elipsoidal-esferoidal (dos ejes de la elipse son iguales) las funciones dieléctricas deben aproximarse con otras expresiones. Puede demostrarse [5][96] que cuanto mas proladas (forma de cigarro) u obladas (forma de panqueque) sean, aparecen otras frecuencias de resonancia .Si el apartamiento de la forma esférica no es tan grande entonces lo que ocurre es que la frecuencia de resonancia del plasmón se desplaza hacia el rojo[105].En este trabajo presentamos el análisis de los desplazamientos de la frecuencia de resonancia debidos a la presencia de una cubierta sobre una partícula metálica esférica.

V.2 Índices de Refracción.

V.2.1 Índice de Refracción de las Partículas de Plata.

Los valores corregidos de $\varepsilon'_{size}(\omega, r)$ y $\varepsilon''_{size}(\omega, r)$ que incluyen contribuciones de electrones ligados y libres, permiten recalculer $n_{size}(\lambda, r)$ y $k_{tamaño}(\lambda, r)$ en función del radio. La función dieléctrica para plata masiva (bulk) usada en este trabajo es calculada con valores experimentales de n y k dados por Palik [108], aplicando las relaciones $\varepsilon' = n^2 - k^2$, y $\varepsilon'' = 2nk$. **V.2.1.1**

Los valores para $\omega_p = 1.38 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ y $\gamma_{bulk} = 2.7 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ fueron tomados de Kreibig [109] y utilizados en las ecuaciones V.1.2.3 y V.1.2.4 para evaluar la contribución de electrones libres en la función dieléctrica que depende del tamaño. La figura V.2.1 muestra valores de $n_{tamaño}(\lambda, r)$ y $k_{tamaño}(\lambda, r)$ en función de la longitud de onda para diversos radios más pequeños que 10 nm.

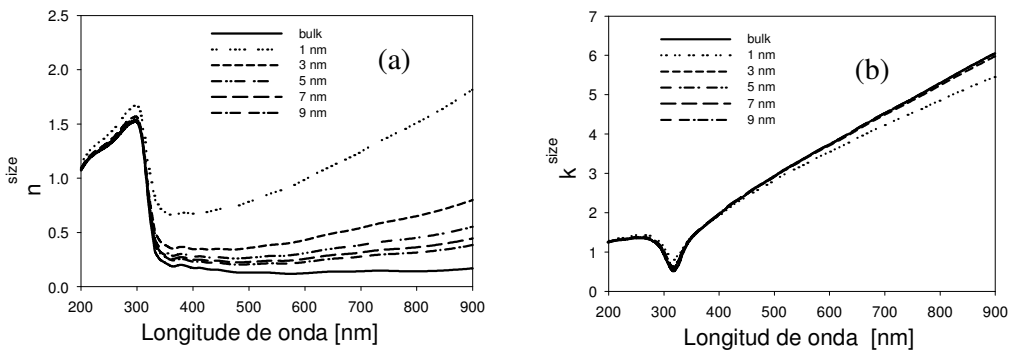


Fig. V.2.1: Dependencia con la longitud de onda de $n_{\text{tamaño}}(\lambda, r)$ y $k_{\text{tamaño}}(\lambda, r)$ para Nps de plata de diversos radios.

Dependiendo de los parámetros del proceso de ablación láser y del tipo de medio, las Nps de plata fabricadas se pueden cubrir con una delgada capa de óxido de plata. Esta situación genera una estructura de plata consistente en una cubierta de óxido y un núcleo de plata que presenta características ópticas de extinción muy diferentes a las que corresponden a Nps de la plata de núcleo descubierto.

V.2.2 Índice de Refracción de las Cubiertas de Óxido de Plata.

Semejante al caso de las cubiertas dieléctricas, se puede esperar que el óxido de plata juegue un papel distintivo en los espectros ópticos de extinción. Las películas de óxido de plata se pueden crecer en diversos sustratos por medio de depósitos realizados con haces iónicos [44] [110]. Estos films tienen un índice de refracción complejo que dependerá principalmente de la temperatura y del flujo de oxígeno. Para el caso de ablación láser aplicada a blancos sólidos, los dos parámetros (temperatura y flujo) son dependientes de las características del láser, tales como, fluencia y ancho de pulso, así como del tipo de medio.

La figura V.2.2.1 representa las partes reales e imaginarias del índice de refracción complejo del Ag_2O como función de la longitud de onda, considerando datos tomados de [111]. Se observa que la parte real tiene valores algo grandes comparados con los que corresponden a la plata, mientras que la parte imaginaria sigue siendo baja entre 400 y 800 nm., y aumenta a un valor de 2 para las longitudes de onda entre 200 y 400nm.

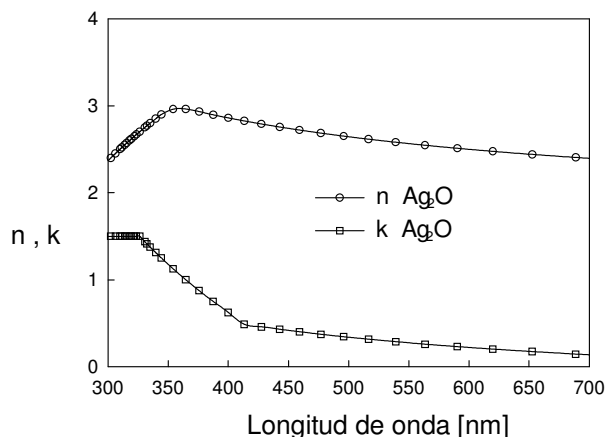


Fig. V.2.2.1: Dependencia con la longitud de onda del índice de refracción complejo de Ag_2O

Cuando consideramos n y k del Ag_2O en función de la longitud de onda, es posible calcular $\varepsilon_2(\lambda)$ para evaluar la polarizabilidad con la ecuación. V.3.2.2, y $C_{\text{extinción}}$ por medio de la ecuación V.3.2.1

V.3 Caracterización de las partículas tipo Núcleo Cubierta.

V.3.1 Espectros de extinción de estructuras núcleo cubierta.

Para Nps cuyos núcleos tengan radios más pequeños que 10 nm., pueden observarse marcadas diferencias entre espectros de extinción para núcleo descubierto y los espectros de extinción de las partículas tipo núcleo-cubierta (óxido de plata-plata).

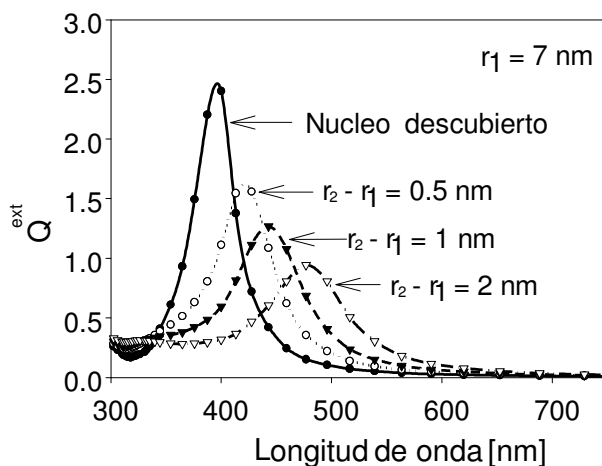


Fig. V.3.1.1: Comparación entre los espectros ópticos de extinción para Nps. de núcleo descubierto de radio 7 nm. y la misma partícula cubierta con diversos espesores de óxido de plata.

La figura V.3.1.1 muestra una comparación entre los espectros ópticos de extinción calculados para Nps de núcleo descubierto de plata de 7 nm de radio y de estructura núcleo-cubierta correspondiente a diversos espesores de cubiertas. Puede verse que, pequeños espesores de óxido producen un notable cambio al rojo del pico del plasmón y un ensanchamiento del ancho total a mitad del máximo (FWHM) de la curva de resonancia con respecto al espectro del núcleo descubierto. Se observa que para núcleo descubierto de Nps de plata, el máximo del plasmón está cerca de 400 nm., mientras que para una cubierta de óxido de plata de 2 nm. (el 30% r_1) el desplazamiento del pico cambia casi en 80 nm. de su posición original. Este comportamiento, observado para los radios más pequeños que 10 nm. de núcleo, sugiere que, por lo menos en este rango de tamaño, la longitud de onda máxima está relacionada unívocamente con el

espesor de la cubierta. Para aplicaciones específicas, este hecho es importante puesto que permite sintonizar el pico de extinción de la cubierta, pudiendo controlar el espesor del óxido de plata.

Demostramos que esta característica en el espectro óptico de extinción es muy útil para determinar el radio del núcleo y el espesor de la cubierta de Nps. de plata en solución obtenida bajo diversas condiciones de ablación láser de pulsos ultracortos. Estos resultados se pueden relacionar más a fondo con el proceso físico de la fabricación de Nps. debajo de 10 nm. con ablación láser.

V.3.2 Extinción y Polarizabilidad.

Puesto que el tamaño de las Nps. considerado es muy pequeño comparado con la longitud de onda del incidente, la respuesta a la extinción óptica se puede describir considerando la aproximación electrostática. Bajo esta condición, la expresión para la sección eficaz de extinción es

$$C_{ext.} = k \operatorname{Im}(\alpha) \quad \text{V.3.2.1}$$

donde α es la polarizabilidad [83], $k = \frac{2\pi n_m}{\lambda}$ es el número de onda del medio que rodea la partícula, n_m es el índice de refracción y λ es la longitud de onda de la luz del haz incidente en vacío. Para Nps. esféricas con estructura núcleo cubierta, la polarizabilidad puede escribirse como:

$$\alpha = 4\pi r_2^3 \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_m)(\epsilon_1 + 2\epsilon_2) + f(\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_m + 2\epsilon_2)}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_m)(\epsilon_1 + 2\epsilon_2) + f(2\epsilon_2 - 2\epsilon_m)(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (\text{V.3.2.2})$$

donde $f = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3$ es el cociente entre los volúmenes internos y externos, el radio, $r_1 = r_{\text{núcleo}}$ es el núcleo central del metal (plata), $r_2 = r_{\text{(capa de núcleo+)}}$ es el radio externo (radio del núcleo de plata + cubierta del óxido de plata), $\epsilon_1 = \epsilon_1(\lambda, r)$, $\epsilon_2 = \epsilon_2(\lambda)$ y $\epsilon_m = \epsilon_m(\lambda)$ son las funciones dieléctricas del núcleo, de la cubierta y del medio circundante, respectivamente. Esta expresión vale cuando la composición de las partículas tiene una variación de índice radial. Se han desarrollado teorías más generales válidas cuando las distribuciones de la función dieléctrica no presentan simetría. (Ver Anexo A2). Existe, por supuesto, una expresión para partículas esferoidales con cubierta [5]

$$\alpha = \frac{v((\epsilon_2 - \epsilon_m)(\epsilon_2 + (\epsilon_1 - \epsilon_2)(L_3^{(1)} - fL_3^{(2)})) + f\epsilon_2(\epsilon_1 - \epsilon_2))}{[(\epsilon_2 + (\epsilon_1 - \epsilon_2)(L_3^{(1)} - fL_3^{(2)}))(\epsilon_m + \epsilon_1 + 2\epsilon_2)(L_3^{(2)}) + fL_3^2(\epsilon_2)(\epsilon_1 - \epsilon_2)]} \quad \text{V.3.2.3}$$

$$L_3^{1,2} = \frac{a_{1,2}b_{1,2}c_{1,2}}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(c_{1,2}^2 + q)f_{1,2}(q)} \quad v = \frac{4\pi a_2 b_2 c_2}{3} \quad f = \frac{a_1 b_1 c_1}{a_2 b_2 c_2}$$

Aquí a_i, b_i y c_i son los radios principales del elipsoide.

V.4 Fabricación de partículas con cubierta.

V.4.1 Ablación empleando pulsos ultracortos.

El control de la formación y el tamaño de las Nps de plata por ablación láser en un blanco de Ag en solución acuosa ha sido objeto de estudio de varios investigadores. Mafuné y otros [97] estudiaron la distribución de la producción y de tamaño de Nps de Ag en una solución acuosa de surfactante usando un láser de Nd: YAG de ancho de pulso 10 ns y de longitud de onda 532 nm. Pyatenko y otros [98] sintetizaron Nps de Ag de tamaños entre de 2 - 5 nm. en agua pura usando el mismo tipo de láser. En otros trabajos se estudiaron la estabilidad, el tamaño y las características ópticas de Nps de plata por ablación láser en diversos medios circundantes [99], también generadas con un láser de Nd: YAG en 1064 nm.. En estos trabajos no se menciona ninguna referencia a Nps de tipo núcleo-cubierta. Barcikowski y otros [100][101] compararon la producción de Nps. de plata por ablación con láser pulsado de picosegundo y femtosegundo (fs) de una placa de plata metálica en medios líquidos. Los autores establecen que la ablación láser en líquidos produce Nps con superficies cargadas debido a la cubierta de moléculas dipolares (por ejemplo agua) que previene las posibles aglomeraciones. Recientemente, Besner y otros. [102] estudiaron la síntesis de coloides metálicos de tamaño pequeño usando ablación ultrarrápida de blancos sólidos en soluciones acuosas. Voronov y otros. [103] estudiaron el efecto de la remoción de Zn de Nps de latón debido a la irradiación de suspensiones estables con régimen pulsado láser de ns. Reportan el interesante resultado de la formación de ZnO cuando se quita el Zn del latón. Por otra parte, Karavanskii y otros [104], para explicar los cambios en las características ópticas no lineales de Nps de plata coloidal, supusieron que sobre las partículas de plata aparece una cubierta fina de óxido de plata,

para que se forme, estimaron se necesitan 20 pulsos de láser de vapor de cobre con ancho temporal de ns.

Las cubiertas de óxido depositadas alrededor del núcleo de Nps metálicas se pueden formar generalmente para ciertos medios circundantes y valores de fluencia láser, pero no está clara la influencia de esta cubierta de óxido en las características ópticas de extinción, ni la dependencia del tamaño del núcleo de plata y del espesor de la capa con los medios líquidos que la circundan, ni de la fluencia del láser de pulsos ultracortos. Se analizan aquí los tamaños característicos de Nps de tipo núcleo-cubierta en soluciones coloidales Ag-Ag₂O. Las más pequeñas son de 10 nm. de radio fabricadas por ablación láser de pulsos ultracortos aplicados a blancos de plata sólida en agua y etanol. El análisis se realiza para un amplio rango de fluencias (hasta 1000 J/cm²). La distribución de tamaño se relaciona con las diversas fluencias usadas en los procesos de fabricación. La determinación cuantitativa de tamaños de núcleo y de la cubierta se realiza analizando los espectros ópticos de extinción de soluciones coloidales. El uso de la *aproximación electrostática* permite ajustar el espectro experimental considerando la función dieléctrica corregida del metal dado por la limitación de la trayectoria libre media debido al tamaño [105]. El conocimiento de las condiciones de fabricación de Nps. de plata proporciona herramientas para la optimización de los tamaños de núcleos y del espesor de las cubiertas para los usos futuros en diversas áreas, por ejemplo dispositivos de conmutación totalmente ópticos, sistemas ópticos de almacenaje de datos, usos anti-bacterianos, catálisis, entre otras.

V.4.2 Sección experimental.

La muestra usada para obtener Nps de plata coloidal en solución fue un disco sólido de plata (pureza 99.97%) de 0.2 centímetros de espesor 1 cm de diámetro sumergido en agua o en etanol. La ablación láser fue lograda por medio de un sistema amplificador de pulsos con barrido de longitudes de onda de Ti: Za (“chirp pulse amplifier” o CPA), emitiendo pulsos de 120 fs. de ancho con una tasa de repetición de 1 kHz centrada en una longitud de onda de 796 nm.. La energía máxima de salida es de 1.1mJ por pulso con un diámetro de haz de alrededor de 8.5 mm. (un poco menor). Para controlar la energía del haz incidente, fue utilizado un sistema de filtros neutros. Se empleó una lente con distancia focal de 50 mm de longitud que fue utilizada para fijar un punto en la superficie del disco. Se aplicaron varias fluencias de ablación en el foco

en el rango 50 a 1000 J/cm² para diversos medios circundantes. La disposición experimental empleada para fabricar Nps. de plata en solución se describe en la figura V.4.2.1

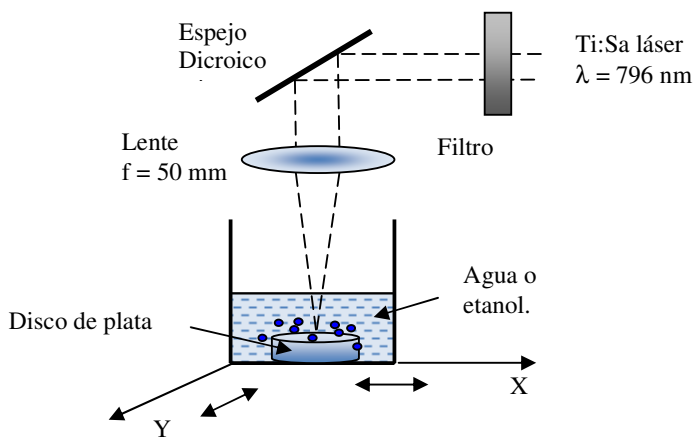


Fig. V.4.2.1: Esquema de la disposición experimental.

Para producir Nps de plata, se aplicó sobre la muestra un haz cuya longitud de onda fundamental fue 796 nm. La muestra fue desplazada describiendo meandros en el plano XY con una velocidad de traslación de 52 μm/s obteniéndose pistas de ablación (surcos) en toda la superficie de la muestra, evitando así, reescribir a lo largo de las líneas. El proceso de fabricación fue aplicado durante 60 minutos aproximadamente, después de lo cual la solución acuosa mostró un color amarillento típico, que se atribuye a la presencia de un número importante de partículas de plata en solución.

La espectroscopia óptica de extinción de las soluciones coloidales de plata obtenida fue efectuada por medio de un espectrofotómetro de la firma Shimadzu en el rango 300 nm a 700 nm. Para explorar el tamaño y la morfología de la solución coloidal de plata, se utilizaron técnicas complementarias como microscopía electrónica de transmisión (TEM) que fue realizada por medio de un sistema Zeiss EM900

V.5 Resultados y discusión.

Para la fabricación directa de Nps de plata en agua se utilizaron tres valores de fluencia 60, 160 y 1000 J/cm² respectivamente. En los tres casos, los espectros ópticos de extinción fueron tomados inmediatamente después de la fabricación. El pico del plasmón aparece en 428 nm, 414 nm. y 408 nm. respectivamente. Estas longitudes de onda máximas se asocian generalmente a tamaños de Nps de plata cuyos radios se

extienden entre 20 y 35 nm. Si éste fuera el caso, aparecería un pico secundario en longitudes de onda más cortas debido a la excitación cuadrupolar. En nuestro caso, sin embargo, los espectros experimentales tienen aspecto de curvas suaves y presentan un único pico, sugiriendo que solo la contribución dipolar está presente. Por otra parte es bien sabido que, mientras las Nps de plata descubiertas con radios más pequeños cerca de 10nm presentan espectros de extinción con un máximo en 400 nm, mientras que en las Nps con cubierta se observa un corrimiento del pico hacia el rojo que está relacionado con el espesor de la cubierta [105]. Así, la posición del máximo experimental observado se debe asociar a la existencia de una cubierta de óxido de plata alrededor de las Nps que se forma durante el proceso de ablación. Tomando en cuenta esta estructura tipo núcleo-cubierta, es posible ajustar una distribución de tamaño que represente los resultados experimentales.

V.5.1 Ajuste de Espectros de Extinción: Incertidumbre y .Sensibilidad.

Caso $\mathcal{F}= 60\text{J}/\text{cm}^2$.

La figura **V.5.1.1(a)** corresponde a espectros experimentales para muestras irradiadas con fluencias de $60\text{ J}/\text{cm}^2$. Con las ecuaciones **V.3.2.1** y **V.3.2.2** se puede realizar el ajuste teórico. La línea llena representa el espectro de extinción experimental normalizado, mientras que la línea de puntos y rayas corresponde al ajuste. Puede observarse que la posición del máximo aparece en 428 nm, que es 28 nm más grande que el pico correspondiente al núcleo de Ag descubierto, en agua. El ajuste óptimo del espectro completo consiste en obtener la distribución núcleo-cubierta de Nps con tamaño de núcleo (r_1) de 1 y 2nm como se observa en el inserto.

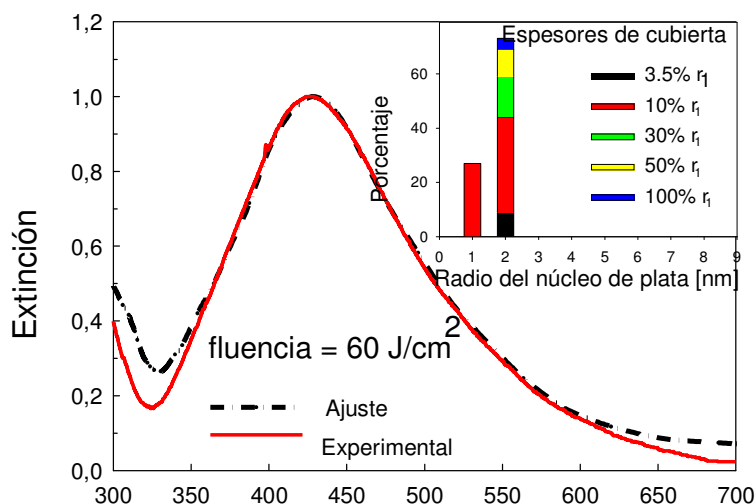


Fig. V.5.1.1: *Espectro experimental de extinción (línea llena) y ajuste teórico (línea de puntos y rayas) para Nps de plata en agua irradiadas con fluencias de 60 J/cm². El inserto muestra la distribución de tamaño usada para el ajuste.*

Las Nps. con núcleo de 1nm., están cubiertas con revestimientos de Ag₂O de 0.1 nm de espesor y representan una abundancia relativa del 27%. Este espesor se puede representar como una fracción del radio del núcleo en la forma $\frac{r_2 - r_1}{r_1}$. De esta manera, ese espesor representa el 10% r_1 . Las Nps con 2 nm de núcleo representan una abundancia relativa del 73% y tienen una distribución de espesores con un valor dominante de 0.2 nm (también el 10% r_1 , para $r_1 = 2$ nm). La figura V.5.1.2 muestra la distribución real usada para el ajuste. La tabla V.5.1.1 resume los valores de abundancia relativa de los radios del núcleo (r_1) y espesores de cubierta (expresado $\frac{r_2 - r_1}{r_1} \times 100$ como utilizado para el ajuste).

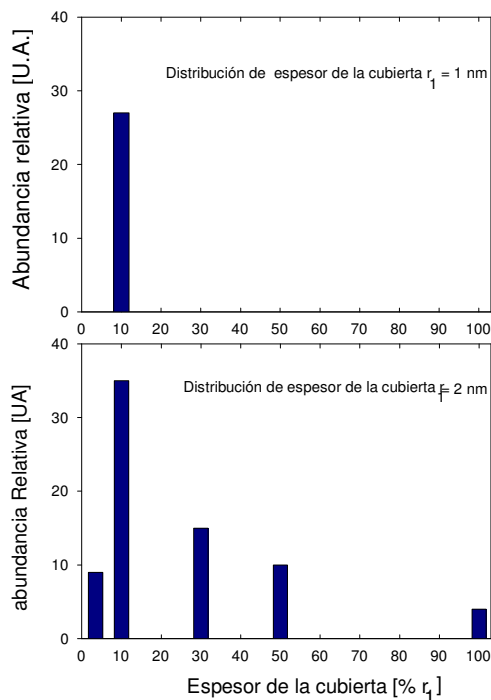


Fig. V.5.1.2: Distribución de espesores de la cubierta para Nps de plata en agua irradiadas con fluencias de 60 J/cm^2 .

Como se observa en la figura V.5.1.1 y la tabla V.5.1.1, el espesor dominante de las cubiertas en la distribución es del 10% del radio del núcleo para 1nm. así como para 2nm. Ese porcentaje de espesor de Ag_2O es el responsable de la posición del máximo observado para la resonancia del plasmón. Para ajustar la curva del espectro experimental, es necesario incluir espesores componentes más grandes. De esta manera se puede explicar la forma del ala del espectro para longitudes de onda largas, mientras que espesores de cubiertas más pequeños contribuyen al ajuste de la forma del ala en longitudes de onda cortas.

radio r_1 del núcleo [nm.]	Espesores de cubierta óxido de plata expresado como porcentaje de r_1				
	el 3.5%	10 %	30 %	50 %	el 100%
1	---	27	---	---	---
2	9	35	15	10	4

Tabla V.5.1.1: Abundancia relativa de Nps. de plata en función del radio del núcleo y del espesor de la cubierta para 60 J/cm^2 fluencia.

El ajuste del espectro completo resulta muy sensible a pequeños cambios tanto en los radios del núcleo como en los espesores de la cubierta. En consecuencia es necesario un delicado equilibrio de ambos para un ajuste óptimo. No considerar ciertos componentes da lugar a un sensible desajuste del espectro. Un ejemplo de este caso se observa en la figura V.5.1.3, donde se muestra una comparación entre el espectro experimental para 60 J/cm^2 de fluencia y varios espectros calculados de extinción. Un cálculo de extinción para núcleo descubierto de 2 nm tiene un máximo en 399 nm . (en agua) pero no ajusta el pico ni la forma. Partículas con el mismo tamaño de núcleo pero con una capa del $10\% r_1$, cambian la posición del pico a la posición experimental, pero no ajustan las alas. Finalmente, la tercera curva corresponde a una partícula descubierta de tamaño grande (núcleo 30 nm) que tiene un máximo en 428 nm , pero presenta un segundo pico en longitudes de onda más cortas (momento cuadrupolar) que no es observable en los experimentos. Puede verificarse que ninguna de las tres curvas de la figura V.5.1.3 ajusta la forma completa y la posición del máximo simultáneamente.

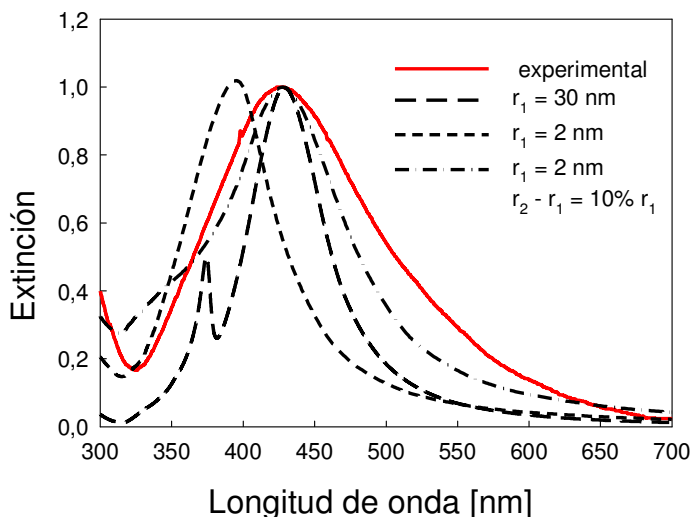


Fig. V.5.1.3: Comparación entre la extinción experimental y las contribuciones parciales de tamaño con ajuste no óptimo

Caso $F = 160 \text{ J/cm}^2$.

La Figura V.5.1.4 muestra los espectros ópticos de extinción de la muestra obtenida usando una fluencia de 160 J/cm^2 junto con el ajuste teórico. La posición del pico del plasmón en este caso está en 414 nm . El mejor resultado, se obtiene con una

distribución de Nps de tipo núcleo-cubierta compuesta por núcleos de radios de 1, 2, 3 y 5 nm y de diversos espesores de cubierta de Ag₂O, según lo indicado en el inserto de la figura. La tabla V.5.1.4 resume la abundancia relativa de las diversas contribuciones del núcleo y de la cubierta.

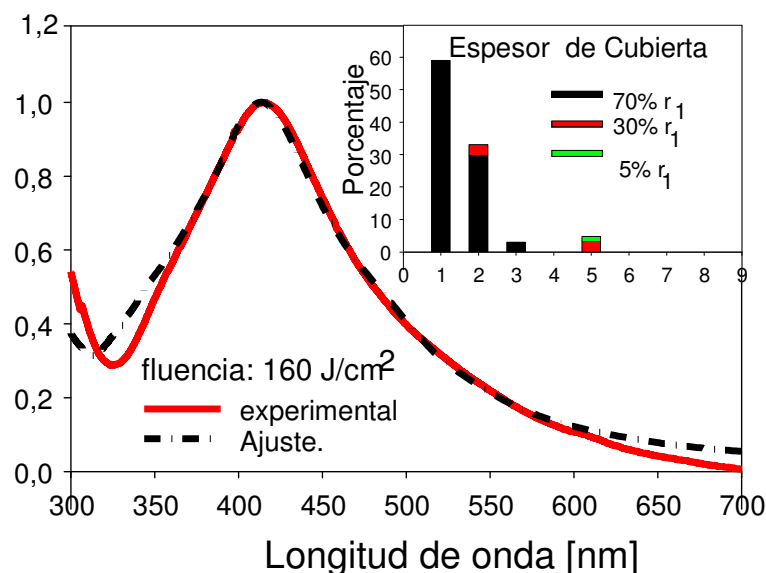


Fig. V.5.1.4 : *Espectro experimental de extinción (línea llena) y ajuste teórico (línea de puntos y rayas) para Nps de plata en agua en 160 J/cm² de fluencia. El inserto muestra la abundancia relativa a la distribución de tamaño usada para el ajuste.*

	Espesor del óxido de plata expresado como porcentaje de r_1		
Radio r_1 del núcleo [nm.]	5 %	30 %	70 %
1	59	---	---
2	30	3	---
3	3	---	---
5	---	3.5	1.5

Tabla V.5.1.2: Abundancia relativa de Nps de plata en función del radio del núcleo (r_1) y espesor de la cubierta para 160 J/cm² fluencia.

De la tabla V.5.1.2, se observa que más del 90% de las Nps tienen una cubierta de óxido de plata que corresponde al 5% del radio del núcleo (columna 2), que permite el ajuste

del espectro experimental cuyo máximo está en la longitud de onda de 414 nm. Los otros espesores componentes permiten el ajuste de las alas de los espectros experimentales

Caso $\mathcal{F} = 1000 \text{ J/cm}^2$.

Finalmente, la Figura V.5.1.5 muestra los espectros ópticos experimentales de extinción para Nps de plata obtenidas por ablación con 1000 J/cm^2 de fluencia (línea llena) junto con el mejor ajuste (línea de puntos y rayas).

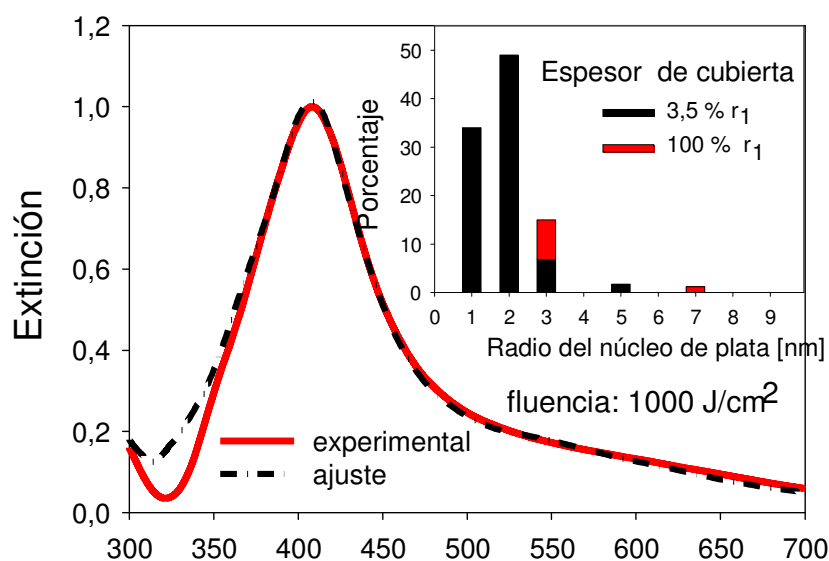


Fig. V.5.1.5: Espectro experimental de extinción (de línea llena) y ajuste teórico (línea de puntos y rayas) para Nps de plata en agua en 1000 J/cm^2 fluencia. El inserto muestra la distribución de tamaño utilizada para el ajuste.

Se observa en el inserto que para este fluencia, hay una distribución más amplia de los radios de los núcleos aunque el espesor de óxido de plata se centra fuertemente en 3.5% del radio de los núcleos cambiando así la posición del pico del plasmón a 408nm. La tabla V.5.1.3 resume la abundancia relativa de los diversos tamaños de núcleos y

	Espesores de cubiertas de óxido de plata expresadas como porcentaje de r_1	
radio r de la base ₁ [nm.]	el 3.5%	el 100%
1	35	---
2	50	---
3	6.7	8
5	0.4	---
7	---	0.4

Tabla V.5.1.2: Abundancia relativa de Nps de plata en función del radio del núcleo (r_1) y espesor de la cubierta para 160 J/cm² fluencia.

espesores de cubiertas usados para el ajuste. Se deben incluir componentes con radios del núcleo y espesores de cubierta mayores para realizar el ajuste óptimo del espectro completo, especialmente para el ala de longitudes de onda largas.

V.5.2 Contraste entre Espectroscopia de Extinción y Microscopía TEM

La figura **V.5.2.1 (a)** muestra la imagen TEM de la muestra de Nps de plata correspondiente a fluencias altas (1000 J/cm²). El histograma de la figura **V.5.2.1 (b)** corresponde a la distribución de tamaño de la muestra. Una simple inspección muestra que hay un número grande de partículas muy pequeñas (radio de cerca de 1 y 2 nm.) y un número más pequeño de radio cercano a 3 nm.

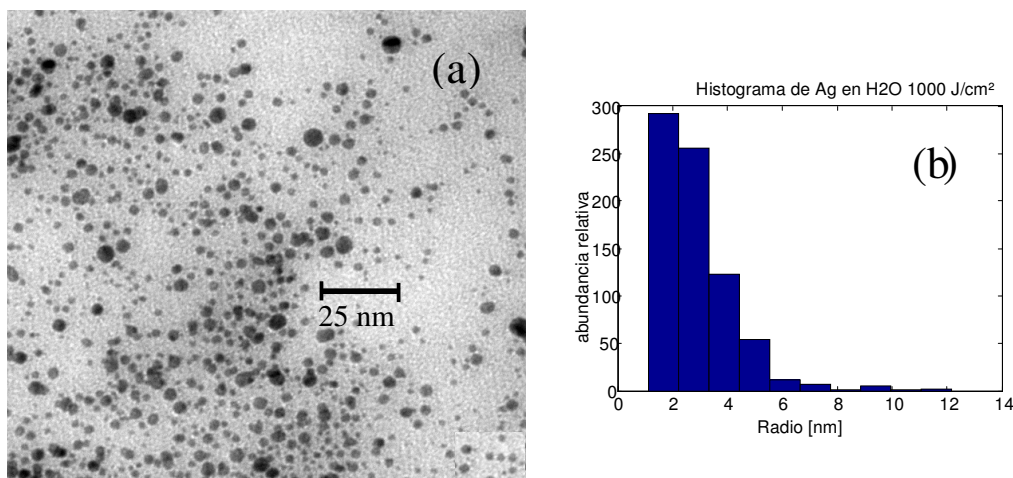


Fig. V.5.2.1: (a) Imagen TEM y (b) histograma correspondiente a la muestra de Nps de plata sumergida en el agua, fabricada con una fluencia alta (1000 J/cm²).

El empleo de microscopía TEM, permite por un método independiente, chequear el procedimiento de ajuste para la determinación de tamaños y distribución de espesores de óxido; el mismo blanco de plata sólida fue sumergido en etanol y se trató de la misma forma que antes, salvo que el tiempo de ablación fue acortado a 15 minutos. La figura V.5.2.2(a) muestra el espectro experimental de extinción para Nps de plata fabricadas en etanol empleando una fluencia de 800 J/cm², junto con el ajuste teórico correspondiente. Se observa que la posición del máximo ahora está en 405 nm, que es 6 nm mayor que el pico que corresponde al núcleo descubierto de Nps de plata en etanol (399 nm.). El inserto muestra la distribución que corresponde al mejor ajuste. La contribución principal proviene de partículas con radios pequeños (1 a 2 nm.) cubiertos con espesores de óxido muy finos (aproximadamente el 2% r_1 , valor que esta entre 0.02 y 0.04 nm). Este pequeño espesor es suficiente para desplazar la longitud de onda pico a 405 nm, el comportamiento es similar al de las Nps fabricadas en agua con la misma fluencia. La figura V.5.2.2 (b) muestra el histograma ampliado de la abundancia relativa de espesores de cubierta para radios de núcleo de 2 nm.

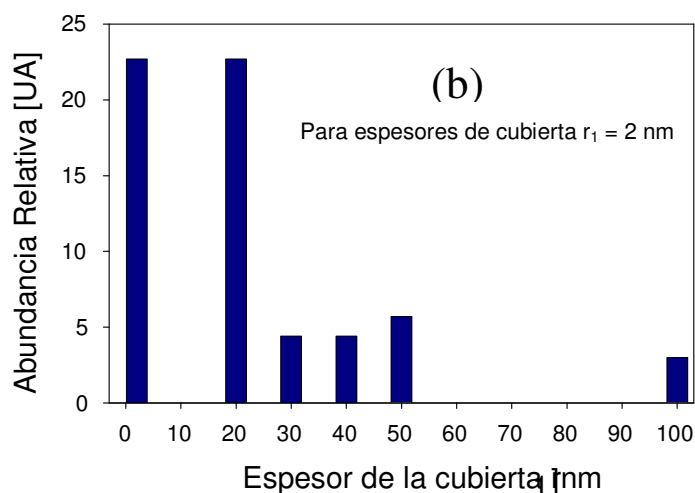
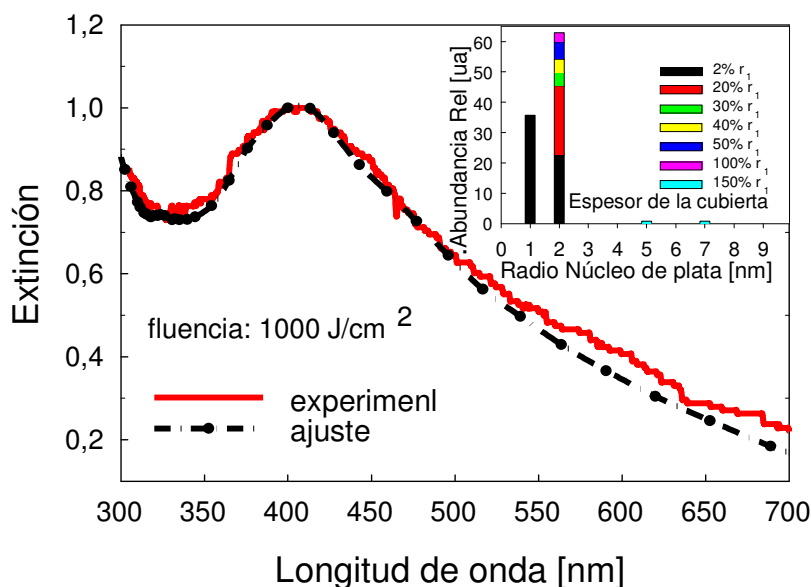


Fig. V.5.2.2: (a) Espectro experimental de rayas) para Nps de Ag en etanol irradiadas con una fluencia de 1000 J/cm^2 . El inserto muestra la distribución de tamaños correspondientes al ajuste. (b) Histograma de abundancia relativa de espesores de cubiertas para núcleos de 2 nm.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran varios hechos que se pueden resumir como sigue: Para los casos analizados, la longitud de onda máxima del plasmón aparece en 428 nm, 414 nm y 405 nm para 60 J/cm^2 , 160 J/cm^2 y 1000 J/cm^2 respectivamente. Estas longitudes de onda máximas son mayores que la longitud de onda típica del plasmón para Nps de Ag con núcleo descubierto en 400 nm debido a la presencia de una cubierta de Ag_2O . La magnitud de este desplazamiento al rojo es una función monótona del aumento del espesor de la cubierta. La formación del óxido de

plata puede ser debida a la exposición de Nps de Ag descubiertas al oxígeno disuelto en el medio líquido en algún momento en el proceso de generación. Los radios del núcleo de las Nps pertenecientes al rango 1 - 4 nm para las diversas fluencias usadas en este trabajo y su distribución de espesores de cubierta de óxido tienen un valor dominante que depende de la fluencia: 0.2 nm para 60 J/cm², 0.1 nm para 160 J/cm² y 0.06 nm para 1000 J/cm² para el agua, y 0.04 nm para el etanol. Aunque la dinámica de los procesos de oxidación en Nps generado por ablación del laser dependen de varios parámetros tales como energía del pulso del láser, ancho del pulso, tasa de repetición y medio circundante, los resultados de ajuste de los espectros experimentales completos de extinción sugieren que el espesor dominante del óxido de plata depende inversamente de la fluencia de ablación. De hecho, para las condiciones particulares de enfoque, *cuando la fluencia fue mayor, la cubierta de óxido era insignificante*, según lo sugería el máximo experimental del plasmón en 400 nm. y además confirmado por análisis TEM [105] Una explicación posible para este hecho es que, como la fluencia aumenta, la temperatura transitoria del plasma también aumenta, desplazando el punto del equilibrio de la óxido-reducción en la dirección de la regeneración de plata metálica y por lo tanto reduciendo la cantidad de óxido de plata.

Los resultados anteriores están de acuerdo con los obtenidos por Yin y otros. [112] quienes estudiaron la caracterización de las suspensiones acuosas estables de Nps de Ag por el método químico de Tollens. Encontraron un desplazamiento al rojo de la longitud de onda máxima en el espectro de absorbancia de las muestras cuando el medio en que se desarrollaba la reacción era más oxidativo (burbujeado con aire). Este desplazamiento al rojo es causado por la formación de una capa ultrafina de óxido de plata en la superficie de Nps de Ag descubiertas.

V.6 Conclusiones.

La ablación láser de pulsos de ultracortos efectuada en blancos de plata sumergidos en agua y etanol produce Nps de Ag esféricas en el rango de radios entre 1 y 5 nm con una distribución de tamaño estrecha. Estas Nps están cubiertas con una capa de óxido de plata muy delgada (Ag₂O) dando una estructura tipo núcleo-cubierta, que tiene una influencia dramática en el espectro óptico de extinción, particularmente

afectando la longitud de onda del máximo de extinción asociado al plasmón y el FWHM. Las curvas espectrales de extinción dan información básica sobre la estructura de las Nps de plata, como su forma, la longitud de onda del máximo y el FWHM se relacionan con la esfericidad de las Nps, el radio del núcleo y el espesor de la cubierta. Este método espectroscópico es confiable considerando la cantidad de muestras de partículas en suspensión coloidal.

Hemos analizado la extinción óptica de las suspensiones coloidales de Nps de Ag generadas usando un amplio rango de fluencias (60 J/cm^2 , 160 J/cm^2 , 800 J/cm^2 y 1000 J/cm^2) para caracterizar el tamaño del núcleo y espesores de la cubierta, con el objetivo de diseñar procedimientos de funcionalización. La longitud de onda del máximo para las fluencias más bajas fue de 428 nm., mientras que para el más alto fue 405 nm. La interpretación de los resultados se basa en el modelo de Drude que considera la limitación de la trayectoria libre media del electrón debido al tamaño. El ajuste de los espectros fue logrado usando la aproximación electrostática de la teoría de Mie que incluye el índice de refracción complejo del núcleo de plata y del óxido de plata que constituye la cubierta. El ajuste del espectro completo parece ser muy sensible a pequeños cambios en las dimensiones del radio del núcleo y el espesor de la cubierta, así que es necesario un delicado equilibrio de ambas para un ajuste óptimo. Los resultados sugieren que, si la fluencia aumenta, el espesor del óxido disminuye, a partir de 0.2 nm. debajo de 0.04 nm (capa molecular), siendo incluso esta capa delgada capaz de desplazar al rojo la posición del pico del plasmón en cerca de 5 nm.. Aunque el radio del núcleo de las Nps generadas está en el rango 1 - 4 nm para todas las fluencias usadas, *el espesor de la cubierta de óxido de plata es una función inversa de la fluencia*. Estos espesores pueden ser controlados usando valores convenientes de fluencia.

ANEXOS.

A1. Introducción: Generalizaciones Del Tratamiento Para La Función Dieléctrica En Compuestos Complejos.

La síntesis e investigación de aleaciones bimetalicas a escala nanoestructurada han recibido gran atención debido a la interesante configuración de sus bandas de energía para plasmones superficiales. Presentan también propiedades ópticas no lineales especialmente en la generación de tercera armónica ya que son bastante diferentes comparadas con aquellas de los metales individuales. También las partículas bimetalicas son útiles para el “etiquetado” biológico y scattering Raman Superficial Reforzado conocido como SERS por sus siglas en inglés.

A1.1 Propiedades Intrínsecas De Un Metal Nanoestructurado..

Las propiedades intrínsecas de un metal nanoestructurado están principalmente determinadas por su tamaño, forma, composición y cristalinidad (estructuración cristalina).

Una de las principales características ópticas de las nanoestructuras metálicas es su amplio rango en longitudes de onda de absorción en el visible. En el caso de un nanocluster magnético la magnetización dentro de una partícula de aleación depende fuertemente del contenido en fase metálica de los dos componentes en el clúster y puede variar mucho el valor de saturación de la magnetización o la distribución desde un dominio individual hasta un multidominio en plata mostrando colores muy intensos que están ausentes en materiales masivos (bulk). El origen de tal absorción yace en la presencia de plasmones superficiales debida a oscilaciones colectivas de electrones libres originadas por la absorción de ondas electromagnéticas. Por medio de la elección de la composición inicial es posible seleccionar la frecuencia de resonancia de los plasmones superficiales. Este es un aspecto importante relacionado a la fabricación de filtros de colores, polarizadores y sensores ópticos.

A1.2 Fabricación de Nanocomposites.

Los diámetros de las partículas están restringidos por el uso de polímeros solubles y ligandos orgánicos. Para proteger las características ópticas de las Nps. metálicas estas son *recubiertas o embebidas en matrices poliméricas*. Estas matrices

A2 Breve descripción de las teorías comúnmente aplicadas para el cálculo de la función dieléctrica de sistemas más complejos.

dan la posibilidad de controlar por medio de esfuerzos o gradientes térmicos las propiedades de los nanocomposites.

A1.3 Teorías y técnicas empleadas en el estudio de Nps.

El estudio del *crecimiento* permite analizar la composición de las Nps metálicas y es posible por medio del estudio de la cinética de formación de los clúster.

La *espectroscopía de tiempo real* permite analizar la composición de las Nps metálicas ya que tienen pronunciada absorción en el visible y son influenciadas por su composición. Los *plasmones polaritones superficiales* o resonancia plasmónica de partículas pueden ser explicados por métodos de la electrodinámica clásica [113]) o microscópicamente por la *teoría de la densidad funcional*. Ya fue visto que de acuerdo al corrimiento de la resonancia plasmónica se puede determinar el espesor de la nanocubierta de una nanopartícula. El último punto de vista es autoconsistente por estar basado en condiciones ab initio, pero requiere mucho más tiempo de cómputo y tiene muchas restricciones para aplicarse a grandes clústeres. La aproximación basada en la teoría de Mie es la más aplicada. Esta funciona para nanoclústeres de tamaño mayor que unos pocos nanómetros, donde los efectos cuánticos de tamaño son despreciables. Algunos estudios sobre aleaciones bimetalicas se encuentran en [115][116][117][118][119] En algunos trabajos se utiliza un *modelo de absorción* para Nps metálicas de aleaciones embebidas en una matriz polimérica.

A2 Breve descripción de las teorías comúnmente aplicadas para el cálculo de la función dieléctrica de sistemas más complejos.

Las primeras expresiones desarrolladas para el cálculo de extinción para partículas tipo núcleo-cubierta son válidas para una variación radial abrupta en la composición del material considerando funciones dieléctricas relativas m_1 y m_2 entre los componentes y entre la cubierta y el medio. Si se debe considerar una aleación (por ejemplo una bimetalica) debemos expresar de manera conveniente la función dieléctrica, los formalismos para caracterizar la función dieléctrica van desde tratamientos por *extensión de la teoría de Mie* basados en ajustes sobre mediciones de la extinción óptica ([117][124]), hasta el desarrollo de la *teoría de la densidad funcional* DFT

A2 Breve descripción de las teorías comúnmente aplicadas para el cálculo de la función dieléctrica de sistemas más complejos

considerando una aproximación local de la densidad: LDA ([118][119]) o la *teoría del medio efectivo* para el estudio de composites en partículas con estructura tipo núcleo cubierta o core shell. Estos medios a diferencia de los tratados por teoría de Mie tienen *alta densidad* [119] La *teoría de la hibridización* ([118][121]) es una teoría de escala media que permite comprender la interacción de resonancias para estructuras núcleo cubierta por ejemplo o sistemas multicapas. Otro aspecto que se puede mencionar es la influencia de los electrones interbanda [125]

A2.1 Cálculo de la extinción para partículas tipo núcleo- cubierta.

Analizaremos una partícula cuyo índice de refracción cambia en la dirección radial. En primera instancia este cambio será abrupto como sucede en las partículas con cubierta. Resolviendo las ecuaciones de Maxwell con las condiciones de contorno apropiadas, los coeficientes de scattering resultan:

$$a_n = \frac{\psi_n(y)[\psi'_n(m_2 y) - A_n \chi'_n(m_2 y)] - m_2 \psi'_n(y)[\psi_n(m_2 y) - A_n \chi_n(m_2 y)]}{\xi_n(y)[\psi'_n(m_2 y) - A_n \chi'_n(m_2 y)] - m_2 \xi'_n(y)[\psi_n(m_2 y) - A_n \chi_n(m_2 y)]} \quad \text{A2.1.1}$$

$$b_n = \frac{m_2 \psi_n(y)[\psi'_n(m_2 y) - B_n \chi'_n(m_2 y)] - \psi'_n(y)[\psi_n(m_2 y) - B_n \chi_n(m_2 y)]}{m_2 \xi_n(y)[\psi'_n(m_2 y) - B_n \chi'_n(m_2 y)] - \xi'_n(y)[\psi_n(m_2 y) - B_n \chi_n(m_2 y)]} \quad \text{A2.1.2}$$

$$A_n = \frac{m_2 \psi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x) - m_1 \psi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x)}{m_2 \chi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x) - m_1 \chi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x)} \quad \text{A2.1.3}$$

$$B_n = \frac{m_2 \psi_n(m_1 x) \psi'_n(m_2 x) - m_1 \psi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x)}{m_2 \chi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x) - m_1 \psi'_n(m_1 x) \chi_n(m_2 x)} \quad \text{A2.1.4}$$

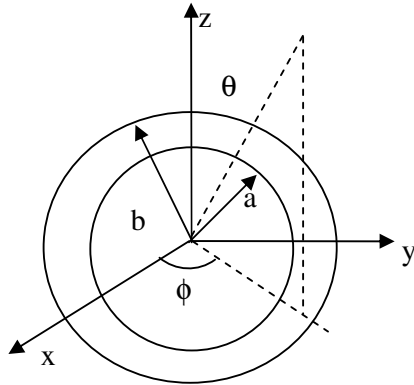


Fig A2.1.1 Esquema de la distribución de índices para el cálculo de extinción en una partícula core shell.

Donde m es el índice relativo entre el material que constituye la nanoestructura y el medio. Una implementación de este cálculo puede verse en Bohren y Hufmann [5] o en [122].

$$\text{Como } C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re}\{J(0)\} \quad \text{A2.1.5}$$

$$\text{donde } J(0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n+1}{2} (a_n + b_n) \quad \text{A2.1.6}$$

pero ξ_n , ψ_n, χ_n son desarrollables en series de Ricatti Bessel y así pueden expresarse función de m el índice relativo. De este modo dada la relación entre el índice y la función dieléctrica, el índice y la sección eficaz C_{ext} debemos indicar la dependencia de este último con el radio. Esta como vimos es

$$\gamma = \gamma_{bulk} + v_f / R \quad \text{A2.1.7}$$

A2.2 Teoría de la hibridización

Los métodos de cálculo como **DDA** (Aproximación por Dipolos Discretos) y **FDTD** Diferencias finitas en el dominio del tiempo) proveen resultados de la respuesta óptica (extinción) de partículas de forma arbitraria, pero no se extraen de ellos nuevos conocimientos de la resonancia plasmónica. En cambio, la *teoría de la hibridización* plasmónica permite una aproximación conceptual referida a resonancias de nanoestructuras complejas. Este es un método electromagnético de mesoescala análogo a como los orbitales atómicos interactúan para formar orbitales moleculares en teoría de estructura electrónica. La *teoría de la hibridización* descompone una estructura o nanocomposite en formas más elementales (una esfera y una cavidad) y entonces calcula como la resonancia plasmónica de cada estructura interactúa o se hibridiza con cada una de las otras. Esta teoría habilita a los científicos a predecir basados en la intuición de la teoría molecular el comportamiento plasmónico de nanoestructuras complicadas

En resonancias de nanoesferas núcleo -cubierta se concluye que:

- 1) El ancho de banda excede al de las nanopartículas sin cubierta (plasmón sintonizable por nanocubierta)
- 2) La frecuencia de resonancia es muy sensible al medio que la rodea.

La teoría de hibridación establece que, el cambio en la frecuencia de resonancia puede interpretarse como la hibridación entre las frecuencias de resonancia esencialmente fijas de una nanoesfera y de una nanocavidad [121]. Las soluciones a este problema se encuentran proponiendo campos expresados como sumatorias de armónicos esféricos para luego obtener la densidad de corriente, y la densidad de carga para el caso de una cavidad esférica y para el caso de una esfera de radio mayor que la cavidad. Las expresiones anteriores se superponen y obteniendo el Lagrangiano del sistema se obtienen las bandas de energía correspondientes a la división del nivel de energía de resonancias plasmónica en un plasmón de baja energía simétrico (ligado) y otro de alta energía o (antiligado)

Si se ignoran los efectos de la polarizabilidad dieléctrica del metal debido a los núcleos iónicos y al medio, el campo en una *cavidad esférica* de radio a expresado como armónicos esféricos $Y_{lm}(\omega)$ obtenida resolviendo la ecuación de Laplace

$$\eta(r, \Omega) = \sum_{l,m} \sqrt{\frac{a^{2l+1}}{l+1}} \dot{C}_{lm}(t) r^{-l-1} Y_{lm}(\Omega) \quad \text{A2.2.1}$$

donde l es el momento angular y m es el índice azimutal. C_{lm} son constantes de normalización.

Las expresiones para la corriente y la densidad superficial de carga σ_c son

$$j(t, r, \Omega) = \sum_{l,m} n_0 e \sqrt{\frac{a^{2l+1}}{l+1}} \dot{C}_{lm}(t) \nabla(r^{-l-1} Y_{lm}(\omega)) \quad \text{A2.2.2}$$

$$\sigma_c(t, \Omega) = n_0 e \sum_{l,m} \sqrt{\frac{l+1}{a^3}} C_{lm}(t) Y_{lm}(\Omega) \quad \text{A2.2.3}$$

Un cálculo directo de la energía electrostática y cinética conduce al lagrangiano

$$L_C = \frac{n_0 m_e}{2} \sum_{l,m} [\dot{C}_{lm}^2 - \omega_{C,l}^2 C_{lm}^2] \quad \text{A2.2.4}$$

Este Lagrangiano a su vez se reduce a un set de osciladores desacoplados de frecuencia $\omega_{C,l}$ la cual es la frecuencia del plasmón predicha por Mie

$$\omega_{C,l} = \omega_B \sqrt{\frac{l+1}{2l+1}} \quad \text{A2.2.5}$$

Se sigue un proceso similar para una esfera metálica de radio b mayor que a . Las ecuaciones son similares. Así para el campo tenemos

$$\eta(r, \Omega) = \sum_{l,m} \sqrt{\frac{1}{lb^{2l+1}}} \dot{S}_{lm}(t) r^l Y_{lm}(\Omega) \quad \text{A2.2.6}$$

S_{lm} son constantes de normalización para una esfera sólida. Análogamente la densidad de corriente j y carga σ son

$$j(t, r, \Omega) = \sum_{l,m} n_0 e \sqrt{\frac{1}{lb^{2l+1}}} \nabla (\dot{S}_{lm}(t) r^l Y_{lm}(\omega)) \quad \text{A2.2.7}$$

$$\sigma_c(t, \Omega) = n_0 e \sum_{l,m} \sqrt{\frac{1}{b^3}} S_{lm}(t) Y_{lm}(\Omega) \quad \text{A2.2.8}$$

El lagrangiano para una esfera es

$$L_C = \frac{n_0 m_e}{2} \sum_{l,m} [\dot{S}_{lm}^2 - \omega_{C,l}^2 S_{lm}^2] \quad \text{A2.2.9}$$

Finalmente los modos resonantes para una esfera sólida

$$\omega_{S,l} = \omega_B \sqrt{\frac{1}{2l+1}} \quad \text{A2.2.10}$$

A2.3 Hibridización de nanocubiertas metálicas.

Definiremos la relación de aspecto x como el cociente entre los radios menor y mayor

$x = a/b$ La solución general para η es

$$\eta(r, \Omega) = \sum_{l,m} \left(\sqrt{\frac{a^{2l+1}}{l+1}} \dot{C}_{lm}(t) r^{-l-1} + \sqrt{\frac{1}{lb^{2l+1}}} \dot{S}_{lm}(t) r^l \right) Y_{lm}(\Omega) \quad \text{A2.3.1}$$

La densidad de cargas superficiales en la cavidad y fuera de ellas es

$$\sigma_c(t, \Omega) = n_0 e \sum_{l,m} \left[\sqrt{\frac{l+1}{a^3}} C_{lm}(t) - x^{l-1} \sqrt{\frac{1}{b^3}} S_{lm}(t) \right] Y_{lm}(\Omega) \quad \text{A2.3.2}$$

Y en la otra superficie

$$\sigma_s(t, \Omega) = n_0 e \sum_{l,m} \left[-x^{2l+1} \sqrt{\frac{l+1}{a^3}} C_{lm}(t) + \sqrt{\frac{1}{b^3}} S_{lm}(t) \right] Y_{lm}(\Omega) \quad \text{A2.3.3}$$

El lagrangiano del sistema resulta

$$L_{ns} = (1 - x2l + 1) [L_C + L_S + n_0 m_e \omega_{C,l} \omega_{S,l} x^{l+(1/2)} C_{lm} S_{lm}] \quad \text{A2.3.4}$$

Para cada número angular l , el sistema tiene 2 frecuencias fundamentales

$$\omega_{l\pm}^2 = \frac{\omega_B^2}{2} \left[1 \pm \frac{1}{2l+1} \sqrt{1 + 4l(l+1)x^{2l+1}} \right] \quad \text{A2.3.5}$$

Las frecuencias obtenidas coinciden con las obtenidas con la teoría de Mie y las dadas por la mecánica cuántica. Las frecuencias de resonancia de la nanocubierta pueden considerarse como la interacción entre los plasmones superficiales de una nanocavidad y una nanoesfera. Esta interacción resulta en un desdoblamiento de la resonancia plasmónica en una banda de energía menor correspondiente a un plasmón simétrico (ligado) y otra de alta energía correspondiente a un plasmón antisimétrico (antiligado). Existen dos tipos de interacción una fuerte y una débil. Los plasmones ligados tienen mayor momento dipolar que los antiligados y por tanto se acoplan más fácilmente a la radiación incidente. La fuerza de la interacción depende de la *relación de aspecto* x . Así la energía de la resonancia plasmónica no depende solo de las energías de la esfera y la cavidad constituyentes, sino también de la relación de aspecto. (espesor de la nanocubierta/diámetro de la partícula).

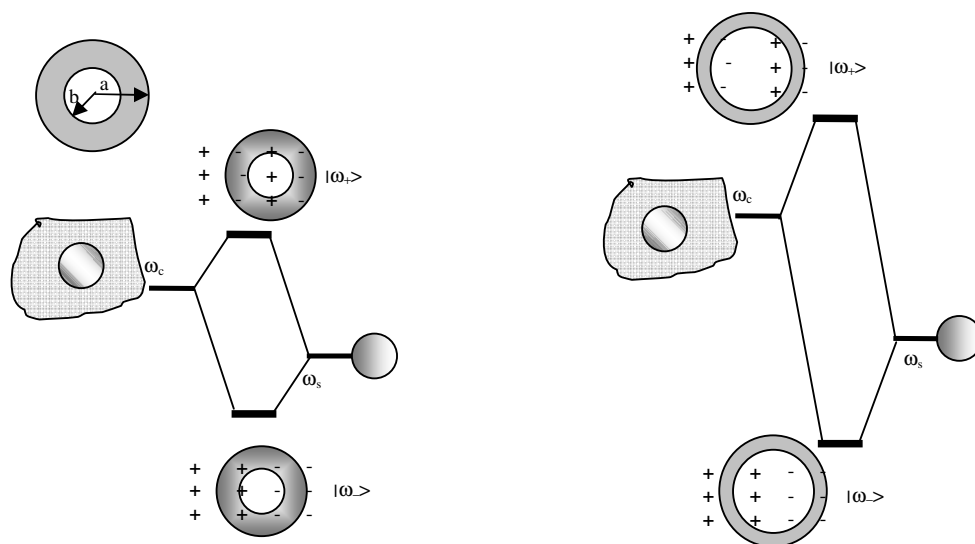
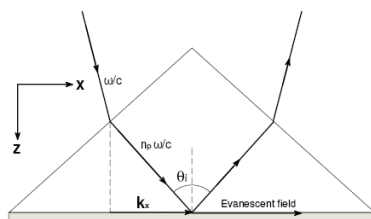


Fig A2.3.1 Esquema de las interacciones plasmónicas. Diagramas para hibridización débil y fuerte (según la relación de aspecto) entre niveles de una cavidad de radio b y una esfera de radio a



Esquema de un sensor de tipo Kretschmann

CAPITULO VI. Procedimiento Híbrido para la determinación de espesores.

VI.1 Medidas de Espesores en Películas Delgadas.

VI.1.1 Dispositivo de Kretschmann.

La medida de *espesores nanométricos* utilizando plasmones superficiales en interfaces entre películas delgadas de metal y dieléctrico se remonta a 1965 [126] (Raether). Sin embargo la actual demanda de dispositivos de detección utilizados en los campos industriales y científicos con propósitos de detección impone la necesidad de continuar explorando esta técnica con el objeto de diseñar dispositivos reproducibles y más compactos. Se aborda aquí la teoría relativa al diseño de un sensor de Kretschmann específico, aplicable para determinar el crecimiento del espesor del óxido de plata sobre una película delgada de plata utilizando oxidación directa. Se estudian las características particulares en medidas de reflectividad efectuadas en estructuras de múltiples capas para ambas polarizaciones de onda: paralela (p o Transversal Magnética, TM) y perpendicular (s o Transversal Eléctrica, TE) en función del ángulo de incidencia. En principio, la posición del valle de resonancia del plasmón superficial (SPR) así como su ancho medio a altura mitad (FWHM), dependen fuertemente del espesor del óxido de plata. Para polarización de onda s, se observa un amplio valle, esto si el ángulo de inspección es más grande que el ángulo de *reflexión total interna* (conocido como TIR por su acrónimo en inglés) cuando se estudia un espesor suficientemente grande de óxido de plata, debido al modo óptico de acople de la guía de onda (en las interfaces metal dieléctrico solo sobreviven los modos TM ver [126][142]).

Además, se estudió la reflectividad, para ángulos fijos en ambas polarizaciones como función del espesor del óxido de plata. La dependencia de parámetros relevantes con el espesor del óxido de plata se puede representar por funciones específicas a su vez utilizables como *curvas de calibración* para diferentes rangos de espesor. Considerando este amplio conjunto de características, se propone un *protocolo de*

medidas para determinar el espesor del óxido de plata partiendo de una película de plata de 45 nanómetros de espesor que será convertida gradualmente en óxido de plata por exposición a una atmósfera enriquecida en oxígeno.

VI.1.2 Aplicaciones.

Las películas delgadas de óxido de plata se han utilizado en la industria fotográfica y también en aplicaciones eléctricas (electrodos de batería). En el área de los componentes optoelectrónicos, estos films son importantes en la superficie del fotocátodo de tipo S-1 para fotomultiplicadores de respuesta rápida en los rangos del espectro visible- IR cercano [127], así como en el almacenamiento de datos en medios magnetoópticos debido a sus características físicas únicas [128]. Como aplicaciones emergentes podemos mencionar: Scattering Superficial Raman Reforzado (SERS) en dispositivos plasmónicos y la llamada súper resolución de estructuras de campo cercano (súper-RENS), utilizada para resolver señales débiles producidas por partículas más pequeñas que el límite de difracción [129][130][131]. Existen muchos trabajos que se ocupan del estudio del crecimiento del óxido de plata en diferentes sustratos bajo diversas condiciones experimentales [132][133][134][135]. Recientemente, Chandra Raju y otros.[136] estudiaron las características estructurales, eléctricas y ópticas de las películas del óxido de plata crecidas a varias presiones de oxígeno. Los cambios en esas características dependen de los tamaños de grano del Ag_2O que a su vez, se relacionan con el proceso de deposición. Cuando se induce la formación de óxido de plata sobre un film delgado de plata exponiendo la superficie libre del metal a un flujo de O_2 [132][133][134] o a un plasma rico en oxígeno [132], el incremento del espesor del óxido de plata se realiza a expensas de una disminución del espesor de plata metálica. El proceso de oxidación gradual produce cambios notables en las características de la estructura plata-óxido de plata. Para aplicaciones donde la oxidación es una consecuencia directa de la presencia de oxígeno libre en medios gaseosos o líquidos, o cuando se debe obtener cierto espesor de óxido para un uso específico, es importante disponer de una medida directa del espesor de la capa del óxido de plata durante el proceso de crecimiento. Tradicionalmente, se ha realizado esto usando la transmitividad de la luz blanca, basada en la transparencia de la capa del Ag_2O en la región visible [133][134][135], o con elipsometría espectroscópica [137], que permite determinar el espesor final y constantes ópticas. Alternativamente, cuando el índice de refracción complejo de la plata y del óxido de plata son conocidos, las características

plasmónicas de metales pueden considerarse una técnica precisa y de costo accesible para medir el espesor in situ en forma confiable y directa.

VI.1.3 Técnicas de Resonancia de Plasmones Superficiales y Acople Óptico de Modos en la Guía de Onda (OWMC).

La Resonancia del Plasmón Superficial (SPR) es una técnica versátil capaz de supervisar (detectar) procesos biológicos, químicos y físicos en la vecindad de interfaces metálicas [138][139][140]. La excitación óptica de SPR en una película metálica depende de la combinación del dieléctrico, del metal y de los medios circundantes. Una de las estructuras más simples en las cuales esta excitación puede ser obtenida es la configuración de Kretschmann, esta consiste de unas o más capas metálicas delgadas depositadas sobre la base de un prisma de material transparente (por ejemplo vidrio). Cuando una onda de luz monocromática con polarización p alcanza la interface vidrio-metal para cierto ángulo mayor que el ángulo TIR, excita una onda de plasmón superficial [141][142] que se propaga a lo largo de la interfaz metal-aire, causando un mínimo en la intensidad de luz reflejada dentro del prisma de vidrio. La posición del ángulo y la amplitud de este mínimo dependen de la longitud de onda incidente, del tipo de vidrio, del espesor de la capa de metal y de la composición de los medios circundantes. Aunque un haz con polarización s no puede excitar los plasmones polaritones superficiales [141], se pueden utilizar para generar *modos propagantes* en guías de onda plana, técnica que se conoce como acople óptico de modos en la guía de onda (OWMC por su acrónimo en inglés). Cuando se excita un modo en la guía de onda por medio de una onda oblicua incidente, se extrae energía de ella, así que la onda reflejada en la interfaz tendrá un mínimo de intensidad para ese ángulo de incidencia.

Ya que, las características químicas, eléctricas y ópticas de los materiales dependen de características a nanoescala, existe un aumento en la demanda para desarrollar procedimientos nuevos y confiables capaces de medir tamaños con un rango dinámico para monocapas de décimas de nanómetros de espesor. El espesor del átomo Al es de 14.4 Å. Una descripción de las monocapas puede verse en A Michaelides [143]

Se analizará en forma teórica la dependencia de varios parámetros en las medidas de reflectividad utilizando la configuración de Kretschmann lo que permitirá desarrollar un procedimiento para determinar el espesor de óxido de plata crecido en

VI.1.3 Técnicas de Resonancia de Plasmones Superficiales y Acople Óptico de Modos en la Guía de Onda (OWMC).

una película delgada de plata basada en una combinación de las medidas de SPR y de OWMC. Se propone estudiar el comportamiento de la reflectividad de un haz incidente monocromático con polarizaciones p y s en una configuración de tipo Kretschmann plata-óxido de plata para diferentes rangos de espesores de óxido del orden de los nanómetros. La investigación de parámetros como la posición del mínimo, el FWHM de la resonancia del plasmón y la reflectividad en ángulos específicos para ondas polarizadas s y p, pueden ser utilizadas para monitorear y determinar in situ el espesor de la capa del óxido durante el proceso del crecimiento. Una vez obtenidos los resultados será posible definir un protocolo de medida y luego establecer un procedimiento que podríamos llamar híbrido pues está basado en la reflexión SPR y en OWMC.

VI.1.4 Análisis Teórico y Diseño Experimental.

La figura **VI.1.4.1 (a)** muestra el arreglo experimental típico, diseñado para determinar el crecimiento del espesor del óxido de plata en una película de plata usando técnicas SPR y OWMC. Un haz láser de He-Ne se enfoca en un sensor de tipo Kretschmann montado en un goniómetro, después de pasar a través de un chopper, que modula mecánicamente el haz láser con la frecuencia de referencia que se aplicará a un amplificador lock in (LIA). La señal reflejada es detectada por un fotodetector (fotomultiplicador, fotodiodo), cuya salida alimenta la entrada de señal del LIA. Se logra así una detección sincrónica. Una fracción del haz incidente se muestrea con un divisor de haz (beam splitter) y a su vez se inyecta en un circuito para corregir posibles fluctuaciones lentas en la intensidad del láser. Una PC controla el goniómetro y registra la señal de C.C. proveniente del divisor de señales A/B.

VI.1.3 Técnicas de Resonancia de Plasmones Superficiales y Acople Óptico de Modos en la Guía de Onda (OWMC).

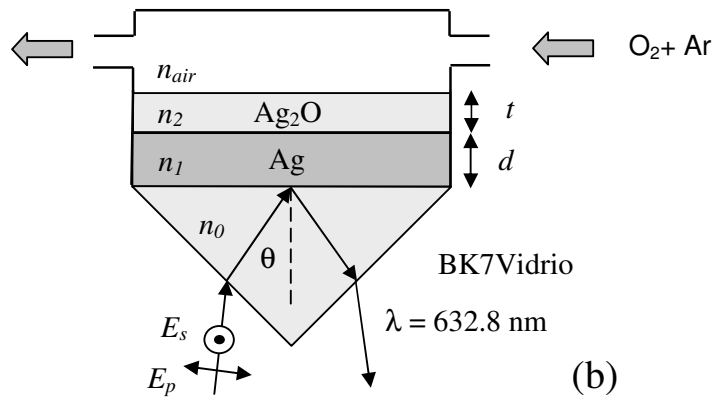
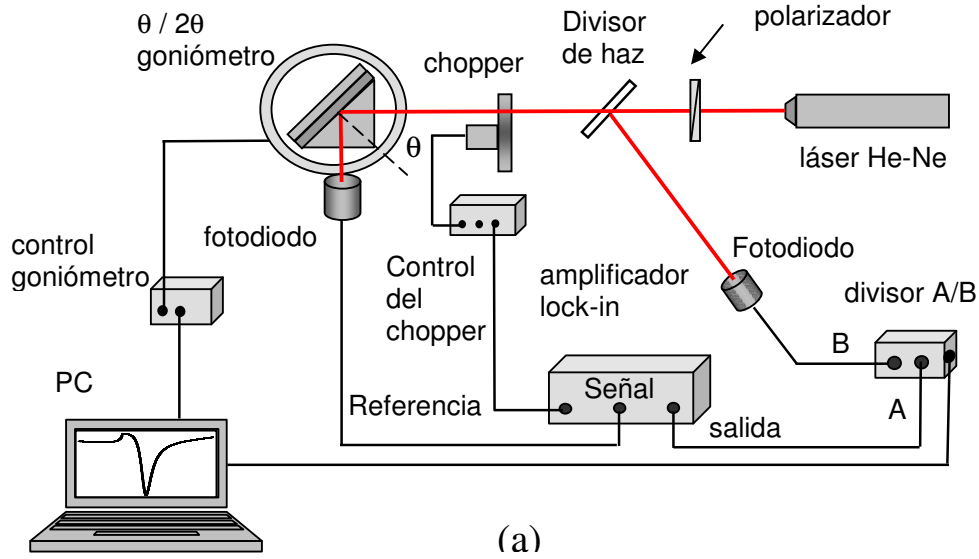


Fig VI.1.4.1: (a) Disposición experimental propuesta para detectar el crecimiento del espesor del óxido de plata en una película de plata usando SPR y OWMC; (b) detalle de la configuración de Kretschmann.

La figura VI.1.4.1 (b) muestra la configuración de tipo Kretschmann diseñada para detectar la formación de la capa de óxido de plata de *espesor* t crecido sobre una capa de plata delgada de *espesor* d . El sistema de múltiples capas Ag-Ag₂O está contenido en una cámara de reacción donde fluye una mezcla de oxígeno y un gas inerte para varias concentraciones relativas y velocidades de oxígeno.

Se ha utilizado un prisma cuyo material es BK7 como parte del sensor de configuración tipo Kretschmann. Cuando se produce la oxidación aplicando el

VI.1.3 Técnicas de Resonancia de Plasmones Superficiales y Acople Óptico de Modos en la Guía de Onda (OWMC).

procedimiento estándar de circulación (flujo) de oxígeno sobre la muestra [132][133][135], el espesor del óxido de plata t crece a expensas de una disminución del espesor de la capa de plata d .

Los pares de espesores que optimizan el ajuste de los datos experimentales (ver [132]) son representados como puntos en la figura VI.1.4.2, junto con un ajuste correspondiente a una regresión lineal. El módulo de la pendiente de esta regresión resulta ser 0.67, que produce un valor final para el espesor de Ag_2O (cuando no existen restos de Ag) cerca de 1.5 veces más grande que el espesor inicial del Ag, de acuerdo con los resultados dados por Schmidt y otros [144].

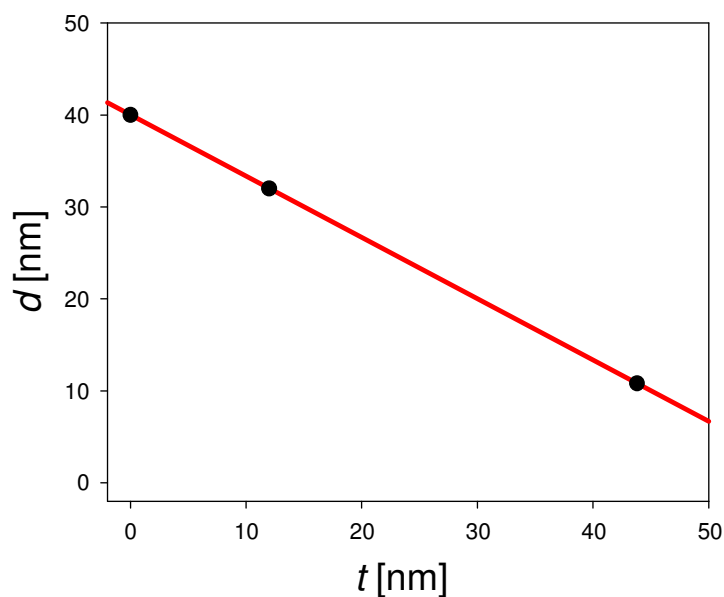
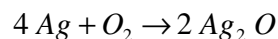


Fig. VI.1.4.2: Relación entre el espesor de plata (d) y espesor del óxido de plata (t). Los círculos representan los datos tomados de la referencia [132]. La línea sólida es un ajuste lineal de estos datos.

El mecanismo de conversión de plata en óxido de plata cuando se expone el metal a una atmósfera de oxígeno es gobernado por la reacción química:



VI 1.4.1

En la figura VI.1.4.2 se aprecia que un ajuste por regresión lineal es suficiente para comprobar que entre esos espesores existe una proporción constante. La misma será utilizada para nuestros cálculos. Además se aclara, que resulta ser independiente del espesor de plata inicial dado por la ordenada al origen. Particularmente, un valor de 45nm tomado como espesor de plata inicial, permite el uso de muchos parámetros apropiados para determinar el espesor de óxido de plata en el rango de 0 a 70

VI.1.3 Técnicas de Resonancia de Plasmones Superficiales y Acople Óptico de Modos en la Guía de Onda (OWMC).

nanómetros durante el proceso de oxidación. Las técnicas de crecimiento de la película de óxido de plata permiten el control del espesor del metal en el orden de 1nm o menos [132].

Para detectar la proporción (tasa) de crecimiento del espesor del sistema plata –óxido Ag_2O , se deben analizar diferentes parámetros característicos de las curvas de reflectividad correspondientes, tanto para polarización p (con estudio de SPR) como s (con OWMC).

VI.1.5 Formalismo para el Estudio de la Reflectancia. Matriz Característica en Sistemas Reflectores con Múltiples Capas.

La matriz característica de múltiples capas M_m para un sistema de dos capas (óxido de plata y plata) empotrado en cristal y aire como medios semi-infinitos como (figura VI.4.1 (b)) puede ser escrito como (ver [145] y capítulo I) :

$$M_m = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} = D_{\text{vidrio}}^{-1} \left(\prod_{j=1}^2 D_j P_j D_j^{-1} \right) D_{\text{air}} \quad \text{VI.1.5 1}$$

donde $j = 1, 2$ corresponden a plata y óxido de la plata respectivamente. Las matrices de interfaz de las capas D_j para polarización de onda p y s se definen como:

$$D_j^p = \begin{bmatrix} \cos \theta_j & -\cos \theta_j \\ n_j & n_j \end{bmatrix} \quad \text{VI.1.5 2}$$

$$D_j^s = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -n_j \cos \theta_j & n_j \cos \theta_j \end{bmatrix} \quad \text{VI.1.5 3}$$

Donde θ_j es el ángulo de incidencia para j-ésima capa y n_j denota j-ésimo índice de refracción de la capa. De forma similar, para vidrio y aire, las matrices de la interfaz se pueden escribir como:

$$D_{\text{glass}}^p = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\cos \theta \\ n_0 & n_0 \end{bmatrix}, \quad D_{\text{glass}}^s = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -n_0 \cos \theta & n_0 \cos \theta \end{bmatrix} \quad \text{VI.1.5 4}$$

$$D_{\text{air}}^p = \begin{bmatrix} \cos \theta_{\text{air}} & -\cos \theta_{\text{air}} \\ n_{\text{air}} & n_{\text{air}} \end{bmatrix}, \quad D_{\text{air}}^s = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -n_{\text{air}} \cos \theta_{\text{air}} & n_{\text{air}} \cos \theta_{\text{air}} \end{bmatrix} \quad \text{VI.1.5 5}$$

Las matrices de propagación P_j dentro de las capas puede ser escrito como:

VI.1.5 Formalismo para el Estudio de la Reflectancia. Matriz Característica en Sistemas Reflectores con Múltiples Capas

$$P_j = \begin{bmatrix} e^{-i\phi_j} & 0 \\ 0 & e^{i\phi_j} \end{bmatrix}$$

VI.1.5 6

Donde $\phi_j = \frac{4\pi n_j d_j \cos \theta_j}{\lambda}$ siendo λ la longitud de onda del incidente, d_j el espesor de la j-ésima capa, n_j el índice de refracción de la j-ésima capa y θ_j el ángulo del incidente en j-ésima capa.

En este formalismo, el coeficiente de reflexión de amplitud para ambas polarizaciones (E_p y E_s) se relaciona con la matriz de múltiples capas con la expresión:

$$r = \frac{M_{21}}{M_{11}}$$

VI.1.5 7

Finalmente, la reflectividad de la multicapa se puede calcular con el coeficiente de reflexión calculado para intensidades:

$$R = r r^*$$

VI.1.5 8

Para los cálculos, $\lambda = 632.8$ nm, el índice de refracción para vidrios BK7 en esta longitud de onda vale $n_0 = 1.515$ [146], los valores para los índices de refracción de Ag y Ag_2O (n_1 y n_2 respectivamente) fueron tomados de Johnson y Christy [147] y Pettersson y otros [137] respectivamente, mientras que el índice de refracción del aire se toma como $n_{\text{aire}} = 1$. Las curvas de SPR y OWMC en función del ángulo de incidencia se han calculado por medio de un paquete de software libre [148] para la reflectividad de multicapas, de acuerdo con el formalismo de la matriz de las ecuaciones VI.1.5 1 a VI.1.5 .8

VI.2 Análisis de los Resultados.

Se examinarán los parámetros característicos con polarizaciones s y p .(recordemos que sólo el modo p induce plasmones, sin embargo el s produce modos propagantes acoplados). Se verá que cada región de la respuesta en reflectancia corresponde a un parámetro cuya variación es notable en ese intervalo angular

VI.2.1 Sensibilidad de los Parámetros Resultantes. (Ondas con Polarización p)

VI.2.1.1 Ángulo Mínimo de Reflectividad para Reflexión Total Interna.

La figura **VI.2.1.1** muestra que las curvas de reflexión para polarización de onda p corresponden a diferentes espesores de plata-óxido tomando en cuenta la relación de la figura **VI.2.1.1**. La reflexión total interna (TIR) ocurre para $\theta_{\text{TIR}} = 39.4^\circ$, de acuerdo al prisma BK7 en la configuración de Kretschmann y al aire como medio circundante. La curva sólida corresponde a una capa de plata sin oxidar de 45nm. de espesor. Ésta muestra un mínimo en $\theta_0 = 41.8^\circ$. Cuando la capa de óxido comienza a crecer, se puede observar un corrimiento del mínimo hacia ángulos mayores. De los cálculos se puede observar que los espesores pequeños de óxido de plata producen un notable corrimiento del mínimo (θ') con respecto a θ_0 como así también un ensanchamiento del FWHM. Además, para ángulos más pequeños que el ángulo de TIR, se observan también cambios en la reflectividad, los cuales están relacionados con las variaciones de espesor de la capa de plata. En particular, la reflectividad a un ángulo fijo (θ) que podrá observarse en la figura **VI.2.1.1** está relacionado a los cambios mencionados. Si el espesor de la capa de plata permaneciera constante, no se observarían cambios en la reflectividad.

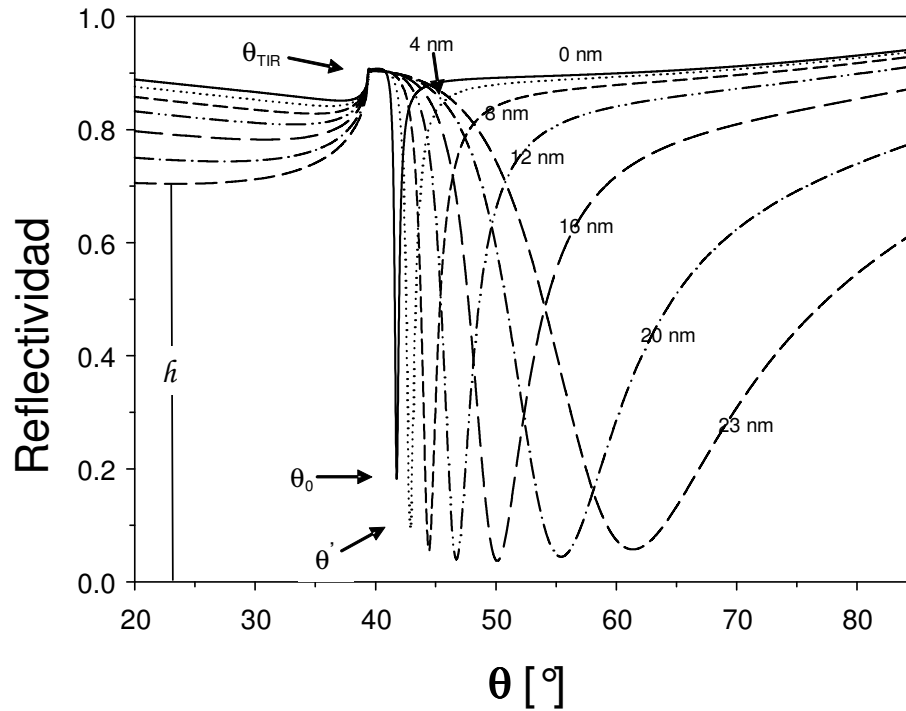


Fig VI.2.1.1: Reflectividad calculada para una onda polarizada p en función del ángulo de incidencia para varios espesores de Ag_2O crecidos sobre una capa de plata de $d = 45$ nanómetros de espesor inicial. Los mínimos se indican por θ' .

El ángulo del mínimo θ' tiene un desplazamiento no lineal para valores crecientes del espesor del óxido de plata t . La figura VI.2.1.2 representa θ' para ondas polarizadas p en función de t . Los puntos calculados se pueden ajustar por una función exponencial (de línea llena) que relaciona unívocamente el ángulo correspondiente al mínimo en un rango 40° a 85° para espesores de óxido t en un rango de 0 a 30 nanómetros.

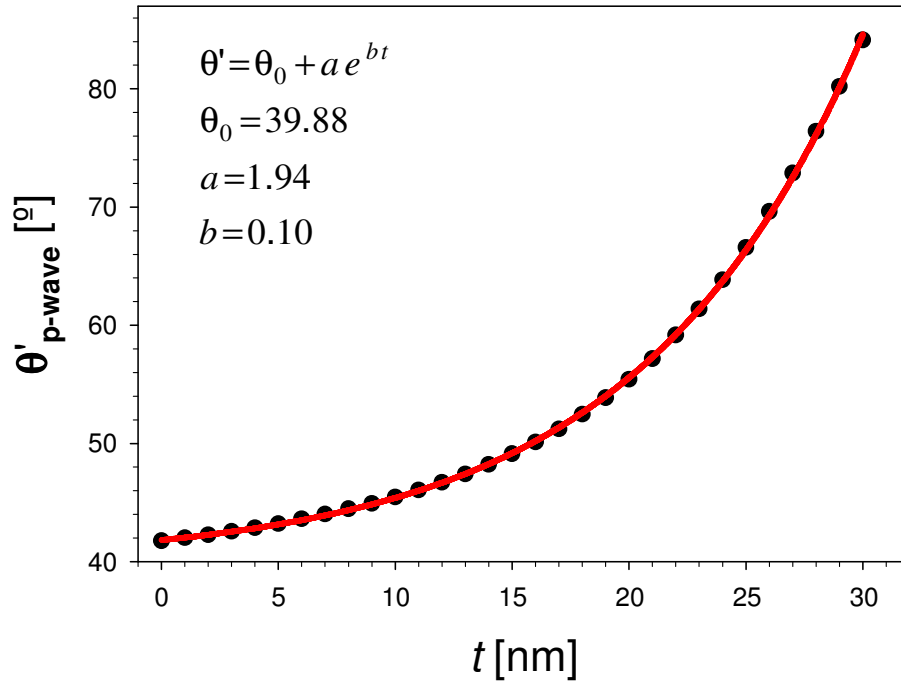


Fig. VI.2.1.2: θ para una onda polarizada p en función del espesor del óxido de plata t . La línea sólida representa la curva de ajuste que es una exponencial en el rango de espesores de 0-30 nanómetros

Haciendo referencia a la figura VI.2.1.2, puede verse que hay una diferencia medible en la reflectividad para el incremento del espesor del óxido de plata si el ángulo de observación se mantiene fijo en $\theta_0 = 41.8^\circ$ (plata sin oxidar).

VI.2.1.2 Reflectividad Diferencial.

La figura VI.2.2.1 muestra un esquema de la reflectividad diferencial $\mathcal{R} \equiv R(\theta_0, t) - R(\theta_0, 0)$ en función del espesor del óxido de plata t . Puede verse que la reflectividad diferencial satura para espesores mayores que 5 nanómetros. Sin embargo, es un parámetro muy sensible para espesores más pequeños que este valor, sugiriendo que puede ser efectivamente utilizado para determinar espesores de monocapas de óxido en este rango. El inset en la figura VI.2.1.2.1 muestra una ampliación de la reflectividad para espesores entre 0 y 5 nanómetros junto con la correspondiente curva de ajuste exponencial. La alta sensibilidad de las medidas de reflectividad en este rango resulta de la combinación de dos características: el corrimiento notable de la resonancia del plasmon para pequeños espesores del óxido junto con la agudeza del mínimo (valle) de la plata, como se puede ver en la figura VI.2.1.1.

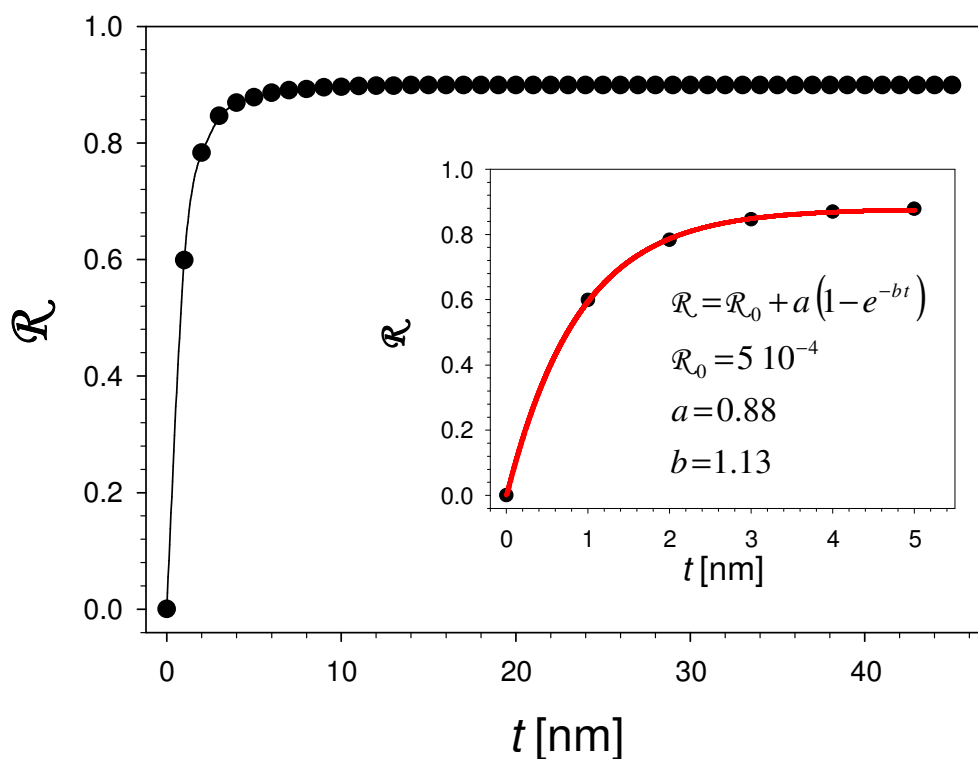


Fig VI.2.1.2.1: Reflectividad diferencial calculada $\mathcal{R}$ en función del espesor del óxido de plata t para una onda polarizada p. El inset muestra una ampliación de la curva en el rango de espesores de óxido de 0 - 5 nanómetros

VI.2.1.3 Ancho Medio a Altura Mitad.(FWHM).

El otro parámetro característico de las curvas de reflectividad es el FWHM para ondas polarizadas p. Como puede verse en la figura VI.2.1.3.1, el FWHM crece en forma monótona cuando el espesor de la capa del óxido de plata crece. La figura VI.2.1.3.1 muestra el FWHM de las curvas de reflectividad trazadas en función del espesor del óxido de plata. Este parámetro puede sólo ser definido apropiadamente para espesores de óxido de plata iguales o menores que 23 nanómetros, puesto que para espesores más grandes, las curvas de reflectividad carecen de la simetría necesaria para que el FWHM pueda ser definido. FWHM tiene una sensibilidad mayor para espesores de óxido de plata mayores que 5 nanómetros. Esta característica ofrece información complementaria a la reflectividad diferencial $\mathcal{R}$, que, según lo indicado arriba, muestra más sensibilidad para espesores menores que 5 nanómetros.

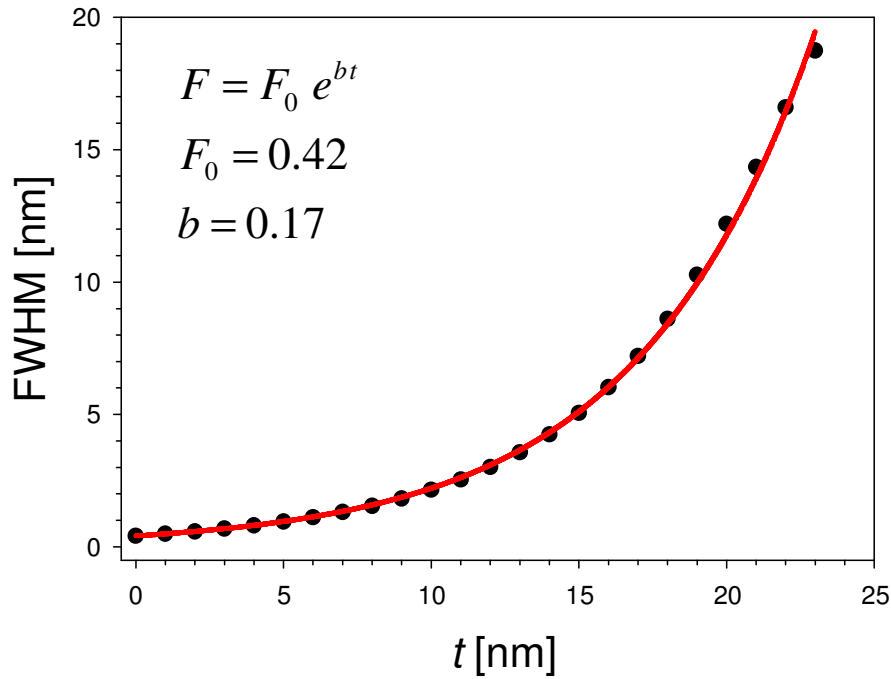


Figura VI.2.1.3.1: *FWHM (indicado como F en la ecuación del inset) de la curva de reflectancia calculada para una onda polarizada p para diferentes espesores t de óxido de plata Ag_2O crecidos sobre una capa de plata.*

VI.2.1.4 Reflectividad para Ángulos Menores que el Ángulo Crítico (TIR). $22\text{nm} < e < 45\text{nm}$

Otro parámetro de interés para caracterizar el espesor de óxido de plata es la reflectividad para los ángulos menores que el ángulo crítico de TIR. Esta reflectividad no es sólo una función del ángulo de incidencia sino también del espesor de la estructura multicapas. Puesto que el espesor del óxido de plata aumenta a expensas del espesor del film de plata con la relación obtenida en la figura VI.2.1.1.1, la reflectividad a un ángulo fijo (h) menor que el ángulo de TIR varía con el espesor de la capa de Ag_2O . Por inspección de las curvas en la figura VI.2.1.4.1, puede observarse que en $\theta = 25^\circ$, la reflectividad barre un rango apropiado de valores, que se pueden medir con suficiente exactitud. Este parámetro h para 25° y para una onda polarizada p está trazado en función del espesor del óxido de plata en la figura VI.2.1.4.1. Los puntos corresponden a los valores calculados, que se pueden ajustar por una curva tipo sigmoidea. Aunque esta curva es una función monótona del espesor del óxido en el rango completo de 0 a 67 nanómetros, la mayor sensibilidad, está dada por la mayor pendiente, como puede observarse en el intervalo central de 20 a 45 nanómetros.

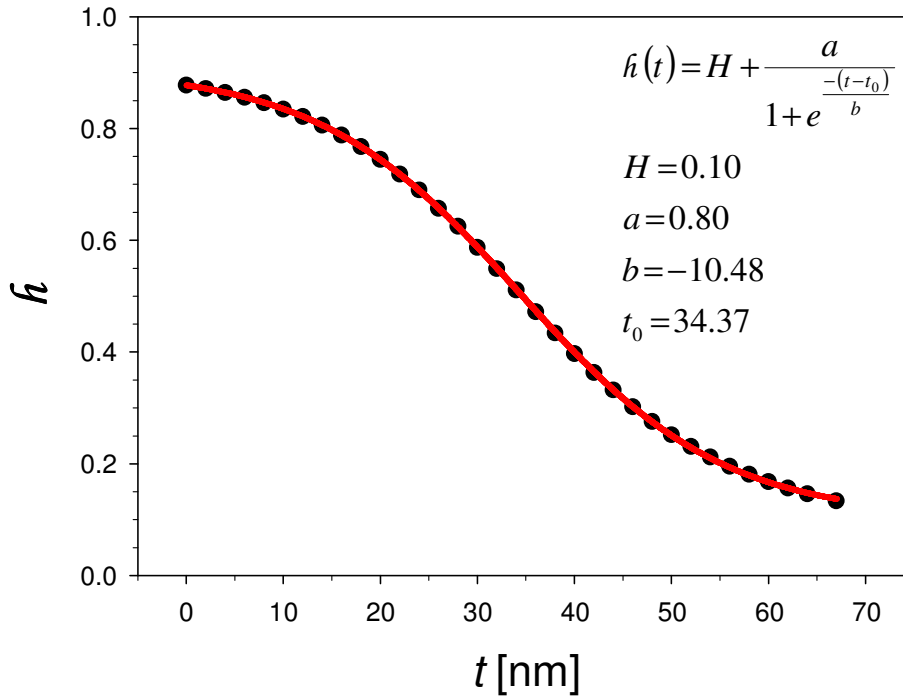


Fig VI.2.1.4.1: Valores calculados (círculos) y ajuste (línea sólida) de la reflectividad $\hat{h}$ para un ángulo de incidencia 25° , para una onda polarizada p en función del espesor t de Ag_2O .

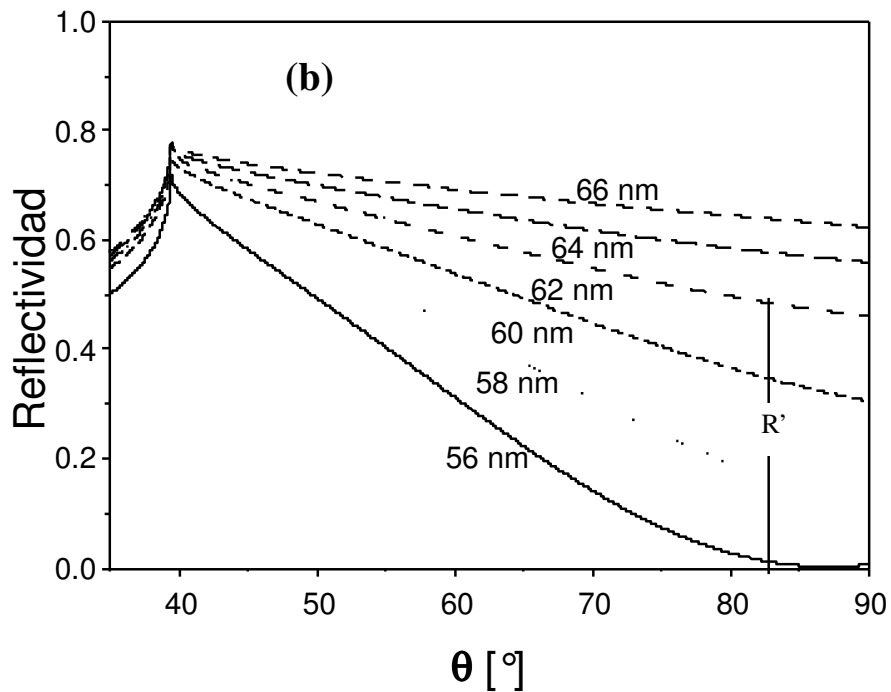
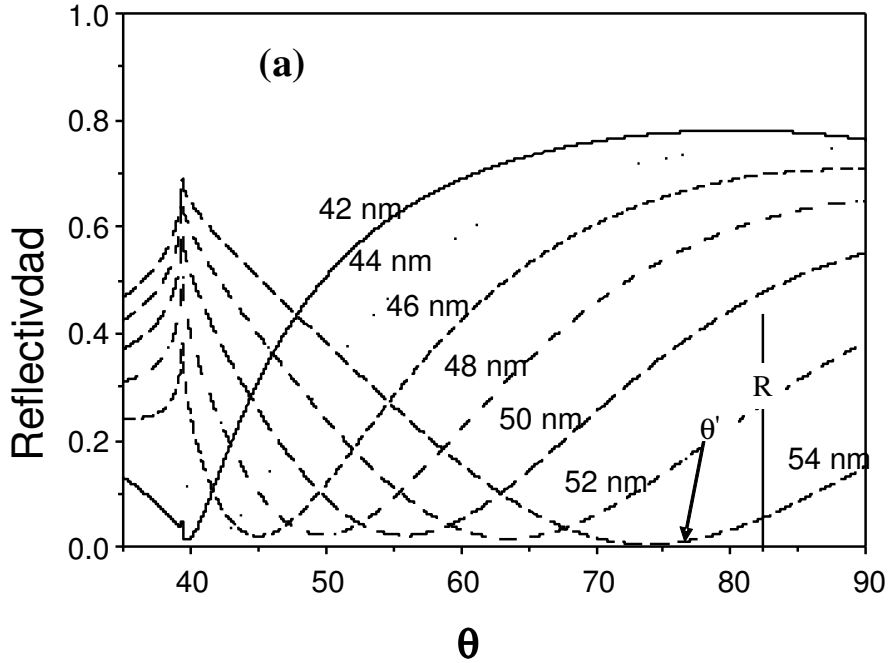
VI.2.2 Sensibilidad de los Parámetros Resultantes (Ondas con Polarización s) Espesores Mayores que 45 nm.

Para espesores de óxido de plata mayores que 45 nanómetros, el análisis para ondas con polarización p falla, puesto que el ángulo del mínimo del plasmon (θ') cae más allá de un rango medible (90°), el FWHM no se puede definir, la reflectividad diferencial $\mathcal{R}$ tiene un valor constante independiente del espesor y $\hat{h}$ tiene muy poca sensibilidad. En este caso, es interesante explorar la reflectividad para ondas con polarización s en la configuración de Kretschmann. La figura VI.2.2.1 muestra la reflectividad en función del ángulo de incidencia para varios espesores de Ag_2O . Para el rango de 42 a 55 nanómetros (figura VI.2.2.1 a), se puede observar que, a medida que el espesor del óxido de plata aumenta, los valles se hacen más amplios y sus mínimos se corren a ángulos mayores más allá del ángulo de TIR. Este mínimo se debe al modo guiado acoplado en la capa de óxido, que actúa como guía de onda óptica con pérdidas. El modo guiado acoplado toma energía del haz incidente, produciendo así un mínimo en

VI.2.2.1 Ángulo Mínimo de Reflectividad para Reflexión Total Interna ($e > 45\text{nm}$)

las curvas de reflectancia. La posición angular del mínimo θ' es una función monótona creciente del espesor de Ag_2O , aunque más allá de 55 nanómetros, θ' cae fuera del rango de ángulos medibles.

La figura **VI.2.2.1 b)** grafica las curvas de reflectividad para espesores de Ag_2O en el rango de 56 a 67 nanómetros. Debe notarse que no aparecen mínimos y ni decaimientos con pendiente negativa por encima del ángulo de TIR.



VI.2.2.1 Ángulo Mínimo de Reflectividad para Reflexión Total Interna ($e > 45\text{nm}$)

Fig VI.2.2.1: (a) Curvas de reflectividad para ondas polarizadas s en función del ángulo de incidencia para diferentes espesores de Ag_2O en el rango de 42 a 55 nanómetros; (b) Curvas de reflectividad para ondas polarizadas s con pendientes negativas para diferentes espesores de Ag_2O en el rango de 56 a 67 nanómetros.

VI.2.2.1 Ángulo Mínimo de Reflectividad para Reflexión Total Interna ($e > 45\text{nm}$)

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones, en la figura VI.2.2.1: se grafica θ' en función del espesor de Ag_2O en el rango de 42 a 55 nanómetros. Los puntos calculados se pueden ajustar por una curva cuadrática.

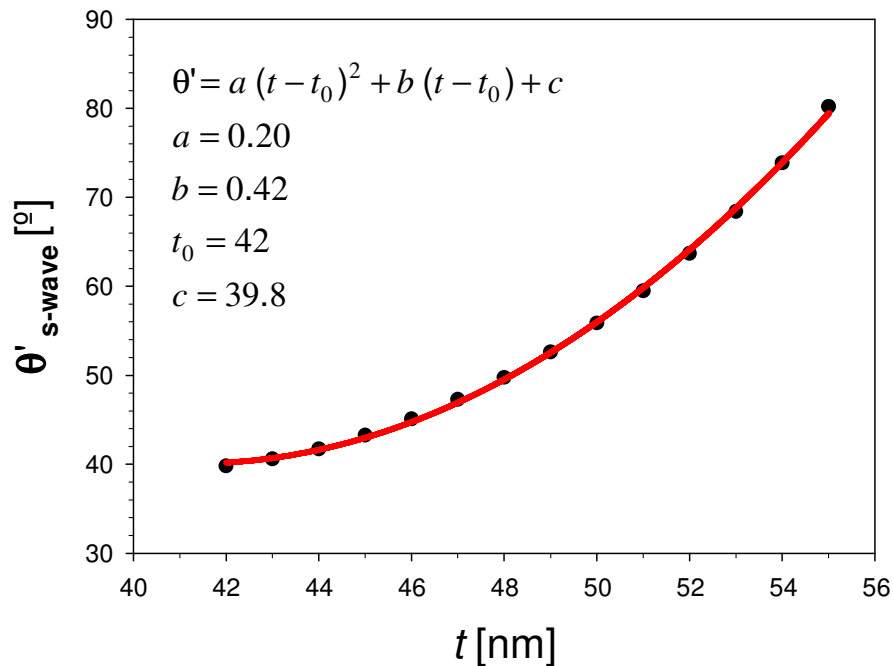


Fig. VI.2.2.1.1: Mínimo de la reflectividad (θ') en función del espesor t Ag_2O para una onda polarizada s . Los círculos corresponden a los valores calculados y la línea sólida al ajuste cuadrático.

Para este rango de espesores, un parámetro alternativo para la determinación del espesor del óxido de plata es la reflectividad a un ángulo fijo, más allá del ángulo de TIR. Como se puede ver en la figura VI.2.2.1.1, para un ángulo de 80° , las curvas de reflectividad barren un amplio rango de valores. La figura VI.2.2.1.2 muestra valores de reflectividad R calculados a 80° , para una onda con polarización s en función del espesor del óxido de plata t en el rango de 42 a 55 nm. Estos puntos se pueden ajustar por una curva tipo sigmoidea.

VI.2.2.2 Reflectividad Para el Ángulo de 80° (56nm<e<67nm)

Las curvas de reflectividad para espesores en el rango de 56 a 67 nanómetros tomadas a 80° barren el mismo intervalo que para el rango de espesores de 42 a 55 nm. generando así entrecruzamiento. Sin embargo, esta ambigüedad se puede solucionar si se toman en cuenta las *pendientes de las curvas en $\theta = 80^\circ$* .

Puede ser visto que, en este rango de espesores, las curvas de reflectividad tienen una pendiente negativa, mientras que las curvas de reflectividad para el rango de 42 a 55 nm tiene una pendiente positiva en $\theta = 80^\circ$. La figura VI.2.2.2.1 representa los valores de las curvas de reflectividad R' con pendiente negativa en 80° como función del espesor del óxido de plata. Las medidas experimentales de reflectividad en 80° junto con la pendiente se pueden utilizar para calcular el espesor del óxido en el rango mencionado.

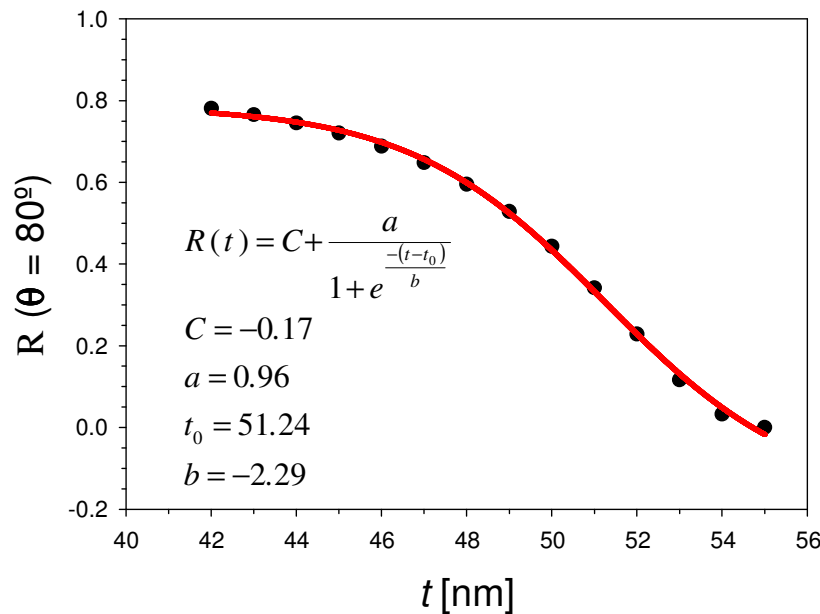


Fig. VI.2.2.2.1: Reflectividad R en $\theta = 80^\circ$ en función del espesor de Ag_2O para una onda polarizada

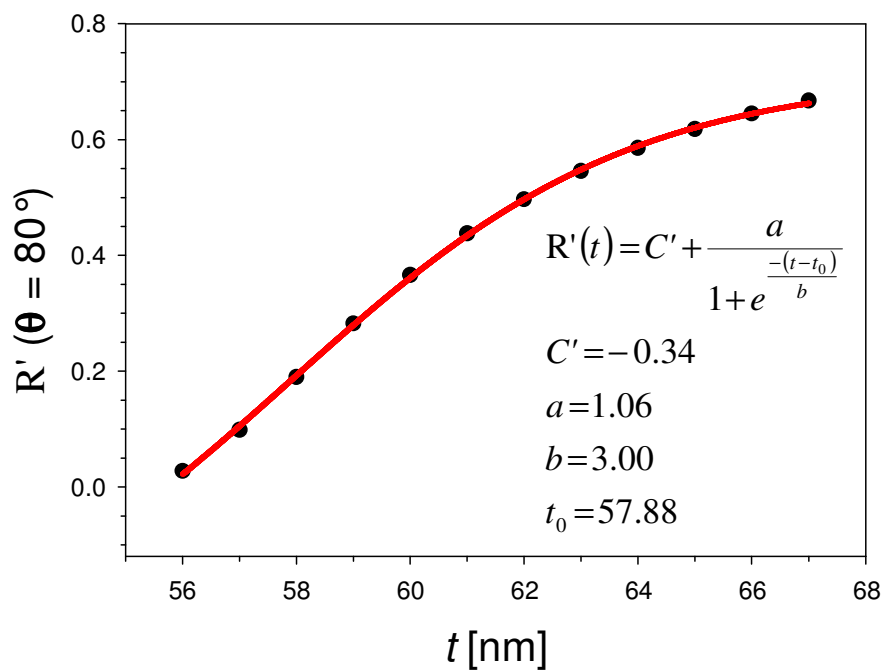
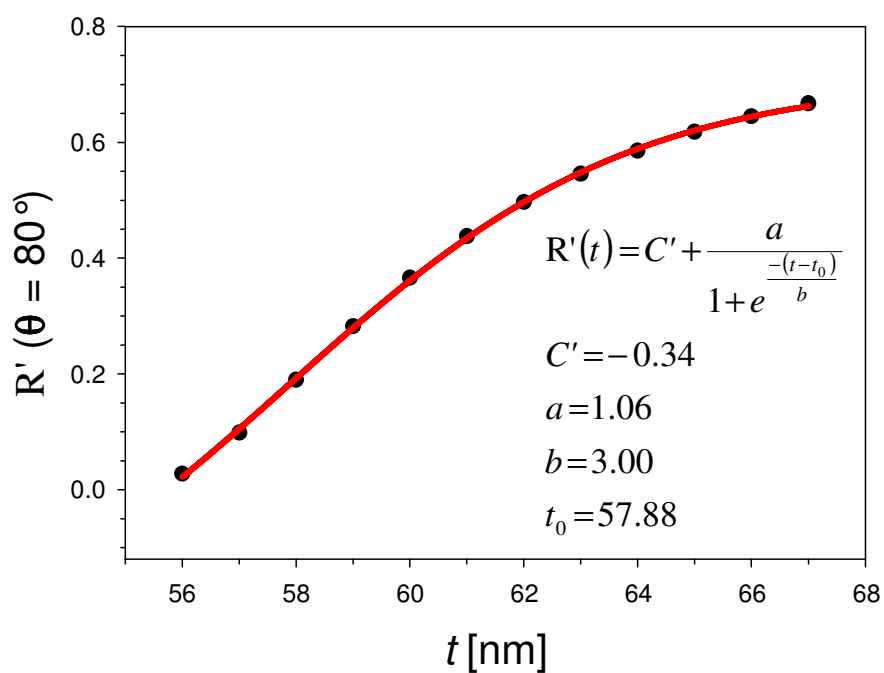


Fig VI.2.2.2.2: Reflectividad R' (con pendiente negativa) en $\theta = 80^\circ$ en función del espesor de Ag_2O para una onda polarizada s.

Tomando en cuenta estas características de las curvas de reflectividad para ondas con ambas polarizaciones p y s, se puede establecer un procedimiento híbrido de reflectancia SPR-OWMC para medir espesores de óxido, siguiendo el arreglo esquemático de la Fig. VI.4.1 (b):

1) Se configura el prisma de Kretschmann con una película de plata cuyo espesor inicial es de 45 nanómetros en un goniómetro con una exactitud de por lo menos 0.1°.

2) Antes de crecer cualquier óxido de plata, se ajusta el polarizador para un estado p de la onda y determina la posición angular del mínimo del plasmon (41.8°) para la película de plata inicial.

3) Cuando comienza el proceso de oxidación, se mide la reflectividad diferencial $\mathcal{R}$ a un ángulo fijo de 41.8°. De la ecuación en el inserto de la figura VI.2.1.2.1, $R = 5 \cdot 10^{-4} + 0.88(1 - e^{-1.13t})$, se puede determinar el espesor del óxido en un rango de $0 < t < 5$ nanómetros, ya que para espesores más grandes la reflectividad diferencial satura. Alternativamente, se puede utilizar la medida de la posición angular del mínimo $\theta' = 39.88 + 1.94 e^{0.1t}$, aunque con menos exactitud.

4) Cuando la reflectividad diferencial satura, se mide el mínimo θ' para una onda polarizada p y se recupera el espesor t para el intervalo de 5 a 30 nanómetros usando la ecuación $\theta' = 39.88 + 1.94 e^{0.1t}$ (Fig. VI.2.2.1.1). Alternativamente, en el rango de 0 a 25 nanómetros, se puede utilizar el análisis de FWHM, aunque los ángulos se deben ser totalmente explorados en el rango de 0 - 90° para calcular FWHM, en este caso se debe utilizar la ecuación. $F = 0.42 e^{0.17t}$

5) En el rango de $20 < t < 45$ nanómetros, es posible evaluar la reflectividad para una onda con polarización p a 25° (h en la figura VI.2.2.3.1) y determinar el espesor del

óxido de plata con la ecuación: $h(t) = 0.1 + \frac{0.8}{1 + e^{\frac{(t-34.37)}{10.48}}}$

6) Para el rango de $42 < t < 55$ nanómetros, se cambia el polarizador a la posición de polarización de onda s, se mide el mínimo θ' y determina el espesor del óxido de plata con la ecuación $\theta' = 0.2(t - 42)^2 + 0.42(t - 42) + 39.8$ (Figura VI.2.2.1.).

Alternativamente, se puede medir la reflectividad R a 80° con pendiente positiva y

recuperar el valor del espesor del óxido $R(t) = -0.17 + \frac{0.96}{1 + e^{\frac{(t-51.24)}{2.29}}}$ (Figura VI.7.3.1).

7) Finalmente, para medir el intervalo de $56 < t < 67$ nanómetros, es posible evaluar la reflectividad R' en 80° para polarización de onda s con pendiente negativa. El espesor

se puede determinar usando la ecuación $R'(t) = -0.34 + \frac{1.06}{1 + e^{\frac{-(t-57.88)}{3}}}$ (Fig. VI.2.2.2.2).

La tabla VI.7.3.1 resume los parámetros apropiados medibles usados para determinar el espesor del óxido en cada rango, junto con las ecuaciones de ajuste que relacionan los diferentes parámetros con el espesor t .

Espesor t Ag₂O	Parámetros medibles	
0 a 5 nanómetros	$\mathcal{R}$ (onda-p) $R = 5 \cdot 10^{-4} + 0.88(1 - e^{-1.13t})$	$\theta_{\min}$ (onda-p) $\theta' = 39.88 + 1.94 e^{0.1t}$
5 a 30 nanómetros	$\theta_{\min}$ (onda p) ; $\theta' = 39.88 + 1.94 e^{0.1t}$	
0 a 25 nanómetros	FWHM; $F = 0.42 e^{0.17t}$	
20 nm a 45 nm	$\hat{h}$ (en 25°, onda p), $\hat{h}(t) = 0.1 + \frac{0.8}{1 + e^{\frac{(t-34.37)}{10.48}}}$	
42 nm 55 nm	$\theta_{\min}$ (onda s) $\theta' = 0.2(t - 42)^2 + 0.42(t - 42) + 39.8$	R (en 80°, onda s, pendiente positiva) $R(t) = -0.17 + \frac{0.96}{1 + e^{\frac{(t-51.24)}{2.29}}}$
55 nanómetros a 67 nanómetros	R (en 80°, onda s, pendiente negativa) $R'(t) = -0.34 + \frac{1.06}{1 + e^{\frac{-(t-57.88)}{3}}}$	

Tabla VI.7.3.1 **Parámetros medibles para determinar el espesor de Ag₂O**

VI.3 Conclusiones.

VI.3.1 Discusión.

La determinación del crecimiento del espesor de óxido de plata por oxidación directa sobre una película delgada de plata es una medida fundamental para aplicaciones donde el espesor del óxido se relaciona directamente con las características ópticas o

eléctricas usadas como base para los dispositivos sensores. En algunos casos, un espesor específico del óxido puede ser necesario para una cierta aplicación, mientras que en otras, el conocimiento del espesor brinda información sobre la concentración del oxígeno en medios gaseosos o líquidos.

Para detectar el espesor del óxido de plata crecido sobre una película delgada de plata rodeada por una atmósfera que contiene oxígeno, se propone un nuevo método híbrido basado en las propiedades ópticas de la resonancia del plasmón superficial (SPR) y en el acoplamiento óptico de modos en guías de onda (OWMC) para polarización de onda p y s. Experimentalmente se propone una configuración de Kretschmann consistente en una película delgada de plata de espesor inicial de 45 nanómetros donde la reflectividad se puede medir como función del ángulo de incidencia. El análisis teórico de la dependencia de los parámetros específicos de la reflectividad para ambas polarizaciones con el espesor de la multicapa plata-óxido de plata sugiere que las curvas de calibración se puedan definir para estos parámetros en función del espesor de Ag_2O (t) para diferentes rangos de espesores. Estas curvas de calibración se pueden utilizar para determinar el espesor del óxido in situ durante el proceso de crecimiento, que es gobernado por un proceso de oxidación estequiométrico conocido.

Conclusiones Generales.

La *ingeniería de nuevos materiales* requiere la utilización de micro y nanoestructuras. Dado que las propiedades de las nanopartículas componentes se diferencian notablemente de su comportamiento como material volumétrico (bulk), para investigar y caracterizar esas propiedades se presentan aquí resultados y desarrollos particulares de técnicas ópticas empleadas para la determinación de tamaño de partículas tanto dieléctricas en el rango micrométrico como metálicas en el rango nanométrico. El fundamento de las técnicas está basado en el análisis espectroscópico de la radiación interactuante con el material particulado. Para el caso de partículas dieléctricas se implementó la llamada espectroscopía de retrodispersión, mientras que para partículas metálicas se recurre a la espectroscopía de resonancia de plasmones.

Dentro de la *interpretación de resultados espectroscópicos* realizados en esta tesis podemos mencionar la aplicación de la *Teoría de Mie* con el objetivo de determinar tamaños de micro y nanopartículas dieléctricas y metálicas.

En ese sentido, se elaboraron programas de cálculo en MATLAB y en Visual Basic para predecir la *extinción óptica*. A tal efecto se han utilizado las expresiones de Mie deducidas para la determinación de la extinción para partículas esféricas cuyos índices de refracción pueden ser reales o complejos. También se han aplicado *correcciones a la función dieléctrica de las partículas metálicas* específicamente en lo que se refiere a la corrección del amortiguamiento y su dependencia con el radio de las partículas. Esta última corrección se ha aplicado tanto a partículas descubiertas como a las de tipo núcleo cubierta. Los cálculos efectuados resultaron permitieron ajustar las *medidas de extinción* obtenidas experimentalmente por métodos espectroscópicos.

Por otra parte además del cálculo exacto de Mie existe la *aproximación electrostática* que puede deducirse como se indicó en el capítulo II o como una aproximación del cálculo exacto. Como analíticamente se obtienen expresiones más simples el tiempo de cálculo resulta menor y permite investigar la distribución de campo en forma numérica. La aproximación ha mostrado ser de utilidad en el rango donde el diámetro de las partículas es menor que la longitud de onda en un factor 20. Una de las principales aplicaciones de la aproximación electrostática es el cálculo aplicado a la determinación de espectros o distribuciones angulares de intensidades.

También hemos empleado la *transformada de Fourier* para determinación de tamaño de partículas dieléctricas en suspensiones mono y multimodales resultando un

método relativamente sencillo para la determinación de tamaños. El método combina resultados obtenidos empleando teoría de Mie y transformada de Fourier. Adicionalmente ha requerido de selección del rango de longitudes de onda empleado y filtrados de alta frecuencia por media móvil y baja frecuencia (remoción de la línea de base). Resultó eficaz explorando el rango del espectro visible y el IR cercano. El rango de tamaños de partículas abarcado ha sido desde el micrómetro hasta 60 micrómetros dependiendo la región del espectro electromagnético utilizada. Por otra parte la repetibilidad de los resultados ha permitido construir curvas de calibración y la posibilidad de disminuir la incertidumbre de medida por aplicación de operaciones de correlación sobre los espectros obtenidos. Este desarrollo a dado lugar a la patente “Procedimiento analítico y disposición para determinar el tamaño de partículas suspendidas en un medio líquido” Acta N° P050101083, Publicada en Boletín de Patentes del INPI, 12 de julio de 2006, Boletín N° 363, pp. 12, Año X ISSN 0325-6545 Autores Lucía Scaffardi, Fabián Videla y Daniel Schinca.

La aplicación de pulsos láser ultracortos para fabricar partículas metálicas de oro ha dado lugar a la discusión de los principales mecanismos involucrados en la fabricación y fragmentación, algunos de ellos son:

- Etapas en la formación de Nps fabricadas con ablación láser de pulsos ultracortos
- Modificación del espectro irradiado debido a efectos no lineales en el medio donde se sumerge la muestra (parámetro de Keldish).
- Formación del espectro supercontinuo debido a efectos no lineales en la banda UV
- Efectos en la *fragmentación* debido a la generación de súper continuo usando alternativamente, un cristal de zafiro externo a la muestra y también agua. La generación de súper continuo en agua parece tener un papel importante sobre la fragmentación de muestras de Nps de oro; atribuimos la mayor eficacia al extra ensanchamiento del súpercontinuo en la banda del azul.
- *Corrección de la función dieléctrica.* Dado que aparecen partículas de tamaño menor que 10 nm durante el proceso de fragmentación, debe tenerse en cuenta la dependencia de la función dieléctrica con el tamaño de partícula. Para esto, la función de dieléctrica fue corregida ya que cambia el factor de amortiguamiento,

esto puede entenderse considerando la disminución en la trayectoria libre media y el consecuente el aumento en las colisiones.

Se ha realizado asimismo, el estudio de la *función dieléctrica para partículas con cubierta* lo que condujo a los siguientes resultados y observaciones :

- Las Nps. *con núcleo y cubierta* presentan en el entorno cercano a la resonancia del plasmón un *ancho de banda generalmente más amplio* que las Nps con núcleo descubierto .
- Para Nps cuyos núcleos tengan radios más pequeños que 10 nm., pueden observarse marcadas diferencias entre espectros de extinción para núcleo descubierto y los espectros de extinción de las partículas tipo núcleo-cubierta (óxido de plata-plata).
- La utilización de la *aproximación electrostática* con la corrección por tamaño para partículas núcleo cubierta de radios menores que 10nm permite realizar un buen ajuste de espectros de extinción tomados de muestras fabricadas por ablación láser de pulsos ultracortos con suspensiones de partículas que presentan distribuciones núcleo cubierta.

Otro aspecto investigado ha sido el *modelado en forma matricial de la reflectancia en películas de óxidos metálicos* depositadas sobre metales. Su aplicación ha permitido establecer parámetros útiles característicos de la reflectancia para un amplio rango de espesores. Este rango debe, sin embargo, ser explorado con diferentes polarizaciones de la luz incidente sobre las muestras.

Como resultado de las mediciones efectuadas se han ampliado o desarrollo técnicas de laboratorio que fueron utilizadas para caracterizar y/o fabricar micro y nanoestructuras. Por ejemplo podemos mencionar los *sistemas espectroscopicos endoscópicos* Para el caso de *partículas dieléctricas* han mostrado ser apropiadas las técnicas para medición de scattering que utilizan sistemas endoscópicos de *retrodispersión o “backscattering”* cuya particularidad es que no requieren partes móviles. El principio de funcionamiento está basado en el análisis espectroscópico de la radiación interactuante con las muestras .Para implementar el dispositivo endoscópico se han utilizado fibras ópticas. El rango admisible combinando fuentes de luz visibles con infrarrojas para realizar medidas va de 1 a 60 μm . El método de medida es simple ya que requiere una mínima preparación de las muestras consistente

en elaborar suspensiones acuosas de partículas de látex. Puede ser empleado para determinar tamaños de partículas en muestras mono y polidispersas.

El diseño de métodos para funcionalización de nanopartículas metálicas sin cubierta empleando fluencia controlada de pulsos láser ultracortos, ha conducido al desarrollo de procedimientos experimentales que incluyen el micromaquinado y la espectroscopia. Se consideró la funcionalización como un proceso de dos etapas: fabricación y fragmentación. La *fluencia de fabricación* fue de 256 J/cm^2 y la suspensión obtenida presentaba un pico de extinción en 531 nm. Luego para examinar los efectos del supercontinuo en la *fragmentación* se aplicaron fluencias más bajas, es decir 3.4 , 0.017 y 0.855 J/cm^2 generadas con un cristal de zafiro en los primeros 2 casos y en agua en el tercero. En cada caso se observaron diferentes corrimientos del pico de extinción respecto de la suspensión inicial. En este sentido pudo observarse un corrimiento al azul en el plasmón presente en los espectros ópticos de extinción a medida que la fluencia disminuye. El cambio más grande fue obtenido para 0.855 J/cm^2 de fluencia, pues el pico del plasmón pasó a estar en 521 nm. respecto del pico de la solución inicial ubicado en 531 nm.

Ampliando, también se han desarrollado procedimientos para la funcionalización de partículas metálicas con cubierta utilizando fluencias controladas. Se analizó la extinción óptica de las suspensiones coloidales de Nps de Ag generadas usando un amplio rango de fluencias (60 J/cm^2 , 160 J/cm^2 , 800 J/cm^2 y 1000 J/cm^2) para caracterizar el tamaño del núcleo y espesores de la cubierta, con el objetivo de diseñar procedimientos de funcionalización. La longitud de onda del máximo para las fluencias más bajas fue de 428 nm., mientras que para el más alto fue 405 nm. Como ejemplo de los resultados obtenidos se destaca que aunque el radio del núcleo de las Nps generadas está en el rango 1 - 4 nm. para todas las fluencias usadas, *el espesor de la cubierta de óxido de plata es una función inversa de la fluencia*.

El análisis de reflectancia en películas delgadas, si bien no se ha implementado, permitió establecer un *protocolo de medidas secuencial*. Estas medidas se efectúan siguiendo nuestra propuesta de un nuevo *método híbrido* basado en las propiedades ópticas de la resonancia del plasmón superficial (SPR) y en el acoplamiento óptico de modos en guías de onda (OWMC). De acuerdo a este protocolo se realizaron *simulaciones de sistemas multicapa* de forma tal que pudieron establecerse curvas de calibración.

Se estudiaron las características particulares en medidas de reflectividad efectuadas en estructuras de múltiples capas aire, óxido de plata, plata, BK7, para ambas polarizaciones de onda: paralela (p o Transversal Magnética) y perpendicular (s o Transversal Eléctrica) en función del ángulo de incidencia. En principio, la posición del valle de resonancia del plasmón superficial (SPR) así como su ancho medio a altura mitad (FWHM), dependen fuertemente del espesor de las capas. Se logró extender el rango de medida de la técnica para determinación del crecimiento de espesores para películas delgadas explorando parámetros de las curvas de reflectancia para polarizaciones s y p. Los parámetros analizados para ondas polarizadas **p** son: *mínimo de reflectividad en función del ángulo de incidencia* cuya variación muestra ser válida para espesores entre 0 y 30 nm., valor de la *reflectividad para un ángulo fijo* característico según la composición de la multicapa.

Para valores de espesores menores que 5 nm resulta más sensible la reflectividad diferencial. El *ancho medio a altura mitad FWHM* tiene una sensibilidad mayor para espesores de óxido de plata mayores que 5 nanómetros, siendo complementaria con la técnica anterior. La reflectividad a un ángulo fijo menor que el ángulo de reflexión total interna resuelve espesores de manera eficaz entre 22 y 45 nm.

Los resultados de reflectividad para ondas polarizadas **s** se justifican ya que para espesores superiores a 45 nm los mínimos de reflectividad caen más allá del rango angular medible, el FWHM no se puede definir, la reflectividad diferencial $\mathcal{R}$ tiene un valor constante independiente del espesor de óxido de Ag y la reflectividad a un ángulo fijo tiene muy poca sensibilidad.

En el rango de 42 a 55 nanómetros la medida del ángulo donde ocurre el *mínimo de reflectividad (θ) en función del espesor* es suficientemente sensible para construir en ese rango una curva de calibración

La reflectividad para el ángulo de 80° por otra parte muestra ser lo suficientemente sensible para realizar determinaciones de espesor de óxido de Ag entre 56 y 67 nm

LINEAS A FUTURO

Dada la importante gama de aplicaciones dedicadas a la elaboración de dispositivos basados en estructuras plasmónicas como guías de onda plasmónicas, conmutadores ej plasmotiores, acopladores sublongitud de onda implementados con nanopartículas y hasta la previsión futura de construcción de microprocesadores, pues con estas

implementaciones se logra velocidad y alto nivel de integración ya que se supera el límite impuesto por la difracción creemos justificado trabajar sobre los siguientes tópicos:

Estudio de propagación en guías de onda con inclusiones de nanopartículas.

Guías plasmónicas. Simulación para el estudio de acoplamiento a guías de onda

Estudio de la propagación con programas basados en FDTD

Propagación de plasmones superficiales de corto alcance soportados por amplificación estimulada.

Referencias

- [1]Gustav Mie “Contributions on the optics of turbid media, particularly colloidal metal solutions”
Annalen der Physik, Series IV 25 N 3 (1908) 377 445.
- [2]Helmuth Horvatz. “Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles:
Historic developments and basics” Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 110 788
(2009) 787–799.
- [3]Richard Feynman Robert Leighton & Mathew Sands “Física” Volumen I Ed Addison Wesley ibero
americana 1987 Cap 28 cap29 cap 30 cap 32
- [4]Edward Collet “Polarized light” Ed Marcel Dekker 1993 cap2 cap 19
- [5]Craig Bohren & Donald Huffman “Absorption and Scattering of Light by Small Paticles”. Ed John
Willey and Sons 1998
- [6]Mark Fox “Optical Properties of Solids” Oxford university Press 2001
- [7]Steven L. Jacques y Scott A Pahl ECE3532 Biomedical optics Radiometry Oregon Graduate
Institute.
- [8]H C van de Hulst “Light Scattering by Small Paticles” Ed Dover 1981
- [9]Benjamin Chu “Laser ligt scattering” Second Edition, , Ed Academic Press 1991
- [10]Eugene Hecht & Alfred Zajac “Optics” Ed Addison Wesley 1977 .
- [11]Guenther, Robert D.Modern Optics. 1990 by John Wiley & Sons, Inc.
- [12]Rick Trebino “Fresnel's Equations for Reflection and Refraction”
www.physics.gatech.edu/frog/lectures Georgia Tech 2008
- [13]N. Manset Polarization of Light: from Basics to Instruments CFHT
www.cfht.hawaii.edu/~manset/PolarizationLightIntro.ppt
- [14]Joseph W. Goodman “Introduction to Fourier Optics” Second Edition, , Ed McGraw-Hill
Companies 1996, Stanford University
- [15]L. Novotny and B. Hecht “Principles of Nano-optics”, Ed. Cambridge University Press, 2006
- [16]S. I. Bozhevolnyi “Plasmonic nanoguides and circuits” Ed Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.,2009
- [17] Apuntes del Curso Plasmónica: Fundamentos y Aplicaciones Dictado por Ricardo Depine y Maria
Luz Martínez Ricci 2008 Universidad de Buenos Aires Facultad de Ciencias Exactas.
- [18]W. J. Wiscombe “Improved Mie scattering algorithms” 1 May 1980 / Vol. 19, No. 9 / Applied
Optics
- [19]C. Maetzler “Exact Scattering and Absorption by Spheres: Lorenz-Mie Theory” chapter 9
http://arrc.ou.edu/~rockee/NRA_2007_website
- [20] P. Laven, MiePlot, 2005, <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>.
- [21]Ochoa Luis R, Structure Dynamics and Photon Difusión in charge stabilized colloidal Suspension.
Thesis Université de Fribourg, Suisse

- [22]L. B. Scaffardi, J. O. Tocho, L. L. Yebrin, and C. S. Cantera. "Sizing particles used in the leather industry by light scattering," Opt. Eng. 35 1, 52–56 Jan. 1996.
- [23]G. Gouesbet and G. Gréhan, Eds., Optical Particle Sizing, Plenum Press, New York 1988.
- [24]J. Mourant, T. Fuselier, J. Boyer, T. Johnson, and I. Bigio, "Predictions and measurements of scattering and absorption over broad wavelength ranges in tissue phantoms," Appl. Opt. 36, 949–957 1997.
- [25]Edward Palik editor. "Handbook of optical constants of solids" (Academic Press 1998)
ISBN 0-12-544420-6 1.Solids 2 Optical properties 3 Handbooks manuals, etc
- [26]Markus W. Sigrist "Air Monitoring by Spectroscopic Techniques."(Willey, 1994).
- [27]M. Canpolat and J. R. Mourant, "Particle size analysis of turbid media with a single optical fiber in contact with the medium to deliver and detect white light," Appl. Opt. 40, 3792–3799 _2001_.
- [28]A. Amelink, M. P. L. Bard, S. A. Burgers, and H. J. Sterenborg, "Single-scattering spectroscopy for the endoscopic analysis of particle size in superficial layers of turbid media," Appl. Opt. 42, 4095– 4101 2003.
- [29]Wikipedia "Echelle Grating " Web Site: <http://gratings.newport.com>
- [30]Peter Lindblom, " New compact Echelle spectrographs with multichannel time-resolved recording capabilities " Analytica Chimica Acta 380 (1999) 353-361.
- [31]H. Edner, P. Ragnarson, S. Spannare, and S. Svanberg, "Differential optical absorption spectroscopy DOAS system for urban atmospheric pollution monitoring," Appl. Opt. 32, 327–333 _1993_.
- [32]D. Perner and U. Platt, "Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption," Geophys. Res. Lett. 6, 917–920 1979.
- [33] Comunicación Interna .Datos aportados por Daniel Schinca.Centro de Investigaciones Opticas
- [34]F. A. Videla, D. C. Schinca, and J. O. Tocho, "Alternative method for concentration retrieval in differential optical absorption spectroscopy for atmospheric-gas pollutant measurements," Appl. Opt. 42, 3653–3661
- [35]S. Min and A. Gomez, "High-resolution size measurements of single spherical particles with a fast Fourier transform of the angular scattering intensity," Appl. Opt. 35, 4919–4926 1996.
- [36]K. Semyanov, P. Tarasov, A. Zharinov, A. Chernyshev, A. Hoekstra, and V. Maltsev, "Single-particle sizing from light scattering by spectraldecomposition," Appl. Opt. 43, 5110–5115 2004.
- [37]F. Videla, D. Schinca, and L. B. Scaffardi, "Sizing particles by backscattering spectroscopy and Fourier análisis," Opt. Eng. 45, 048001 (2006).
- [38]Wiscombe, W. J., 1979. Mie scattering calculations: advances in technique and fast, vector-speed computer codes, NCAR/TN-140 + STR, National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colo.
- [39]Catalogo Oriel <http://www.newport.com/Information-on-Oriel-Spectral-Irradiance> Data /383232/ 1033/ catalog.aspx
- [40] Canham, L.T "Silicon quantum wire array fabricated by electrochemical and chemical dissolution of buffers" ., Appl. Phys. Lett., 1990, 57, 1046.
- [41] Takagi, H., Ogawa, H., Yamzaki, Y., Ishizaki, A., Nakagiri, T. "Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles", , Appl. Phys. Lett., 1990, 56, 2379.

- [42] Takami, A., Yamada, H., Nakano, K. and Koda, S. "White-Light-Emitting Material for Organic Electroluminescent Devices", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, 35, L781.
- [43] Kerker, M. "The Scattering of Light and other Electromagnetic Phenomena", Academic Press, New York, 1969.
- [44] Kreibig, U. and Vollmer, M "Optical Properties of Metal Clusters", , Springer-Verlag,Berlin, 1996
- [45] Agranovich, V.M. and Mills, D.L. "Surface Polaritons – Electromagnetic Waves at Surfaces and Interfaces" (Eds.), , Amsterdam, North-Holland, 1982.
- [46] Crouch, C.H., Carey, J.E., Warrender, J.M., Aziz, M.J., Mazur, E. and Genin, F.Y "Laser Ablation-Based Synthesis of Nanomaterials", *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84, 1850. 31
- [47] Her, T.-H., Finlay, R.J., Wu, C., Deliwala, S. and Mazur, E. "Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses", *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73, 1673.
- [48] Wu, C., Crouch, C.H., Zhao, L. and Mazur, E "Visible luminescence from silicon surfaces microstructured in air", *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81, 1999.
- [49] Pedraza, A.J., Fowlkes, J.D. and Lowndes "Silicon microcolumn arrays grown by nanosecond pulsed-excimer laser irradiation", , D.H., *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74, 2322.
- [50] Pedraza, A.J., Fowlkes, J.D. and Lowndes, "Microstructural evolution of laser-exposed silicon targets in SF6 atmospheres". D.H., *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77, 1629.
- [51]F., Henyk, M. and Reif "Modification of dielectric surfaces with ultra-short laser pulses", Costache, J., *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 186, 352.
- [52] Kabashin, A.V. and Meunier, M "Fabrication of photoluminescent Si-based layers by air optical breakdown near the silicon surface", *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 186, 578–582.
- [53] Reif, J., Costache, F., Henyk, M. and Pandelov, S.V "Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics", *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 197–198, 891.
- [54] Perrière J.; Millon E. ;Fogarassy E. "Recent Advances in Laser Processing of Materials" Elsevier (2006)
- [55] Friedlander, S.K. and Wu, M.K., "Linear rate law for the decay of the excess surface area of a coalescing solid particle" *Phys. Rev. B*, 1994, 49, 3622.
- [56] Daminelli, G., Krüger, J. and Kautek, W., "Femtosecond laser interaction with silicon under water confinement" *Thin Solid Films*, 2004, 467, 334.
- [57] Mafuné, F., Kohno, J.-Y., Takeda, Y., Kondow, T. and Sawabe, H., J "Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation", *Phys. Chem. B*, 2000, 104, 8333–8337.
- [58] R.M. Tilaki Irahi zad and S. M. Mahdavi "The effect of liquid environment on size and aggregation of gold nanoparticles prepared by pulsed ablation" *Journal of Nanoparticle Research* (2006) 853-860
- [59] Foltyn, S.R. Chrisey, D.B. and Hubler, G.K. "Pulsed Laser Deposition of Thin Films" (Eds.), Wiley, New York, 1994, Chap. 4
- [60] Mafuné, F., Kohno, J.-Y., Takeda, Y., Kondow, T. and Sawabe, H., J "Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution" *Phys. Chem.B*, 2000, 104, 9111–9117.

- [61] Tsuji, T., Tsuboi, Y., Kitamura, N. and Tsuji, M. "Microsecond-resolved imaging of laser ablation at solid-liquid interface: investigation of formation process of nano-size metal colloids", *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 229, 365.
- [62] Yang, D.-Q., Kabashin, A.V., Pilon-Marien, V.-G., Sacher, E. and Meunier, M. "Optical breakdown processing: Influence of the ambient gas on the properties of the nanostructured Si-based layers formed" *Jour Of Appl. Phys* Vol 95, Num 10 15 May 2004
- [63] Schaffer, Chis B. "Interaction of Femtosecond Laser Pulses with Transparent Materials", PhD Theses Harvard University, (2001).
- [64] Vogel, A., Noack, J., Nahen, K., Theisen, D., Busch, S., Parltz, U., Hammer, D.X., Noojin, G.D., Rockwell, B.A. and Birngruber, R "Energy balance of optical breakdown in water at nanosecond to femtosecond time scales", *Appl. Phys. B*, 1999, 68, 271.
- [65] Mafuné, F., Kohno, J.-Y., Takeda, Y. and Kondow, T. "Dissociation and Aggregation of Gold Nanoparticles under Laser Irradiation", *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 9050–9056.
- [66] Liu, C.H., Peng, W. and Sheng, L.M., "Carbon and boron nanoparticles by pulsed-laser vaporization of boron carbide in liquids" *Carbon*, 2001, 39, 137–158.
- [67] Takami, A., Yamada, H., Nakano, K. and Koda, S. "Size reduction of silver particles in aqueous solution by laser irradiation.", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, 2635, L781.
- [68] Tsuji, T., Iryo, K., Ohta, H. and Nishimura, Y., "Preparation of Metal Colloids by a Laser Ablation Technique in Solution: Influence of Laser Wavelength on the Efficiencies of Colloid Formation". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39, 27 L931–L983.
- [69] Tsuji, T., Iryo, K., Watanabe, N. and Tsuji, M., "Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size". *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 202, 80–85.
- [70] Mafuné, F., Kohno, J.-Y., Takeda, Y. and Kondow, T Full Physical Preparation of Size-Selected Gold Nanoparticles in Solution: Laser Ablation and Laser-Induced Size Control ", *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 7575–7577.
- [71] Mafuné, F., Kohno, J.-Y., Takeda, Y. and Kondow, T., J. "Growth of Gold Clusters into Nanoparticles in a Solution Following Laser-Induced Fragmentation" *Phys. Chem. B*, 2002, 106, 8555–8561.
- [72] Mafuné, F., Kohno, J.-Y., Takeda, Y. and Kondow, T., "Nanoscale Soldering of Metal Nanoparticles for Construction of Higher-Order Structures" *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 1686–1687.
- [73] Mafuné, F., Kohno, J.-Y., Takeda, Y. and Kondow, T., "Formation of Gold Nanonetworks and Small Gold Nanoparticles by Irradiation of Intense Pulsed Laser onto Gold Nanoparticles" *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 12589–12596.
- [74] Chen, Y.-H. and Yeh "Laser ablation method: use of surfactants to form the dispersed Ag nanoparticles", *C.S., Colloids and Surfaces A*, 2002, 197, 133.
- [75] A. Brodeur and S.L.Chin "Ultrafast white light continuum generation and self focusing in transparent media" *JOSA B* Vol. 16 1999
- [76] Liu, W., Kosareva, O., Golubtsov, I.S., Iwasaki, A., Becker, A., Kandidov, V.V. and Chin, S Femtosecond laser pulse filamentation versus optical breakdown in H₂O,, *Appl. Phys. B*, 2003, 76, 215–229.
- [77] Daminelli, G., Krüger, J. and Kautek, W "Femtosecond laser interaction with silicon under water confinement", *Thin Solid Films*, 2004, 467, 334.

- [78] Tsuji, T., Kakita, T. and Tsuji, M. "Preparation of nano-size particles of silver with femtosecond laser ablation in water", *Appl. Surf. Sci.*, 2003, 206, 314.
- [79] Kabashin, A.V. and Meunier, M., "Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water" *J. Appl. Phys.*, 2003, 94, 7941 doi:10.1063/1.1626793.
- [80] Sylvestre, J.-P., Kabashin, A.V., Sacher, E. and Meunier, M., "Femtosecond laser ablation of gold in water: influence of the laser-produced plasma on the nanoparticle size distribution" *Appl. Phys. A*, 2005, 80, 753–758.
- [81] S. Besner, A.V. Kabashin and M. Meunier "Fragmentation of colloidal nanoparticles by femtosecond induced super-continuum generation", *Applied Physics Letters* 89, 233122 (2006).
- [82] Videla, F.A.; Torchia G.A., Schinca D.C.; Scaffardi L.B.; Moreno P., Méndez C., Roso L.; Giovanetti L., Ramallo Lopez J. "Role of supercontinuum in the fragmentation of colloidal Gold nanoparticles in solution" Symposium on SPIE "NanoScience + Engineering", conference 7405-31 "Instrumentation, Metrology, and Standards for Nanomanufacturing III July 2009"
- [83] G.A. Torchia, L. Scaffardi, C. Mendez, P. Moreno, J.O. Tocho and L. Roso, "Optical extinction for determining size distribution of gold nanoparticles fabricated by ultrashort pulsed laser ablation", *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 93, 967-971
- [84] A.V. Kabashin, M. Meunier, C. Kingston, J. T. Luong, "Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water", *J. Phys. Chem. B* 107, 4527 (2003).
- [85] A. Brodeur and S. L. Chin. "Ultrafast white-light continuum generation and self-focusing in transparent condensed media" *JOSA B* Vol. 16 1999
- [86] L. B. Scaffardi, N. Pellegrini, O. de Sanctis and J. O. Tocho "Size dependence of refractive index of gold nanoparticles Nanotechnology", , 16, 158-163 (2005).
- [87] Jonathan B. Ashcom, Rafael R. Gattass, Chris B. Schaffer and Eric Mazur "Numerical aperture dependence of damage and supercontinuum generation from femtosecond laser pulses in bulk fused silica", *J. Opt. Soc. Am. B*, 23, 2317-2322 (2006).
- [88] T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe, M. Tsuji, "Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size", *Appl. Surf. Science* 202, 80 (2002).
- [89] E.G. Gamaly A.V. Rode, B. Luther Davies and V.T. Tikhonchuk "Ablation of solids by Femtosecond lasers: Ablation mechanism and Ablation threshold for metals and dielectrics", *Physics of Plasmas* vol 9 Nro3 Marzo 2002
- [90] Joachim Noack , Alfred Vogel "Laser Induced Plasma Formation in Water at Nanosecond To Femtosecond Time scales : Calculation of thresholds Absorption coefficients and Energy density", *IEEE Journal of Quantum Electronics* Vol 35 N° 8 1156-1167 (1999).
- [91] Seung H. Ko, Yeonho Choi, David J. Hwang, and Costas P. Grigoropoulos, Jaewon Cheng and Dimos Poulikakos "Nanosecond laser ablation of gold nanoparticle films", *Applied Physics Letters*, 89, 141126 _2006.
- [92] Anton Plech, Vassilios Kotaidis, Maciej Lorenc and Johannes Boneberg , "Femtosecond laser near-field ablation from gold nanoparticles" *Nature Physics* 2, 44 - 47 (2006)
- [93] S. Noel, J. Hermann and T. Itina "Investigation of Nanoparticles generation during femtosecond laser ablation of metals", , *Applied Surface Science*, 253, 6310-6315 (2007).
- [94] Elechiguerra J L, Burt J L, Morones J R, Camacho-Bragado A, Gao X, Lara H H and Yacaman M J 2005 Interaction of silver nanoparticles with HIV-1 *Journal of Nanobiotechnology* <http://www.jnanobiotechnology.com/content/3/1/6>

- [95] Roldán M V, Scaffardi L B, de Sanctis O and Pellegrini N 2008 Optical properties and extinction spectroscopy to characterize the synthesis of amine capped silver nanoparticles *Mater. Chem. Phys.* 112 984–90
- [96] Michael I. Mishchenko, Joop W. Hovenier, Larry D. Travis editors “Light Scattering by Nonspherical Particles Theory, Measurements, and Applications”, Academic Press 2000.
- [97] Fumitaka Mafuné, Jun-ya Kohno, Yoshihiro Takeda, Tamotsu Kondow and Hisahiro Sawabe “Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution”, *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 9111-9117.
- [98] Pyatenko, A., Shimokawa, K., Yamaguchi, M., Nishimura, O. and Suzuki, M. “Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in pure water”, *Appl. Phys. A Materials Science & Processing* 79, 803-806 (2004), DOI: 10.1007/s00339-004-2841-5
- [99] Tilaki, R. M., Irajizad, A. and Mahdavi, S. M. “Stability, size and optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in different carrier media”, *Appl. Phys. A Materials Science & Processing* 84, 215-219 (2006), DOI: 10.1007/s00339-006-3604-2
- [100] Barcikowski, S., Menéndez-Manjón, A., Chichkov, B. Brikas, M. and Račiukaitis, G., “Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow”, *Appl. Phys. Lett.* 91, 083113-1-3 (2007)
- [101] Barcikowski, S., Hahn, A., Kabashin, A. V. and Chichkov, B. N., “Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining in air and water”, *Appl. Phys. A* 87, 47-55 (2007)
- [102] Besner, S., Kabashin, A. V., Winnik, F. M. and Meunier, M., “Ultrafast laser based green synthesis of non-toxic nanoparticles in aqueous solutions”, *Appl. Phys. A* 93, 955-959 (2008)
- [103] Voronov V V, Kazakevich P V, Simakin A V and Shafeev G A 2004 Internal segregation of nanoparticles irradiated by laser radiation, *JETP Letters*, 80, 11, 684-686
- [104] Karavanskii, V. A., Simakin, A. V., Krasovskii, V. I. and Ivanchenko, P. V. 2004 Nonlinear optical properties of colloidal silver nanoparticles produced by laser ablation in liquids *Quantum Electronics*, 34 (7) 644-648
- [105] D. C. Schinca and L. B. Scaffardi 2008 Core and shell sizing of small silver-coated nanospheres by optical extinction spectroscopy, *Nanotechnology*, 19, 495712 (8 pp)
- [106] Scaffardi L B, Pellegrini N, de Sanctis O and Tocho J O 2005 Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy, *Nanotechnology* 16 158-63
- [107] Scaffardi, L B, Lester M, Skigin D and Tocho J O 2007 Optical extinction spectroscopy used to characterize metallic nanowires, *Nanotechnology*, 18 315402, 1-8
- [108] Palik E D (ed) 1998 “Handbook of Optical Constants of Solids vol 1” (New York:Academic) pp 286-95
- [109] Kreibitz U Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence 1974 *J. Phys. F: Metal Phys.* 4 999-1014
- [110] Xiao-Yong Gao, Song-You Wang, Jing Li, Yu-Xiang Zheng, Rong-Jun Zhang, Peng Zhou, Yue-Mei Yang and Liang-Yao Chen Study of structure and optical properties of silver oxide films by ellipsometry XRD and XPS methods *Thin Solid Films*, 2004, , 455-456 438-442
- [111] Jian-hou, Xiao-Yong Gao, Jia-Ni Yu, Song-You Wang, Jing Li, Yu-Xiang Zheng, Yue-Mei Yang, Qing-Hai Song and Liang-Yao Chen, , Ellipsometric study of the optical properties of silver oxide prepared by reactive magnetron sputtering, *Journal of the Korean Physical Society*, (2005) vol. 46, pp S269-S275

- [112] Yadong Yin, Zhi-Yuan Li, Ziyi Zhong, Byron Gates, Younan Xia and Sagar Venkateswaran 2002 Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process, *J. Mater. Chem.*, 12, 522-527
- [113] Liebsch “Surface plasmon dispersion and size dependance of Mie resonance: Silver versus simple metals” *Phys Rev B* 48 11317 (1993).
- [114] S.R. Stebbing , R.W. Hughes, P.A. Reynolds “Sizing, stoichiometry and optical absorbance variations of colloidal cadmium sulphide nanoparticles” *Advances in Colloid and Interface Science* 147–148 (2009) 272–280.
- [115] Dong-Hwang Chen and Cheng-Jia Chen “Formation and characterization of Au–Ag bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsions” *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 1557–1562
- [116] Huazhong Shi, Lide Zhang, and Weiping Cai J. “Composition modulation of optical absorption in Ag_xAu_{1-x} alloy nanocrystals in situ formed within pores of mesoporous silica” *Appl. Phys.* 87, 1572 (2000); doi:10.1063/1.372053 (3 pages)
- [117] V. I. Belotelov, G. Carotenuto, L. Nicolais, A. Longo, G. P. Pepe, P. Perlo, and A. K. Zvezdin “Online monitoring of alloyed bimetallic nanoparticle formation by optical spectroscopy”. *J. Appl. Phys.* 99, 044304 (2006); doi:10.1063/1.2172722 (9 pages)
- [118] John Blackman “Metallic Nanoparticles” Editor Prasanta Misra editorial Elsevier.
- [119] Xiangxuan Liu et al “Study on permittivity of composites with core–shell particle” *Physica B* 405 (2010) 2014 -201
- [120] Hernando Garcia, Ramki Kalyanaraman and Radhakrishna Sureshkumar «Nonlinear optical properties of multi-metal nanocomposites in a glass matrix » *J Phys B At Mol Opt Phys* 42 (2009) 175401 (7pp)
- [121] JM Steele, NK Grady, P Norlander, NJ Halas. Plasmon hibridization in complex nanostructures” Editores M Brongersma P. Kik pág 187 189
- [122] MATLAB Functions for Mie Scattering and Absorption Christian Mätzler, Research Report No. 2002-08 June 2002
- [123] R. Kubo, “Electronic Properties of Metallic Fine Particles.” I., *J. Phys. Soc. Jpn.* 17, 975-986 (1962).
- [124] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz “The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment” *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107 (3), pp 668–677
- [125] Anatoliy Pinchuk, Gero von Plessen I and Uwe Kreibig, “Influence of interband electronic transitions on the optical absorption in metallic nanoparticles”. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 3133–3139 PII: S0022-3727(04)84610-2
- [126] Heinz Raether “Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings”. Springer Verlag 1986.
- [127]. M. Hou, M. Ouyang, H. F. Chen, W. M. Liu, Z. Q. Xue, Q. D. Wu, H. X. Zhang, H. J. Dao and S. J. Pang, “Fractal structure in the silver oxide thin film” *Thin Solid Films*, 315, 322, (1998)
- [128] D. F. Smith, G. R. Grayvill, R. K. Grubbs and J. A. Gucinski, “New developments in very high rate silver oxide electrodes” *J. Power Sources*, 65, 47 (1997)
- [129] Peyser L A, Vinson A E, Bartko A P and Dickson R M “Photoactivated fluorescence from individual silver nanoclusters” 2001 *Science* 291, 103

- [130] H. Fuji, J. Tominaga, L. Men, T. Nakano, H. Katayama, and N. Atoda, "A near-field recording and readout technology using a metallic probe in an optical disk," *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 39, 980 (2000). ..
- [131] Fujimaki M, Awazu K and Tominaga J "Surface-enhanced Raman scattering from Ag nanoparticles formed by visible laser irradiation of thermally annealed AgOx thin films." *J. Appl. Phys.* 100 0743039 (2000)
- [132] H. Libardi and H. P. Grieneisen, "Guided-mode resonance absorption in partly oxidized thin silver films" *Thin Solid films* 333 (1998), 82-87
- [133] Gao X, Wang S, Li J, Zheng Y, Zhang R, Zhou P, Yang Y, Chen L, "Study of structure and optical properties of silver oxide films by ellipsometry, XRD and XPS methods" (2004) *Thin Solid Films* 455-456: 438-442
- [134] Sahm H, Charton C and Thielsch R "Oxidation behaviour of thin silver films deposited on plastic web characterized by spectroscopic ellipsometry" *Thin Solid films (SE)*455-456 (2004) 819-823
- [135] Qiu J, Zhou P, Gao X, Yu J, Wang S, Li J, Zheng Y, Yang Y, Song Q, Chen L, "Ellipsometric study of the optical properties of silver oxide prepared by reactive magnetron sputtering" (2005) *Journal of the Korean Physical Society* 46: S269-S275
- [136] N Ravi Chandra Raju, K Jagadeesh Kumar and A Subrahmanyam "Physical properties of silver oxide thin films by pulsed laser deposition: effect of oxygen pressure during growth" *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 135411-7
- [137] L. A. A. Pettersson and P. G. Snyder "Preparation and characterization of oxidized silver thin films". *Thin Solid Films* 270, (1995) pp. 69
- [138] H. E. D. Bruijn, B.S.F. Altenburg, R.P.H. Kooyman and J. Greve "Determination of thickness and dielectric constant of thin transparent dielectric layers using surface plasmon resonance", *Optics Comm.* 82 (1991) 425.
- [139] J. Homola, S. S. Yee and G. Gauglitz. "Surface plasmon resonance sensors: review" *Sens. Actuators B* 54, 3 (1999)
- [140] J. R. Rahn and R. B. Hallock Langmuir, "Antibody binding to antigen-coated substrates studied with surface plasmon oscillations" 11, 1995, 650
- [141] S. A. Maier "Plasmonics: fundamentals and applications", Ed. Springer Science, 2007
- [142] L. Novotny and B. Hecht "Principles of Nano-optics", Ed. Cambridge University Press, 2006
- [143] A. Michaelides, M.-L. Bocquet, P. Sautet b, A. Alavi, D.A. King "Structures and thermodynamic phase transitions for oxygen and silver oxide phases on Ag{1 1 1}" *Chemical Physics Letters* 367 (2003) 344-350
- [144] A. A. Schmidt, J. Offermann, R. Anton, "The role of neutral oxygen radicals in the oxidation of Ag films" *Thin Solid Films* 281/282 (1996) 105
- [145] Robert Guenther, "Modern Optics", John Wiley & Sons, Inc., Ed. 1990
- [146] http://www.schott.com/english/news/publications/catalog_glass.html
- [147] B. Johnson and R. W. Christy "Optical Constants of the Noble Metals" *Phys. Rev. B* 6 (1972) pp. 4370
- [148] HYPERLINK "<http://www.mpip-mainz.mpg.de/documents/akkn/soft/winspal12.zip>"

Publicaciones incluidas en la tesis.

1)“Analysis of the main mechanisms responsible for fragmentation of gold Nps by femtosecond laser radiacion”

F. A. Videla , G.A. Torchia , D. C. Schinca , L B. Scaffardi , P. Moreno, C. Méndez, L. Giovanetti, J. Ramallo Lopez and L. Roso, Journal of Applied Physics 107, 114308 2010

2)“Silver-silver oxide core-shell nanoparticles by femtosecond laser ablation. Characterization by extinction spectroscopy

D. C. Schinca , L. B. Scaffardi, F. A. Videla, G. A. Torchia¹, P. Moreno and L. Roso”J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 215102 (9pp) doi:10.1088/0022 3727/42/21/215102

3)“Role of supercontinuum in the fragmentation of colloidal gold nanoprticles in solution ”

F. Videla , G.A. Torchia , D. Schinca , L Scaffardi , P. Moreno, C. Méndez, L. Giovanetti , J. Ramallo Lopez and L. Roso
Proceeding SPIE ,2009 Vol 7405 74050 U-1 a U12:doi: 10.1117/12.831032

4)“Determination of nanometric Ag₂O film thickness by surface plasmon resonance and optical waveguide mode coupling technique”

Jesica M. Santillán, Lucía B. Scaffardi , Daniel C. Schinca , Fabián A. Videla
J. Opt. 12 (2010) 045002. doi:10.1088/2040-8978/12/4/045002

5)“Visible and near infrared backscattering spectroscopy for sizing spherical microparticles”.

L. B. Scaffardi, F. Videla and D. Schinca
Applied Optics Applied Optics Vol 46 N° 1 Año 2007 p67-75

6) “Sizing Particles By Backscatterring Spectroscopy And Fourier Analysis”

F. Videla, D. Schinca and L. B. Scaffardi
Optical Engineering April 2006 048001/Vol. 45(4)

7)“An Alternative Method For Concentration Retrieval In Doas Atmospheric Gas Pollutant Measurements.”

Fabián A. Videla Daniel C. Schinca Jorge.O.Tocho.
Applied Optics Vol 42 N° 18 p3653 –3661. Año 2003..

8)“Plasmon spectroscopy for subnanometric copper particles: dielectric function and core-shell sizing”

J. M. J. Santillán, F. A. Videla, L. B. Scaffardi and D. C. Schinca.
Enviado a Plasmonics

Congresos.

1)“Espectroscopía de backscattering aplicada a la determinación de tamaño de partículas en solución”

5th Iberoamerican Meeting on Optics and 8th Latin American Meeting on Optics, Lasers and Their Applications, October 3-8 2004, Margarita Island Venezuela
F. Videla, D. Schinca y L. Scaffardi

2)“Determinación de tamaño de partículas por espectroscopía de backscattering”

89ª Reunión Nacional de Física 2004, Bahía Blanca, Argentina, 20-23 septiembre 2004
Videla F., Schinca D. y Scaffardi L.

3)“Espectroscopía de backscattering aplicado a superficies metálicas”

90ª Reunión Nacional de Física de la Asociación Física Argentina, 26 al 29 de Septiembre de 2005, La Plata, Provincia de Buenos Aires, Argentina.
Videla, F., Schinca, D. y Scaffardi, L. B., A 180, pag. 108.

4)“Caracterización de micropartículas de látex en solución por espectroscopía de backscattering en el cercano IR”

90ª Reunión Nacional de Física de la Asociación Física Argentina, 26 al 29 de Septiembre de 2005, La Plata, Provincia de Buenos Aires, Argentina.
Videla, F., Schinca, D. y Scaffardi, L. B., A 172, pag. 106.

5)“Backscattering en medios turbios”

91ª Reunión Nacional de Física, San Luis, septiembre de 2006
F. Videla, D. C. Schinca y L. B. Scaffardi, nº 196, pag. 81

•

6)“Determinación del tamaño de partículas de látex en solución por espectroscopía de backscattering en el visible y cercano. IR”

• Encuentro de Óptica Aplicada, 29 y 30 de Octubre de 2007, Facultad de Ingeniería-UBA, Buenos Aires y Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp) - La Plata.
Videla, F., Schinca, D. y Scaffardi, L. B.

7)“Comportamiento del plasmón de nanopartículas de plata en estructuras core-shell”

1ra Reunión Conjunta AFA-SUF (Asociación Física Argentina y Sociedad Uruguaya de Física) 2008, Departamento de Física de UBA, Argentina, 15 a 19 de septiembre de 2008.
D. C. Schinca, G. A. Torchia, F. A. Videla y L. B. Scaffardi

8)“Fabrication of gold and silver nanoparticles by femtosecond laser ablation. Size determination by optical extinction spectroscopy”

The 5th International Congress on Laser Advanced Materials Processing LAMP 2009, June 29-July 2, 2009, Kobe, Japan
D. C. Schinca, L. B. Scaffardi, G. A. Torchia, F. Videla, P. Moreno and L. Roso

9)“Fragmentation of gold nanoparticles by femtosecond laser radiation: Analysis of involved mechanisms”

Conferencia: 7405: Instrumentation, Metrology, and Standards for Nanomanufacturing III, SPIE NanoScience + Engineering, San Diego, California, USA, 2 - 6 August 2009
F. Videla, G.A. Torchia, D. C. Schinca, L. B. Scaffardi, P. Moreno, C. Méndez, L. Giovanetti, J. Ramallo Lopez and L. Roso

10)-“Fabricación de Nanopartículas de Ag-Ag₂O por ablación láser de pulsos ultracortos. Distribución de radio de núcleo y espesor de óxido”

94ta Reunión Nacional de Física, AFA Rosario, Argentina, 14 a 18 de septiembre de 2009

L. B. Scaffardi, D. C. Schinca, G. A. Torchia, F. A. Videla, P. Moreno y L. Roso

11)-“Sensor de gases contaminantes basado en Resonancia de Plasmón Superficial (SPR)” J. M. J. Santillán, F. A. Videla, L. B. Scaffardi y D. C. Schinca

94ta Reunión Nacional de Física, AFA Rosario, Argentina, 14 a 18 de septiembre de 2009

12)- “Análisis de los principales mecanismos responsables de la fragmentación de nanopartículas de oro fabricadas por ablación láser de pulsos ultracortos”

F. Videla, G.A. Torchia, D. Schinca, L. Scaffardi, P. Moreno, L. Giovanetti, J. Ramallo Lopez and L. Roso.

94ta Reunión Nacional de Física, AFA Rosario, Argentina, 14 a 18 de septiembre de 2009

13)- “Surface plasmon resonance technique applied to measurement of Ag₂O thin films”

Jesica M. J. Santillán, Lucía B. Scaffardi, Daniel C. Schinca and Fabián A. Videla
RIAO – OPTILAS 2010, VII Reunión Iberoamericana de Óptica (RIAO), X
Encuentro Latinoamericano de Óptica, Láseres y Aplicaciones (OPTILAS)
20 – 24 septiembre 2010, Lima, Perú.

14)- "Super continuum effects in gold nanoparticles fragmentation irradiated by ultra-short laser pulses" 19th INTERNATIONAL LASER PHYSICS WORKSHOP, Foz do Iguaçu, Brasil, July 5-9, 2010

G.A. Torchia, F. Videla, D. Schinca, L.B. Scaffardi, P. Moreno, L. Roso, L. Giovanetti and J. Ramallo López.

15)- "Silver nanoparticles: generation and fragmentation by using femtosecond ablation inside of deionised water solution"

19th INTERNATIONAL LASER PHYSICS WORKSHOP, Foz do Iguaçu, Brasil, July 5-9, 2010

G.A. Torchia, F. Videla, D. Schinca and L.B. Scaffardi.

16)-“Optical spectroscopy extinction method for sizing noble metal nanoparticles generated by femtosecond laser ablation of solid in liquids”

10th European Conference on Atoms, Molecules and Photons, 4 – 9 July 2010, Palacio de Congresos Salamanca, España

D. C. Schinca, L. B. Scaffardi, G. A. Torchia, F. A. Videla, J. M. J. Santillán, P. Moreno and L. Roso.

17)-“Diseño de un sensor plasmónico tipo Kretschmann para la determinación de espesor de óxido de plata”

VI TOPFOT/ Encuentro de Estudiantes en Óptica y Fotofísica, UNCPBA,
26 a 28 de mayo 2010, Tandil J. M. J. Santillán, F. A. Videla, D. C. Schinca y L. B.
Scaffardi

Notación.

E: Intensidad de campo eléctrico.
q: Carga eléctrica /módulo del vector de onda **k**.
e: Carga del electrón.
r: Distancia entre cargas.
k: Constante de proporcionalidad elástica.
k: Vector de onda o numero de onda.
 $\mathbf{e}_r$: Versor en la dirección r.
c: Velocidad de la luz en el vacío.
 λ : Longitud de onda.
 ϵ_0 : Permitividad dieléctrica del vacío.
 μ_0 : Permeabilidad magnética del vacío.
B: Intensidad de campo magnético.
P: Polarización.
a: Aceleración lineal.
v: Velocidad.
 Φ Potencial electrostático.
p: Momento dipolar de un par de cargas.
 $\delta(\rho)$: Función delta de Dirac $\square$
 I_0 : Intensidad.
 θ : ángulo azimutal o ángulo entre el vector de onda incidente y el dispersado.
 $F(\theta, \phi)$: factor de distribución de energía dispersada.
 C_{sca} : Sección eficaz de scattering.
 C_{abs} : Sección eficaz de absorción.
 C_{ext} : Sección eficaz de extinción.
 C_{pr} : Sección eficaz para presión de radiación.
 Q_{sca} : Eficiencia de scattering.
 Q_{abs} : Eficiencia de absorción.
 Q_{ext} : Eficiencia de extinción.
 Q_{pr} : Eficiencia para presión de radiación.
m: Índice de refracción relativo.
 N_i : Índice complejo del medio i.
 n_1 : Parte real del índice de refracción.
 k_1 : Parte imaginaria del índice de refracción.
r: Coeficientes de reflexión de Fresnel.
t: Coeficientes de transmisión de Fresnel.
R: Reflectancia.
T: transmitancia.
N: número de partículas por unidad de volumen.
I, Q, U y **V**, (S_0, S_1, S_2, S_3) parámetros del vector de Stokes.
 $J_1(\theta)$ y $J_2(\theta)$ Elementos de la la matriz de amplitudes o de Jones.
u: amplitud instantánea de un campo escalar.
dS: elemento de superficie.
x: parámetro de tamaño.
 $\delta x(t)$ $\delta y(t)$ fases instantáneas.
M: Matriz de intensidades o de Muller.
m: Masa.
J: Densidad de corriente eléctrica.
p: Cantidad de movimiento lineal.
 σ_0 : Conductividad eléctrica en continua.
 ω_p : Frecuencia de plasma.
 ϵ_r : Función dieléctrica compleja.
 χ : Susceptancia eléctrica.
 ν_{TO} : Frecuencia resonante correspondiente a los fonones transversales ópticos.
P: Matriz de retardo entre interfaces.
D: Matriz de interfaz.

M: Vector solución de la ecuación de onda en coordenadas esféricas.

N: Vector solución de la ecuación de onda en coordenadas esféricas.

ψ : Función generadora de vectores armónicos.

P_n^m : Polinomios de Legendre de primera clase de grado n y orden m.

J_v y Y_v : Funciones de Bessel de primera y segunda clase

j_n e y_n : Funciones esféricas de Bessel.

$h_n^{(1)}$ $h_n^{(2)}$: Funciones esféricas de Hankel.

a_n y b_n : Coeficientes de Mie.

χ_n, π_n, τ_n : Funciones con simetría esférica

S_{ij} : Elemento de la matriz de intensidad o de Muller.

α : Polarizabilidad.

κ_e : Susceptibilidad dieléctrica.

ΔG : Variación de energía libre de Gibbs.

$\Delta\mu$: Diferencia de potenciales químicos.

k_B : Constante de Boltzmann.

T: Temperatura absoluta.

r: Radio del núcleo.

n: Densidad de atómica.

σ : Energía por unidad de superficie.

r_c : Radio crítico.

D_i : Coeficiente de difusión.

E_g : Salto energético de la banda prohibida.

$\square$ Parámetro adiabático de Keldysh.

NA: Apertura numérica de la óptica.

F: Fluencia.

E: Energía.

A: Área de irradiación cm².

d_w : Cintura del haz.

f: Lente focal.

d: Diámetro del spot cubriendo la lente mm.

γ_{free} : Factor de amortiguamiento.

γ_{bulk} : Factor de amortiguamiento para el material masivo.

v_F : Velocidad del electrón en la superficie de Fermi.

F_{th}^m : Umbral de ablación ultrarrápida en los metales.

ϵ_b : Energía de enlace de iones en la red cristalina (lattice).

ϵ_{escape} : Función trabajo (trabajo de extracción).

En el texto los vectores se indican con **negrita** por ejemplo **k**. En las fórmulas se indican con

flechas, por ejemplo $\vec{k}$