



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Materiales compuestos con color sintonizable

Trabajo de Tesis para optar por el título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área de Ciencias Físicas

Christian Nahuel D'Ambrosio

Directora de Tesis: Dra. Diana C. Skigin

Consejero de Estudios: Dr. Alberto Camjayi

Buenos Aires, junio 2025

A mis padres

Materiales compuestos con color sintonizable

Resumen

En esta Tesis se investiga la respuesta de color de películas compuestas por nanoesferas metálicas, utilizando el método Korringa–Kohn–Rostoker (KKR), que es un método riguroso desarrollado para calcular la respuesta electromagnética de arreglos regulares de esferas. Se consideran diferentes modelos para caracterizar la función dieléctrica de los metales, y se analizan las diferencias que éstos introducen en los espectros de reflectancia y de transmitancia de la estructura. Para ello, se desarrollaron e introdujeron modificaciones al código numérico original. Dicho programa se aplicó al estudio del color producido por diferentes sistemas compuestos por nanoesferas de plata y/o de oro. Se muestra que al variar los parámetros de la estructura se obtiene una amplia paleta de colores, lo cual indica que se pueden utilizar estos sistemas para obtener películas con color sintonizable. El código desarrollado también se utilizó para predecir el corrimiento del pico plasmónico en la respuesta de películas compuestas por nanopartículas de oro recubiertas con surfactantes. Se investigaron las propiedades de películas de diferentes espesores y con distintos contenidos orgánicos, al ser expuestas a diferentes analitos. Los resultados obtenidos concuerdan muy bien con los experimentales, lo cual confirma la capacidad del modelo teórico utilizado para predecir el comportamiento espectral de dichas láminas al ser sometidas a diferentes analitos.

Palabras Clave: Color plasmónico, nanopartículas metálicas, color sintonizable, método KKR, función dieléctrica, películas colorimétricas.

Composite materials with tunable color

Abstract

This Thesis investigates the color response of films composed of metallic nanospheres, using the Korringa–Kohn–Rostoker (KKR) method, a rigorous approach developed to calculate the electromagnetic response of regular arrays of spheres. Different models are considered to characterize the dielectric function of metals, and the differences they introduce in the reflectance and transmittance spectra of the structure are analyzed.

To achieve this, modifications were developed and introduced to the original numerical code. The program was then applied to study the color produced by different systems composed of silver and/or gold nanospheres. It is shown that by varying the structural parameters, a broad color palette can be obtained, indicating that these systems can be used to produce films with tunable color.

The developed code was also used to predict the shift in the plasmonic peak in the response of films composed of gold nanoparticles coated with surfactants. The properties of films of different thicknesses and with varying organic contents were investigated when exposed to different analytes. The results obtained show excellent agreement with experimental data, confirming the ability of the theoretical model used to predict the spectral behavior of these films when subjected to different analytes.

Keywords: Plasmonic color, metallic nanoparticles, tunable color, KKR method, dielectric function, colorimetric films.

Publicaciones asociadas a esta Tesis

Artículos en revistas internacionales con referato

- **C. N. D'Ambrosio**, G. M. Urquía, H. Hölscher, M. E. Inchaussandague and D. C. Skigin, “Analysis of the optical response of reptile tissues in the visible and UV applying the KKR method,” *Opt. Express* **31**, 40366–40379 (2023)
- **C. N. D'Ambrosio**, M. E. Inchaussandague and D. C. Skigin, “Accurate prediction of the color properties of Au and Ag nanoparticle composites,” *Plasmonics* **18**, 113–123 (2023).
- **C. N. D'Ambrosio**, M. E. Inchaussandague and D. C. Skigin, “Color properties of silver nanoparticle composites,” *Plasmonics* **17**, 31–42 (2022).
- M. C. Dalfovo, **C. N. D'Ambrosio**, D. Muñetón Arboleda, F. M. Britto, L. Scarbol, M. Lester, M. E. Inchaussandague, D. C. Skigin and F. Ibañez, “Refractive index versus coupling effects for naked and surfactant-coated Au nanoparticle films: Implications for selective detection of vapor–liquid analytes,” *ACS Applied Nano Materials* **4**, 6786–6795 (2021).
- D. Muñetón Arboleda, M. Lester, M. C. Dalfovo, D. C. Skigin, M. E. Inchaussandague, and F. J. Ibañez, “Theory of optical coupling effects among surfactant Au nanoparticles films,” *Plasmonics* **15**, 1243–1250

(2020).¹

Presentaciones a congresos

- **C. N. D'Ambrosio**, M. E. Inchaussandague y D. C. Skigin , “Propiedades de color de compuestos de nanoesferas de oro y plata,” SIMODAR I, Buenos Aires, Argentina, Noviembre 2022.
- **C. N. D'Ambrosio**, M. E. Inchaussandague and D. C. Skigin, “Modeling the color produced by structures composed of gold and silver nanoparticles,” ICO 25 – OWLS 16, Dresden, Alemania, Septiembre 2022.

¹Si bien mi nombre no figura en la lista de autores de este artículo, parte de los cálculos fueron realizados por mí en la etapa de revisión, y por cuestiones propias de la editorial no se pudo incluir mi nombre como autor, por lo cual mi contribución se menciona en los agradecimientos de dicho artículo.

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer al CONICET por haberme otorgado una beca doctoral y sin la cual se me hubiese hecho imposible hacer un doctorado. Tampoco hubiese sido posible todo esto sin mis directoras: Diana y Marina. No puedo decir otra cosa de su labor más que fue excelente. Además de las incontables horas invertidas y las fructíferas discusiones que se fueron dando para generar todos los resultados publicados, en todo momento tuvieron un olfato especial para ordenar las prioridades y allanar el camino ante las dificultades que se iban generando. Desde el aspecto humano, no puedo decir menos. Su calidez y acompañamiento me permitieron disipar cualquier frustración o miedo, y resolver cualquier tipo de problema que pudo haberse generado durante toda esta etapa. Diana y Marina, siempre les voy a estar muy agradecido por todo lo que hicieron por mí a lo largo de todos estos años.

Quisiera agradecer a la UBA y, en particular, a la FCEN, por brindarme el espacio y los recursos para poder desarrollarme durante estos años. A Alberto, mi consejero de estudios, y a Mariano, el secretario de la Subcomisión de Doctorado, que hicieron que todos los trámites burocráticos sean

mucho más llevaderos. Aprovecho este párrafo para agradecer al jurado por tomarse el tiempo de leer y contribuir en esta Tesis.

También estoy muy agradecido con Hendrik que fue mi director durante mi estadía en el KIT. Más allá de las productivas discusiones científicas, en todo momento Hendrik se mostró muy atento y servicial para que el tiempo en el instituto fuera lo más agradable posible. Quisiera además agradecer a todos los integrantes de su grupo. Toda esta estadía fue posible gracias al financiamiento del ex MinCyT, del ex Ministerio de Educación, y del DAAD, y por lo tanto, quería extenderles mis agradecimientos.

Otra persona muy importante para mí y para el desarrollo de esta Tesis es Gonza U. A Gonza lo conozco desde F2 pero fue en los últimos años en los que nuestra amistad se volvió más sólida. Gonza es una persona muy generosa y, en no pocas oportunidades, me ayudó a resolver los diferentes obstáculos que se fueron presentando a lo largo de este doctorado. Además, la estadía en Karlsruhe fue tan productiva y amena en gran parte gracias a él.

A los chicos de la FCEN, por los cafés de la tarde que hicieron muchísimo más llevadero todo esto. Por nombrar a algunos: Fer, Lean F, Ger, Lean R, Adrián, Joel y muchos otros más que seguro me estoy olvidando, y se fueron sumando en el transcurso de estos años. A la Fundación, que la integramos Gonza C, Gonza M, Fran y yo, en donde cada encuentro fue fundamental para oxigenar y seguir. Otro grupo de amigos muy importantes para mí son los del cole: Gonza C, Gonza M, Facu, Fede y Juanchi.

Agradezco un montón, y es un placer, que se puedan hacer tiempo para juntarse y recordar viejas anécdotas. Quería aprovechar esta oportunidad para agradecer a todas aquellas personas que supieron comprender cuando no pude aceptar algún encuentro por estar trabajando en esta Tesis.

Sin lugar a dudas, el acompañamiento y el cariño de mi familia fue fundamental. Los quiero mucho y espero poder seguir contando con ustedes. Para empezar, quería recordar a mi abuela Milena que se nos fue en el 2020, y que fue, es y será siempre muy importante para mí. También quisiera expresar mi agradecimiento a mi primo y primito, Martín y Luca, que hacen que los cumpleaños y demás fiestas se sientan verdaderas reuniones familiares. Al tío Diego, que siempre es muy enriquecedor escucharlo e intercambiar ideas con él. A Mica, que a pesar de que sea mi hermana menor, es una persona que admiro mucho por el esfuerzo y la energía que le imprime a cada uno de los proyectos que encara y, a pesar de eso, está constantemente pendiente de nosotros. A mi hermana Valen que es otra persona imprescindible para mí. Su elocuencia y perspicacia hacen que todo momento con ella sea más cálido y divertido. A mi hermano Dante que estoy muy orgulloso por todo lo que está logrando y me siento muy feliz de poder ser parte de su vida. Obviamente que no podían faltar mis viejos en estos agradecimientos: Gus y Marce. Además de todo lo que hacen e hicieron por nosotros, son mi faro y mi ejemplo a seguir. Siempre estaré en deuda con ellos. A Ramón y a Elsa, cuya compañía nocturna y serenatas fueron fundamentales para hacer más llevaderas las partes más tediosas de

este doctorado. Quisiera agradecer a mi familia política por hacerme parte de sus días. Joaco, Valen, Vero, Cata, Zora, Sandra, Sofi, Lauti, Sole, Lean, Fer, Seba, Reina, Sergio, Mati y Tobi. Por último, y no menos importante, quisiera agradecer infinitamente a mi compañera Luna. Gracias por ser mi sostén en todo esto. Por estar, por acompañarme, por la paciencia y tantas otras cosas que no podría poner en palabras. Todo esto fue posible también gracias a vos.

Índice general

1. Introducción	1
2. Marco teórico	15
2.1. Ecuaciones de Maxwell	15
2.2. Método KKR	19
2.2.1. Campos dispersados por una esfera	20
2.2.2. Campos dispersados por una capa de esferas idénticas	23
2.2.3. Campos dispersados por un apilamiento de capas de esferas	39
2.2.4. Cálculo de la transmitancia y de la reflectancia . .	45
2.2.5. MULTTEM2: implementación numérica del KKR . .	48
2.3. Método de Maxwell-Garnett	53
3. Propiedades ópticas de los materiales	55
3.1. Conductores y aislantes	55
3.2. Función dieléctrica de los metales nobles	57
3.2.1. Modelo de Lorentz	59
3.2.2. Modelo de Drude	60

3.2.3.	Modelo bulk	61
3.2.4.	Corrección de la función dieléctrica por tamaño . .	63
3.2.5.	Función dieléctrica de la plata	64
3.2.6.	Función dieléctrica del oro	68
3.3.	Plasmones localizados	70
4.	Código desarrollado	77
4.1.	Generalizaciones realizadas al MULTTEM2	77
4.1.1.	Función dieléctrica de esferas metálicas	77
4.1.2.	Órdenes de difracción	80
4.2.	Cálculo del color	84
4.2.1.	Teoría	84
4.2.2.	Implementación	87
5.	Validación de resultados	89
5.1.	Estudio de convergencia	89
5.1.1.	Descripción de la estructura analizada	90
5.1.2.	Estudio de convergencia en espectros de absorban- cia	91
5.2.	Sistemas diluidos de esferas	98
5.3.	Comparación con resultados publicados	102
5.3.1.	Películas delgadas compuestas por nanopartículas .	103
5.3.2.	Nanocompuestos de NPs de Ag	104
6.	Propiedades ópticas de nanoestructuras metálicas	111
6.1.	Espectros ópticos generados por compuestos de NPs metálicas	112

6.2.	Influencia del modelo de función dieléctrica en el color calculado	118
6.3.	Color generado por compuestos de NPs de Au o de Ag . .	122
6.4.	Respuesta de color de estructuras híbridas formadas por NPs de Au y de Ag	125
6.5.	Respuesta óptica y color de estructuras anisótropas	130
6.6.	Influencia de la permitividad del medio circundante en el color observado por reflexión	141
7.	Aplicaciones de películas delgadas con NPs de Au	145
7.1.	Introducción al uso de películas con NPs de Au como sensores colorimétricos	146
7.2.	Películas expuestas a analitos en fase líquida	148
7.2.1.	Fabricación de las películas	148
7.2.2.	Caracterización de las películas	150
7.2.3.	Cálculo teórico del corrimiento plasmónico	156
7.3.	Películas expuestas a analitos en fase gaseosa	163
7.3.1.	Corrimiento de la longitud de onda plasmónica . . .	163
7.3.2.	Filtros ópticos	169
8.	Conclusiones y perspectivas	173
A.	Ecuaciones asociadas al método KKR	181
B.	Estudio de la activación de órdenes difractados	187

B.1. Activación de órdenes en una red triangular	190
C. Respuesta de las películas a los analitos Tol, EtOH y Ace	195
Bibliografía	199

Capítulo 1

Introducción

Muchos de los objetos que nos rodean en la vida cotidiana están fabricados con polímeros coloreados con tinturas. Esto permite lograr una gran variedad de colores que se aplican a la coloración de telas, automóviles y en decoración de interiores, entre otros. En este caso, el color final del producto es fijo y no se puede cambiar después de su producción. Los objetos coloreados de esta manera suelen decolorarse con el tiempo, las superficies se deslucen, y esto constituye un inconveniente que puede incluso llegar a limitar su vida útil. En consecuencia, resulta de gran interés incorporar la posibilidad de controlar el color de las superficies manufacturadas y evitar el blanqueamiento utilizando colores estructurales y colores plasmónicos.

Los mecanismos de generación de color estructural difieren considerablemente de los mecanismos de coloración habituales, tales como pigmentos y tinturas, en los cuales el color es producido por medio de la absorción selectiva de energía de la luz. El color estructural se basa en procesos ópticos elementales como interferencia en capas delgadas, difracción en redes y

scattering, entre otros, procesos que aparecen entremezclados en la naturaleza, dando lugar a fenómenos ópticos complejos. Como consecuencia, se producen colores intensos, altamente saturados y en muchos casos dependen del ángulo de observación. Los colores estructurales son bien conocidos en la naturaleza, ya que se presentan en una gran variedad de especies que abarcan desde reptiles hasta plantas, pasando por peces, aves, insectos, mariposas, etc. [1–7].

Por otra parte, es sabido que las nanopartículas (NPs) metálicas exhiben una banda de gran absorción dentro del espectro visible, conocida como *resonancia de plasmones superficiales localizados* (LSPR, por sus siglas en inglés), cuyo origen físico es la oscilación coherente de los electrones de la banda de conducción inducida por la interacción de las NPs con un campo electromagnético [8,9]. Experimentalmente, una LSPR se observa como un máximo de intensidad en el espectro de extinción, cuya posición espectral se conoce como longitud de onda plasmónica. Este pico modifica la respuesta reflejada/transmitida de las NPs, y da lugar a diferentes colores según su posición espectral. Por consiguiente, los colores plasmónicos surgen en sistemas compuestos por NPs de oro, plata u otros metales, ya que sólo reflejan luz de ciertas frecuencias mediante excitación plasmónica. Históricamente, el oro coloidal y otros metales nobles fueron muy utilizados para fabricar vidrio rubí y para colorear cerámicas. Un objeto muy famoso que presenta colores plasmónicos es la Copa Lycurgus que se fabricó entre los siglos V y IV a. C. Debido a la presencia de coloides de oro, la luz

transmitida por la copa es de color rojo rubí, mientras que la reflejada es verde.

Las propiedades fotónicas de los sistemas formados por NPs metálicas dependen en gran medida de su forma y tamaño, de la distancia entre ellas y del tipo de recubrimiento [10–13]. Por ejemplo, las suspensiones de NPs esféricas de oro pueden cambiar su color de rojo a púrpura dependiendo de su tamaño. También se pueden obtener otros colores como verde y azul variando la forma de las NPs. Además, es sabido que en sistemas compuestos por NPs metálicas, pequeños cambios en la distancia entre ellas pueden generar cambios significativos en la respuesta óptica y, en particular, en la LSPR [9, 14]. Poder controlar estas distancias es fundamental en muchas aplicaciones tales como: sensado LSPR [15, 16], dispersión Raman mejorada de superficie (SERS, por sus siglas en inglés) [17], filtros ópticos [18], optoelectrónica [19], y transferencia de energía entre colorantes fluorescentes y NPs en celdas solares [20], entre otras. La mayoría de las aplicaciones colorimétricas se basan en cambios en la distancia entre las NPs ante la presencia de algún analito de interés, lo que provoca cambios drásticos en la longitud de onda plasmónica por efectos de acoplamiento. Muchos autores han realizado estudios para investigar experimentalmente el acoplamiento entre las NPs [21–24]. En general, estos experimentos consisten en fabricar, mediante procesos de litografía o autoensamblado, estructuras compuestas por NPs sobre un sustrato con distancia inter-partículas fija. Luego, se puede estudiar el corrimiento de la longitud de onda plasmónica

al variar la distancia entre las NPs sin modificar el medio dieléctrico en el que están sumergidas. Otros autores investigaron sistemas formados por NPs de Au recubiertas con ligandos orgánicos y/o biológicos para tener un mejor control de la distancia entre los centros metálicos [25–28]. Sin embargo, el estudio de los efectos de acoplamiento durante la detección de plasmones con películas formadas por NPs recubiertas de material orgánico es difícil de monitorear porque las nanopartículas están dispuestas en una configuración 3D, y al mismo tiempo, el índice de refracción sufre alteraciones al incorporar el analito. Por un lado, los analitos no polares aumentan la separación entre las NPs y esto lleva a un corrimiento al azul de la longitud de onda plasmónica [16]. Al mismo tiempo, al incorporar un analito con índice de refracción alto se produce un corrimiento del pico hacia el rojo. Esto ocurre, por ejemplo, en el caso de una lámina con NPs de oro al utilizar tolueno como analito [15]. El modelado de la respuesta electromagnética de estos sistemas resulta un gran desafío debido a que, por la proximidad entre las partículas y por su tamaño, requiere el uso de un método riguroso que tenga en cuenta todas las interacciones entre las ellas. Además, un modelado preciso resulta fundamental para comprender en profundidad los efectos de la interacción de la luz con estos materiales complejos.

Recientemente, se realizaron muchos esfuerzos para fabricar materiales con NPs metálicas con la finalidad de explotar las ventajas, tanto del color estructural como del color plasmónico, generando una amplia variedad de

colores [29]. Además, estos materiales tienen una vida útil casi ilimitada y logran evitar los efectos de la decoloración de las tinturas convencionales. Un enfoque muy ilustrativo fue publicado hace unos años por Tan *et al.* [30], quienes demostraron la gran variedad de colores que se pueden producir utilizando nanopartículas metálicas. Estos autores desarrollaron una paleta plasmónica utilizando estrategias de generación de color mediante nanoestructuras de aluminio, cambiando el tamaño, el espaciado y la disposición de las NPs. Tal como se ilustra en [30], la gama de colores generada es tan amplia que permite incluso reproducir obras famosas como las pinturas de Monet.

Al mismo tiempo, en los últimos años se está trabajando intensamente para fabricar materiales que puedan producir color estructural sintonizable controlado por medio de estímulos externos, tales como esfuerzos mecánicos, presiones, estímulos eléctricos y/o magnéticos, entre otros [30–38]. En la naturaleza existen numerosos ejemplos de especies de animales que son capaces de cambiar el color de su piel frente a determinados estímulos; por eso se constituyen como modelos naturales de inspiración para el diseño y fabricación de películas con color sintonizable. Esto se observa, por ejemplo, en algunos anfibios y peces, que usan efectos de interferencia para generar su color [39–41]. El caso más emblemático es el de los camaleones pantera, cuya piel contiene un arreglo ordenado de nanoesferas de guanina. Estos animales son capaces de modificar activamente la distancia entre las NPs, lo que les permite sintonizar el color de su piel [42].

La variación controlada de la distancia entre NPs fue utilizada por muchos autores para generar materiales con color sintonizable. Por ejemplo, Fudouzi *et al.* [31] demostraron que al estirar una lámina de caucho con partículas coloidales depositadas sobre ella, se produce un cambio del color debido al aumento de la distancia entre las NPs. Al liberar la tensión se invierte el color, y el pico de reflectancia se desplaza de 630 nm (luz roja) a 580 nm (luz verde). Para desarrollar materiales con color sintonizable también se consideraron sistemas formados por NPs metálicas que producen simultáneamente color estructural y plasmónico. Wang *et al.* [35] desarrollaron una tecnología novedosa para producir un camuflaje artificial y activo que proporciona un rápido cambio de color para ajustarse al color de fondo. Por otro lado, Han *et al.* [32] incorporaron NPs coloidales de Au en una matriz de polímero y demostraron que el color plasmónico de la muestra cambia después de una deformación plástica del polímero, a medida que cambia la distancia entre las NPs. Actualmente, se están explorando nuevos materiales para ser utilizados como matriz en los cuales se podrían incorporar las NPs para lograr color sintonizable. Por ejemplo, los polímeros con memoria de forma (SMP, por sus siglas en inglés) permiten cambios controlados y reversibles mediante calor, campos eléctricos y/o magnéticos [43, 44]. En los últimos años, Schauer *et al.* [45] incorporaron un SMP en un ópalo polimérico, lo que permite cambiar el color original a un nuevo color a elección mediante la aplicación de calor. La combinación de un SMP con NPs permitiría generar materiales compuestos muy pro-

metedores, que podrían aprovechar las ventajas y las propiedades ópticas de cada uno de los materiales involucrados.

Otra forma de manipular el color de un material compuesto consiste en controlar la permitividad del material en el cual se encuentran inmersas las NPs. Materiales con permitividad sintonizable han sido investigados en relación a su utilización en filtros de interferencia óptica [46, 47] y en moduladores ópticos [48]. Gordon y Ziolkowski propusieron un mecanismo de sintonización del color basado en la dependencia de las resonancias plasmónicas de NPs de Ag con el índice de refracción del medio circundante, que permite desarrollar pantallas a color que funcionan con iluminación ambiental, a diferencia de las típicas pantallas de cristal líquido que necesitan iluminación interna para generar una imagen a color [49].

Modelar la respuesta electromagnética de estructuras formadas por NPs metálicas inmersas en un medio dieléctrico, constituye un gran desafío. Si bien los sistemas de baja densidad pueden modelarse adecuadamente mediante la teoría de Mie [50], no se puede aplicar este modelo en sistemas densos o en los casos en que la geometría de las NPs sea más compleja que la de una esfera. Esto se debe a que la teoría de Mie se basa en el cálculo exacto de la dispersión de una onda plana sobre una única esfera, y no tiene en cuenta las interacciones múltiples entre los objetos dispersores que se producen en sistemas densos.

Por otra parte, los métodos de medio efectivo también constituyen una buena alternativa para afrontar problemas que involucran estructuras in-

homogéneas, al aproximar el comportamiento óptico como si fueran materiales homogéneos con una única función dieléctrica efectiva [50]. Dentro de estos métodos, algunos de los más utilizados son los métodos de Maxwell-Garnett (MG) y Bruggeman, los cuales son especialmente útiles en sistemas compuestos por esferas cuyos tamaños son mucho menores que la longitud de onda incidente, distribuidas al azar o en arreglos cúbicos. Sin embargo, en estructuras más complejas obtener la función dieléctrica efectiva no es trivial [51]. La aproximación dipolar discreta [52] (DDA, por sus siglas en inglés) también es ampliamente utilizada para modelar sistemas con inclusiones, ya que representa a la estructura como una colección de dipolos eléctricos distribuidos en una red tridimensional, y por lo tanto se simplifica mucho su tratamiento. Otros métodos muy utilizados son el método de diferencias finitas en el dominio del tiempo [53] (FDTD, por sus siglas en inglés) y el método de elementos finitos [54] (FEM, por sus siglas en inglés), que son métodos puramente numéricos, y por consiguiente presentan una alta demanda computacional [55].

El método Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) es un método electromagnético riguroso y surge como una alternativa numérica eficiente y robusta para el cálculo de la respuesta electromagnética de estructuras periódicas formadas por capas de esferas. Para resolver el problema de scattering de una onda plana incidente sobre una estructura determinada, primero se calcula la dispersión de una única esfera. Luego, se obtienen los múltiples campos dispersados entre las esferas de una dada capa. Finalmente, se

calcula la respuesta del apilamiento completo mediante un procedimiento de propagación de los campos, similar al empleado para resolver el problema de reflexión y transmisión en medios estratificados con interfaces planas [56]. Stefanou *et al.* desarrollaron una implementación numérica del método KKR conocida como MULTEM2 [57, 58], que permite calcular la reflectancia, la transmitancia y la absorbancia de una estructura dada, ingresando como datos los parámetros geométricos y constitutivos de la misma. Dicho método ha sido extensamente utilizado para calcular las propiedades ópticas de cristales coloidales y fotónicos [51, 58], así como también de sistemas metal-dieléctricos [59, 60]. Cabe destacar que este método resulta muy atractivo ya que no presenta una alta demanda computacional y, además, resulta fácilmente paralelizable, ya que los cálculos correspondientes a distintas frecuencias pueden hacerse de forma independiente.

El método KKR, así como cualquier método electromagnético riguroso utilizado para calcular las propiedades ópticas de estructuras compuestas por NPs metálicas, requiere conocer la dependencia de la función dieléctrica del metal con la frecuencia de la onda incidente. Esta función puede obtenerse experimentalmente [61] o mediante un modelo apropiado que considere las contribuciones de los electrones libres y ligados [8, 50, 62–64]. Para esferas pequeñas (con radios entre 3 nm y 50 nm), las colisiones entre electrones modifican el camino libre medio, lo cual también debe tenerse en cuenta para una descripción adecuada de la función dieléctrica [65].

En esta Tesis se aplica un método electromagnético riguroso para modelar la respuesta óptica de estructuras compuestas por NPs metálicas. Con este objetivo se desarrolló el código MULTEM2M, que es una extensión del MULTEM2, el cual permite incorporar la dependencia de la función dieléctrica de las NPs metálicas con la longitud de onda (o frecuencia). Se consideran diferentes modelos de función dieléctrica y se estudia su influencia en el color observado por transmisión y por reflexión. Además, se muestra que por medio de estas estructuras se puede obtener una amplia paleta de colores. También se estudian los colores generados por estructuras anisótropas obtenidas a partir del estiramiento de estructuras regulares, para diferentes modos de polarización de la luz incidente. Por otro lado, se aplican los códigos desarrollados para modelar el corrimiento del pico plasmónico al sumergir películas con NPs de Au en distintos analitos.

La Tesis está organizada de la siguiente manera. En el Capítulo 2 se desarrolla el método KKR. Se presenta el cálculo del campo electromagnético dispersado por una esfera única al incidir con un onda plana linealmente polarizada, se calculan los campos dispersados por un plano de esferas, se extiende el resultado a un apilamiento de capas de esferas, y finalmente, se detallan los pasos para calcular la reflectancia y la transmitancia del apilamiento de esferas. Luego, se explica el significado y el rol de cada uno de los parámetros de entrada para el código MULTEM2. Estos parámetros corresponden, por un lado, a la descripción de la estructura estudiada y las condiciones de incidencia, y por el otro, a la cantidad de términos que

deben retenerse en las sumatorias para garantizar la convergencia numérica. Finalmente, se da una breve descripción del método Maxwell-Garnett, ya que éste es utilizado en la Tesis para comparar resultados del KKR en el caso de una placa con función dieléctrica efectiva.

Los diferentes modelos de función dieléctrica empleados en esta Tesis para modelar el comportamiento de las NPs de Au y de Ag se dan en el Capítulo 3. Primero, se presentan las principales diferencias entre las propiedades ópticas de los conductores (metales) y los aislantes. Se detallan los modelos de función dieléctrica de Lorentz y de Drude, que no dependen del tamaño de las partículas, y se dan también los valores experimentales de la función dieléctrica medidos por Johnson y Christy [61]. Luego, se presentan las correcciones que deben realizarse en los modelos anteriores para poder considerar NPs metálicas pequeñas (radios menores a 5 nm). Finalmente, se aplican estos modelos a los casos particulares del oro y de la plata, que son los metales considerados en esta Tesis. En la última sección del Capítulo 3 se da una breve explicación del fenómeno de plasmones localizados. Se dan las ecuaciones que permiten calcular secciones eficaces de absorción, dispersión y extinción en sistemas diluidos, que son utilizadas para obtener la longitud de onda plasmónica.

Los códigos desarrollados en esta Tesis se presentan en el Capítulo 4. En primer lugar, se describe la implementación MULTEM2M, y se muestra cómo se incorporan los modelos de función dieléctrica al MULTEM2. También se explican las modificaciones necesarias para calcular las eficiencias

de los diferentes órdenes difractados. Finalmente, se dan los lineamientos básicos de la teoría de cálculo del color y cómo se obtiene numéricamente.

La validación del código MULTEM2M se presenta en el Capítulo 5. En primer lugar, se estudia la convergencia numérica en sistemas densos que requieren considerar mayor cantidad de términos en el desarrollo multipolar y mayor número de vectores de la red recíproca. Luego, en el caso particular de sistemas diluidos, se comparan los resultados obtenidos con el MULTEM2M con los generados por otros métodos aproximados. Por último, se comparan espectros obtenidos con el código desarrollado con resultados publicados.

En el Capítulo 6 se estudian los colores generados por estructuras formadas por apilamientos de capas de esferas de Au y/o Ag, tanto por transmisión como por reflexión. En primer lugar, se investiga el efecto de la función dieléctrica de las NPs en los espectros de reflectancia, transmitancia y absorbancia, en sistemas en los cuales todas las NPs son del mismo metal, ya sea Au o Ag. Se consideran estructuras con NPs pequeñas (radios menores o iguales a 5 nm), y se muestra que en este caso afloran las diferencias tanto en los espectros ópticos como en el color, al considerar las funciones dieléctricas que dependen y las que no dependen del radio. Luego, se estudia la gama de colores que se puede obtener al variar diferentes parámetros geométricos en apilamientos de capas de esferas de Au y/o Ag. Motivados por la posibilidad de generar colores sintonizables a partir de estiramientos controlados en películas con NPs, se estudian los espectros y

el color producido por estructuras anisótropas. Finalmente, se investiga el efecto de la permitividad del medio en el que están inmersas las NPs, en el color producido.

Al exponer películas con NPs de Au a diferentes analitos, se produce un cambio en la longitud de onda plasmónica. Con el propósito de investigar las causas de dicho cambio, en el Capítulo 7 se aplica la implementación MULTEM2M al modelado de la respuesta óptica de estos sistemas. Primero se presenta una introducción a la aplicación de películas de NPs metálicas como sensores colorimétricos. Luego, se describe brevemente el proceso de fabricación y caracterización de los diferentes tipos de películas. Se dan los resultados experimentales del cambio de la longitud de onda plasmónica al someter las películas a diferentes analitos líquidos. Se presenta un modelo simplificado de las películas antes y después de su exposición a los analitos, en el cual los cambios observados en el pico plasmónico se atribuyen a la variación de la distancia entre NPs y al cambio en la permitividad del medio circundante. Para calcular el corrimiento de la longitud de onda plasmónica, se aplica el MULTEM2M. Luego, se estudia el cambio en la resonancia plasmónica al exponer películas de NPs de Au a analitos gaseosos, y se comparan los resultados hallados con el MULTEM2M, con los obtenidos con el método MG. Finalmente, se estudia la influencia del radio de las NPs en los espectros de absorbancia.

Por último, en el Capítulo 8 se dan las conclusiones más relevantes de esta Tesis y las perspectivas a futuro.

Capítulo 2

Marco teórico

En este capítulo se describe el método Korringa–Kohn–Rostoker (KKR), que es el método electromagnético utilizado en la Tesis para calcular la respuesta óptica de estructuras formadas por arreglos periódicos de esferas.

2.1. Ecuaciones de Maxwell

El punto de partida para el desarrollo del método electromagnético son las ecuaciones de Maxwell. En esta Tesis se analizan sistemas en ausencia de fuentes libres, en cuyo caso las ecuaciones de Maxwell toman la siguiente forma:

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega \mathbf{B}(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) = -i\omega \mathbf{D}(\mathbf{r}). \quad (2.4)$$

Dichas ecuaciones relacionan los campos $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ (desplazamiento eléctrico), $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ (campo eléctrico), $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ (campo magnético) y $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ (inducción magnética), y $\mathbf{r}$ indica el punto campo. Se asume que los campos son funciones complejas, con dependencia temporal armónica de la forma $\exp(-i\omega t)$, donde ω es la frecuencia e i es la unidad imaginaria. Para obtener las expresiones reales de los campos basta con calcular $\text{Re}\{\mathbf{C}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)\}$, donde $\mathbf{C}(\mathbf{r})$ es alguno de los campos antes mencionados y $\text{Re}\{*\}$ indica la parte real.

El desplazamiento eléctrico y el campo magnético se pueden expresar en términos de la polarización eléctrica $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ y de la magnetización $\mathbf{M}(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{P}(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{B}(\mathbf{r})}{\mu_0} - \mathbf{M}(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

donde $\epsilon_0 \approx 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ y $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$ son, respectivamente, la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética, ambas en vacío. En el caso de materiales lineales e isótropos, se satisfacen las siguientes relaciones constitutivas:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \chi_e(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mu_0 \chi_m(\mathbf{r}) \mathbf{H}(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

donde $\chi_e(\mathbf{r})$ y $\chi_m(\mathbf{r})$ son las susceptibilidades eléctrica y magnética, respectivamente. A partir de estas relaciones se obtienen las siguientes identidades

entre los campos:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mu_0 \mu(\mathbf{r}) \mathbf{H}(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

con $\epsilon(\mathbf{r})$ la permitividad eléctrica relativa o función dieléctrica, y $\mu(\mathbf{r})$ la permeabilidad magnética relativa. Si, además, el medio es homogéneo, es decir, si $\mu(\mathbf{r}) = \mu$ y $\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon$, con μ y ϵ valores constantes, al reemplazar las identidades (2.9) y (2.10) en las ecuaciones de Maxwell (2.1-2.4), estas últimas se pueden reescribir en términos de los campos vectoriales $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ y $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ únicamente. Tomando el rotor en la Ec. (2.3), usando la identidad vectorial $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$, y utilizando las Ecs. (2.1-2.4), se llega a la siguiente ecuación de ondas que debe satisfacer el campo eléctrico:

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mu \epsilon \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{0}, \quad (2.11)$$

donde $c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$ es la velocidad de la luz en el vacío. Análogamente, tomando el rotor en la Ec. (2.4), se obtiene la misma ecuación de ondas pero aplicada al campo $\mathbf{H}(\mathbf{r})$. Estas dos ecuaciones de ondas se conocen como ecuaciones homogéneas de Helmholtz.

En el caso de sistemas formados por regiones con diferentes parámetros constitutivos, el campo electromagnético en todo punto del espacio debe satisfacer las ecuaciones de Maxwell en cada región, y las siguientes condiciones de contorno en las interfaces entre distintos medios: continuidad de las componentes tangenciales de $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ y de $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, y de las componentes normales de $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ y de $\mathbf{D}(\mathbf{r})$.

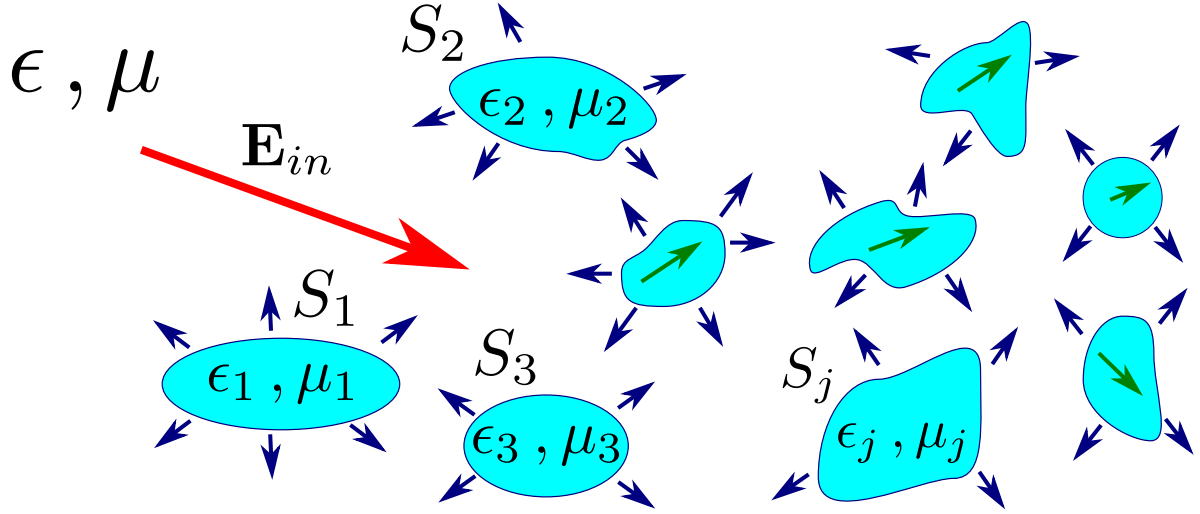


Figura 2.1: Una onda electromagnética $\mathbf{E}_{in}$ (flecha roja) se propaga en un medio homogéneo con permitividad relativa ϵ y permeabilidad relativa μ . Al incidir sobre los objetos delimitados por S_j (el índice j identifica a cada elemento dispersor) y caracterizados por ϵ_j y μ_j , parte de la onda se dispersa en cada uno de ellos (flechas azules), y parte se propaga dentro de los mismos (flechas verdes).

En la Figura 2.1 se esquematiza una situación genérica: un conjunto de objetos dispersores, delimitados por superficies bien definidas S_j , que poseen permitividades relativas ϵ_j y permeabilidades relativas μ_j , se encuentran inmersos en un medio homogéneo con permitividad relativa ϵ y permeabilidad relativa μ . Al iluminar al sistema con un campo incidente dado por $\mathbf{E}_{in}$, éste interactúa con los objetos dispersores de manera que parte se dispersa en cada elemento, y parte se propaga dentro de los mismos. Los campos dispersados, a su vez, vuelven a interactuar con otros elementos, generando reflexiones múltiples.

A partir de las Ecs. (2.3, 2.4), y de la continuidad de las componentes

tangenciales de los campos $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ y $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ en las superficies S_j , se pueden obtener las siguientes relaciones entre los campos eléctricos y magnéticos a ambos lados de cada una de las superficies S_j :

$$[\mathbf{E}_{int}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}_{ext}(\mathbf{r})] \times \hat{\mathbf{n}} \Big|_{\mathbf{r} \in S_j} = 0, \quad (2.12)$$

$$[\mathbf{H}_{int}(\mathbf{r}) - \mathbf{H}_{ext}(\mathbf{r})] \times \hat{\mathbf{n}} \Big|_{\mathbf{r} \in S_j} = 0, \quad (2.13)$$

donde *int* y *ext* denotan interno y externo, respectivamente, y $\hat{\mathbf{n}}$ es un versor normal a la superficie S_j en el punto $\mathbf{r}$.

Por otro lado, la continuidad de las componentes normales de los campos $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ y $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ aportan las siguientes ecuaciones:

$$[\mathbf{D}_{int}(\mathbf{r}) - \mathbf{D}_{ext}(\mathbf{r})] \cdot \hat{\mathbf{n}} \Big|_{\mathbf{r} \in S_j} = 0, \quad (2.14)$$

$$[\mathbf{B}_{int}(\mathbf{r}) - \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r})] \cdot \hat{\mathbf{n}} \Big|_{\mathbf{r} \in S_j} = 0. \quad (2.15)$$

Por lo tanto, si se conocen la geometría y los materiales que componen un sistema determinado, imponiendo las correspondientes condiciones de contorno (Ecs. (2.12-2.15)) y utilizando las Ecs. (2.1-2.4), se puede calcular el campo electromagnético en todo punto del espacio.

2.2. Método KKR

Para calcular la respuesta óptica producida por sistemas de NPs metálicas, en esta Tesis se utiliza el método KKR, que permite obtener la reflectancia y la transmitancia de estructuras compuestas por capas de esferas distribuidas en forma regular. A continuación se describen las ideas

esenciales del método; los detalles del formalismo se pueden encontrar en [51, 57, 58, 66–69].

2.2.1. Campos dispersados por una esfera

En primer lugar, se calculan los campos dispersados por una esfera al ser iluminada por una onda plana de frecuencia ω y vector de onda $\mathbf{k}$, cuyo campo eléctrico es la parte real del vector:

$$\mathcal{E}_{in}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{in}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t) = \mathbf{E}_{in}^0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp(-i\omega t). \quad (2.16)$$

Por la simetría de la configuración, conviene expresar el punto campo en coordenadas esféricas como $\mathbf{r} = (\rho, \theta_r, \phi_r)$ donde ρ es el módulo del vector, θ_r el ángulo polar y ϕ_r el ángulo acimutal. $\mathbf{E}_{in}^0$ es un vector constante que describe la polarización y la amplitud de la onda incidente, y está dado por:

$$\mathbf{E}_{in}^0 = E_{in1}^0 \hat{\mathbf{e}}_1 + E_{in2}^0 \hat{\mathbf{e}}_2. \quad (2.17)$$

$\hat{\mathbf{e}}_1$ es el versor polar perpendicular al vector de onda $\mathbf{k}$, mientras que $\hat{\mathbf{e}}_2$ es el versor acimutal perpendicular a $\hat{\mathbf{e}}_1$ y a $\mathbf{k}$. Estos versores determinan la polarización de la onda incidente. $E_{in\nu}^0$ es la amplitud de la componente del campo incidente en la dirección $\hat{\mathbf{e}}_\nu$.

En la Figura 2.2 se muestra un esquema de la situación considerada: una onda plana incide sobre una esfera de radio r , permitividad eléctrica relativa ϵ_s y permeabilidad magnética relativa μ_s , centrada en el origen de coordenadas. Dicha esfera está inmersa en un medio homogéneo caracterizado por ϵ y μ . Los campos dentro de la esfera son $(\mathbf{E}_I, \mathbf{H}_I)$, mientras que

los campos externos están dados por $(\mathbf{E}_{\text{II}}, \mathbf{H}_{\text{II}}) = (\mathbf{E}_{sc}, \mathbf{H}_{sc}) + (\mathbf{E}_{in}, \mathbf{H}_{in})$, donde $(\mathbf{E}_{sc}, \mathbf{H}_{sc})$ son los campos dispersados y $(\mathbf{E}_{in}, \mathbf{H}_{in})$ los campos incidentes. De ahora en más, sólo se trabajará con los campos eléctricos, ya que los campos magnéticos asociados se pueden obtener usando la Ec. (2.3). Además, teniendo en cuenta que para calcular los campos dispersados e internos se utilizan las Ecs. (2.1-2.4) y las condiciones de contorno (Ecs. (2.12-2.15)), y que por la forma de dichas ecuaciones todos los campos dependen del tiempo de la misma manera, en adelante se omite la dependencia temporal.

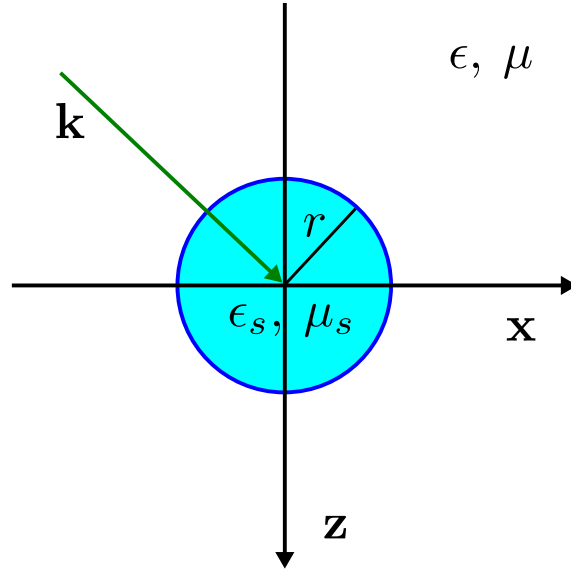


Figura 2.2: Esfera de radio r ubicada en el origen de coordenadas. Sobre la misma incide una onda plana con vector de onda $\mathbf{k}$.

Es conveniente expresar el campo dispersado en términos de armónicos esféricos, de la siguiente forma [57]:

$$\mathbf{E}_{sc}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{i}{k} a_{lm}^{+E} \nabla \times h_l^+(k\rho) \mathbf{X}_{lm}(\check{\mathbf{r}}) + a_{lm}^{+H} h_l^+(k\rho) \mathbf{X}_{lm}(\check{\mathbf{r}}), \quad (2.18)$$

donde $h_l^+(k\rho)$ es la función esférica de Hankel de primera especie, $\rho = |\mathbf{r}|$ y $\check{\mathbf{r}}$ denota las variables angulares (θ_r, ϕ_r) de $\mathbf{r}$. El símbolo $\mathbf{X}_{lm}(\check{\mathbf{r}})$ representa el armónico esférico vectorial definido por $\sqrt{l(l+1)} \mathbf{X}_{lm}(\check{\mathbf{r}}) = -i \mathbf{r} \times \nabla Y_{lm}(\check{\mathbf{r}})$, donde $Y_{lm}(\check{\mathbf{r}})$ es el armónico esférico usual de grado l y orden m [70]. a_{lm}^{+E} y a_{lm}^{+H} son las amplitudes del desarrollo en armónicos esféricos que determinan el campo dispersado. k es el módulo del vector de onda $\mathbf{k}$, que se relaciona con la frecuencia ω a través de la relación de dispersión:

$$\omega = \frac{c k}{n}, \quad (2.19)$$

donde $n = \sqrt{\epsilon \mu}$ es el índice de refracción del medio en el cual se propaga la onda. Teniendo en cuenta esto, la longitud de onda en el medio se obtiene como $\lambda_n = 2\pi c / (n \omega)$. Si el medio es vacío ($n = 1$), la longitud de onda en vacío es $\lambda = 2\pi c / \omega$.

Por otra parte, expresando la parte espacial de la onda plana incidente $\mathbf{E}_{in}(\mathbf{r})$ (dada por la Ec. (2.16)) como combinación lineal de ondas esféricas, se obtiene una expresión idéntica a la Ec. (2.18) pero intercambiando los coeficientes a_{lm}^{+E} y a_{lm}^{+H} por a_{lm}^{0E} y a_{lm}^{0H} , y las funciones de Hankel esféricas $h_l^+(*)$ por las funciones de Bessel esféricas $j_l(*)$. Los coeficientes a_{lm}^{0E} y a_{lm}^{0H} dependen de las componentes $E_{in\nu}^0$ del vector $\mathbf{E}_{in}^0$, por medio de la siguiente ecuación:

$$a_{lm}^{0P} = \sum_{\nu=1}^2 A_{lm\nu}^{0P}(\check{\mathbf{k}}) E_{in\nu}^0, \quad \text{con } P = E, H, \quad (2.20)$$

donde la expresión $A_{lm\nu}^{0P}(\check{\mathbf{k}})$ se da en el Apéndice A, y $\check{\mathbf{k}}$ corresponde a las variables angulares de $\mathbf{k}$. Del mismo modo, el campo interno $\mathbf{E}_I(\mathbf{r})$ tiene

una expresión similar a la Ec. (2.18); en este caso, se utilizan los coeficientes a_{lm}^{1E} y a_{lm}^{1H} , las funciones de Bessel esféricas $j_l(*)$, y se intercambia k por el módulo del vector de onda dentro de la esfera $k_s = \sqrt{\epsilon_s \mu_s} \omega / c$.

Los coeficientes a_{lm}^{1E} , a_{lm}^{1H} , a_{lm}^{+E} y a_{lm}^{+H} se obtienen al imponer las condiciones de contorno en la superficie de la esfera (Ecs. (2.12-2.13)):

$$[\mathbf{E}_{in}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{sc}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}_I(\mathbf{r})] \times \hat{\rho} \Big|_{\rho=r} = 0, \quad (2.21)$$

$$[\mathbf{H}_{in}(\mathbf{r}) + \mathbf{H}_{sc}(\mathbf{r}) - \mathbf{H}_I(\mathbf{r})] \times \hat{\rho} \Big|_{\rho=r} = 0, \quad (2.22)$$

donde $\hat{\rho}$ representa al versor normal a la superficie de la esfera en el punto campo $\mathbf{r}$. Imponiendo esta condición, se obtienen las siguientes relaciones lineales que vinculan los coeficientes asociados a la onda incidente y a la onda dispersada:

$$a_{lm}^{+E} = T_l^E a_{lm}^{0E}, \quad (2.23)$$

$$a_{lm}^{+H} = T_l^H a_{lm}^{0H}. \quad (2.24)$$

En el Apéndice A se encuentran las expresiones de los coeficientes T_l^E y T_l^H . Debido a la geometría esférica del objeto dispersor, resulta que cada uno de los coeficientes a_{lm}^{1E} , a_{lm}^{1H} , a_{lm}^{+E} y a_{lm}^{+H} se vincula sólo con los coeficientes a_{lm}^{0E} y a_{lm}^{0H} correspondientes al mismo par de índices lm .

2.2.2. Campos dispersados por una capa de esferas idénticas

En esta sección se considera una onda plana incidente sobre una capa de esferas idénticas (igual radio r y parámetros constitutivos), y se calculan

los campos dispersados. En dicha capa, las esferas se encuentran ubicadas en los nodos de una red de Bravais ($\mathbb{L}$) bidimensional.

En la Figura 2.3 se esquematizan los vectores primitivos $\mathbf{a}_1$ y $\mathbf{a}_2$ correspondientes a $\mathbb{L}$. Dichos vectores se escriben como $\mathbf{a}_1 = a \hat{\mathbf{x}}$ y $\mathbf{a}_2 = b \cos \gamma \hat{\mathbf{x}} + b \sin \gamma \hat{\mathbf{y}}$, donde b es el módulo de $\mathbf{a}_2$, a es el espaciado entre los primeros vecinos, también llamado constante de red, y γ es el ángulo entre $\mathbf{a}_1$ y $\mathbf{a}_2$. La red se encuentra en un plano perpendicular al versor $\hat{\mathbf{z}}$. Los vectores recíprocos de la red se escriben como $\mathbf{g} = p \mathbf{b}_1 + q \mathbf{b}_2$, con p y q números enteros, $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\hat{\mathbf{x}} - \frac{\cos \gamma}{\sin \gamma} \hat{\mathbf{y}} \right)$ y $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{b \sin \gamma} \hat{\mathbf{y}}$, de manera que se cumple la relación de ortogonalidad $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$. Teniendo en cuenta estas expresiones, $\mathbf{g}$ puede expresarse como:

$$\mathbf{g} = \frac{2\pi p}{a} \hat{\mathbf{x}} + \left(\frac{2\pi q}{b \sin \gamma} - \frac{2\pi p \cos \gamma}{a \sin \gamma} \right) \hat{\mathbf{y}}. \quad (2.25)$$

La permitividad del sistema tiene simetría de traslación respecto de los nodos de la red de Bravais, es decir, $\epsilon(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \epsilon(\mathbf{r})$, donde $\mathbf{R}_n$ es un punto cualquiera de la red directa. Si la permeabilidad magnética es homogénea en todo el espacio, como es el caso de los sistemas tratados en esta Tesis, se puede expresar al campo eléctrico dispersado como combinación lineal de ondas planas con vectores de onda $\mathbf{K}_g^\pm$ fuera de la región de la monocapa ($|z| > r$) debido a la simetría de traslación de la función dieléctrica [67]. Todos estos vectores de onda tienen igual módulo k y se escriben como [57]:

$$\mathbf{K}_g^\pm = (\mathbf{q}_\parallel + \mathbf{g} ; \pm \sqrt{k^2 - |\mathbf{q}_\parallel + \mathbf{g}|^2}), \quad (2.26)$$

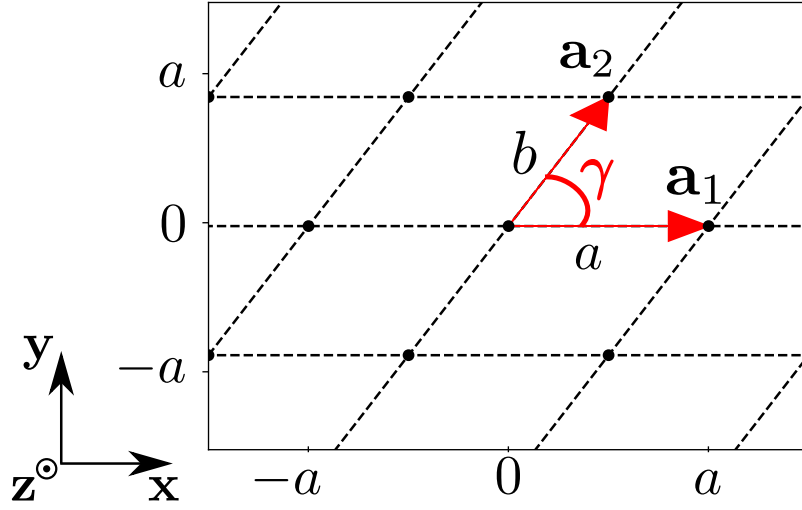


Figura 2.3: Red de Bravais bidimensional con vectores primitivos $\mathbf{a}_1$ y $\mathbf{a}_2$, de longitudes a y b , respectivamente, que forman un ángulo γ .

donde $\mathbf{q}_{||}$ es el vector de onda reducido. Dado que la primera zona de Brillouin se define como el conjunto de puntos en el espacio recíproco que están más cercanos al origen que a cualquier otro punto $\mathbf{g}$ de la red recíproca, se puede ver que $\mathbf{q}_{||}$ pertenece a dicha zona. En la Ec. (2.26), la primera componente es un vector que se encuentra en el plano xy , y la segunda se encuentra en la dirección z , donde el $\pm$ indica su signo. Además, se puede ver de la Ec. (2.26), que sólo los vectores de onda $\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^{\pm}$ con componente z real representan ondas propagantes.

El vector de onda incidente $\mathbf{k}$ se puede escribir como la suma de dos vectores: $\mathbf{k}_{||}$, la proyección de $\mathbf{k}$ sobre el plano de las esferas, y $k_z \hat{\mathbf{z}}$, la componente perpendicular a dicho plano. Teniendo esto en cuenta, y la forma de construir los vectores $\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^{\pm}$ dada en la Ec. (2.26), siempre es posible

encontrar un vector de la red recíproca $\mathbf{g}'$ tal que el vector de onda reducido se puede calcular como $\mathbf{q}_{||} = \mathbf{k}_{||} - \mathbf{g}'$. Siguiendo esta notación, el vector $\mathbf{k}$ se puede escribir como $\mathbf{K}_{\mathbf{g}'}^{\pm}$ donde el signo será $+$ si la onda incide por encima de la capa de esferas y $-$ si incide por debajo. Es importante mencionar que para mantener la notación unificada a lo largo de toda la Tesis, los significados de los vectores $\mathbf{q}_{||}$ y $\mathbf{k}_{||}$ han sido intercambiados con respecto a los utilizados en las Refs. [57, 58].

Para explotar las simetrías del problema, resulta conveniente escribir la parte espacial de la onda incidente (Ec. (2.16)) como:

$$\mathbf{E}_{in}^s(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^2 [E_{in}]_{\mathbf{g}'\nu}^s \exp(i\mathbf{K}_{\mathbf{g}'}^s \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{e}}_{\nu}, \quad (2.27)$$

donde el supraíndice $s = +(-)$ indica que la onda incide por arriba (abajo) de la capa de esferas, y $[E_{in}]_{\mathbf{g}'\nu}^s$ es la amplitud de la componente de $\mathbf{E}_{in}^0$ en la dirección $\hat{\mathbf{e}}_{\nu}$. Con el sistema de coordenadas elegido, el versor acimutal $\hat{\mathbf{e}}_2$ es paralelo al plano de las esferas. Utilizando estas amplitudes, la relación dada en la Ec. (2.20), que vincula los coeficientes a_{lm}^{0E} y a_{lm}^{0H} y las componentes del vector $\mathbf{E}_{in}^0$, se puede expresar como:

$$a_{lm}^{0P} = \sum_{\nu=1}^2 A_{lm\nu}^{0P}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}'}^s) [E_{in}]_{\mathbf{g}'\nu}^s, \quad \text{con } P = E, H, \quad (2.28)$$

donde $\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}'}^s$ corresponde a los ángulos cenital y acimutal asociados al vector $\mathbf{K}_{\mathbf{g}'}^s$. Nuevamente, las expresiones de los coeficientes $A_{lm\nu}^{0P}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}'}^s)$ se presentan en el Apéndice A.

Campos dispersados

En el caso de una capa de esferas, el campo que incide sobre cada esfera individual es la suma de la onda incidente externa y las ondas dispersadas por las demás esferas de la red. Utilizando el teorema de Bloch, es posible escribir el campo dispersado por toda la capa completa en términos del campo dispersado por la esfera ubicada en el origen de coordenadas, de la siguiente forma [58]:

$$\mathbf{E}_{sc}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{i}{k} \left(b_{lm}^{+E} \nabla \times \sum_{\mathbf{R}_n} \exp(i\mathbf{q}_{||} \cdot \mathbf{R}_n) h_l^+(kr_n) \mathbf{X}_{lm}(\check{\mathbf{r}}_n) + b_{lm}^{+H} \sum_{\mathbf{R}_n} \exp(i\mathbf{q}_{||} \cdot \mathbf{R}_n) h_l^+(kr_n) \mathbf{X}_{lm}(\check{\mathbf{r}}_n) \right), \quad (2.29)$$

donde $\mathbf{r}_n = \mathbf{r} - \mathbf{R}_n$, $r_n = |\mathbf{r}_n|$ y $\check{\mathbf{r}}_n$ indica los ángulos que determinan la dirección del vector $\mathbf{r}_n$. b_{lm}^{+E} y b_{lm}^{+H} representan los coeficientes asociados al campo dispersado por la esfera que se centra en el origen de coordenadas. Por otra parte, en la Ec. (2.29) se pueden separar las contribuciones de los campos dispersados por la esfera ubicada en el origen, de las asociadas a los campos dispersados por las demás esferas. De este modo, se obtiene:

$$\mathbf{E}_{sc}(\mathbf{r}) = \left(\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{i}{k} b_{lm}^{+E} \nabla \times h_l^+(k\rho) \mathbf{X}_{lm}(\check{\mathbf{r}}) + b_{lm}^{+H} h_l^+(k\rho) \mathbf{X}_{lm}(\check{\mathbf{r}}) \right) + \mathbf{E}'_{sc}(\mathbf{r}), \quad (2.30)$$

donde

$$\mathbf{E}'_{sc}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{i}{k} \left(b_{lm}^{+E} \nabla \times \sum_{\mathbf{R}_n \neq \mathbf{0}} \exp(i\mathbf{q}_{||} \cdot \mathbf{R}_n) h_l^+(kr_n) \mathbf{X}_{lm}(\check{\mathbf{r}}_n) + b_{lm}^{+H} \sum_{\mathbf{R}_n \neq \mathbf{0}} \exp(i\mathbf{q}_{||} \cdot \mathbf{R}_n) h_l^+(kr_n) \mathbf{X}_{lm}(\check{\mathbf{r}}_n) \right). \quad (2.31)$$

El primer término de la Ec. (2.30) corresponde al campo total dispersado por la esfera ubicada en el origen cuando incide sobre ella el campo dispersado por las demás esferas, $\mathbf{E}'_{sc}(\mathbf{r})$, más la onda incidente externa ($\mathbf{E}_{in}^+(\mathbf{r})$), como se esquematiza en la Figura 2.4.

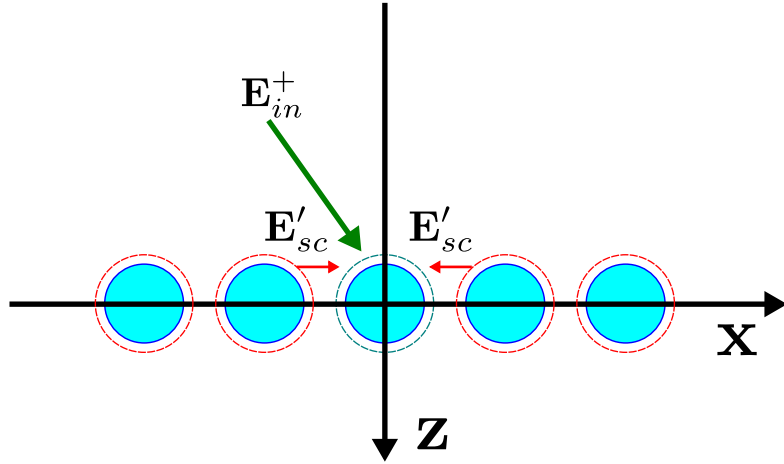


Figura 2.4: Dispersión de una capa de esferas debido a la incidencia de una onda plana $\mathbf{E}_{in}^+$. El campo eléctrico $\mathbf{E}'_{sc}$ es el dispersado por todas las esferas menos la esfera centrada en el origen.

Para determinar los coeficientes b_{lm}^{+E} y b_{lm}^{+H} , se deben imponer las condiciones de contorno dadas por las Ecs. (2.21-2.22) sobre la esfera en el origen de coordenadas. Para ello, primero es necesario escribir el campo $\mathbf{E}'_{sc}(\mathbf{r})$ en términos de armónicos esféricos vectoriales centrados en el origen [57]:

$$\mathbf{E}'_{sc}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{i}{k} b_{lm}^{'E} \nabla \times j_l(k\rho) \mathbf{X}_{lm}(\check{\mathbf{r}}) + b_{lm}^{'H} j_l(k\rho) \mathbf{X}_{lm}(\check{\mathbf{r}}). \quad (2.32)$$

Aplicando las relaciones de ortogonalidad de los armónicos esféricos vectoriales en las Ecs. (2.31, 2.32), es posible encontrar la siguiente relación lineal entre los coeficientes b_{lm}^{+P} y $b_{lm}'^P$ [67]:

$$b_{lm}'^P = \sum_{P'=E,H} \sum_{l',m'} \Omega_{lm,l'm'}^{PP'} b_{l'm'}^{+P'}, \quad \text{con } P = E, H. \quad (2.33)$$

Los coeficientes $\Omega_{lm,l'm'}^{PP'}$, denominados factores de estructura, dependen del medio que rodea las esferas, de la geometría de la red, de la frecuencia ω y del vector de onda reducido $\mathbf{q}_{||}$, pero son independientes de las características del objeto dispersor. La forma explícita de dichos coeficientes se presenta en el Apéndice A.

De esta forma, usando las Ecs. (2.23, 2.24), se pueden relacionar los coeficientes del desarrollo del campo dispersado por la esfera centrada en el origen, con los asociados a la onda incidente y al campo dispersado por las demás esferas:

$$b_{lm}^{+P} = T_l^P (b_{lm}'^P + a_{lm}^{0P}), \quad \text{con } P = E, H. \quad (2.34)$$

Reemplazando la Ec. (2.33) en la Ec. (2.34), se obtiene:

$$\sum_{P'=E,H} \sum_{l',m'} S_{lm,l'm'}^{PP'} b_{l'm'}^{+P'} = T_l^P a_{lm}^{0P}, \quad \text{con } P = E, H, \quad (2.35)$$

donde $S_{lm,l'm'}^{PP'} = \delta_{PP'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} - T_l^P \Omega_{lm,l'm'}^{PP'}$ son los elementos de la matriz secular del sistema. Multiplicando la Ec. (2.35) por la inversa de la matriz secular, se obtienen las expresiones de los coeficientes b_{lm}^{+P} .

Dado que b_{lm}^{+P} depende linealmente de a_{lm}^{0P} , y que la dependencia de b_{lm}^{+P} con $\mathbf{E}_{in}^0$ se da sólo a través de a_{lm}^{0P} por medio de la Ec. (2.28), se concluye

que b_{lm}^{+P} depende linealmente de $\mathbf{E}_{in}^0$. Por lo tanto, los coeficientes b_{lm}^{+P} se pueden escribir como:

$$b_{lm}^{+P} = \sum_{\nu'=1}^2 B_{lm\nu'}^{+P}(\mathbf{K}_{\mathbf{g}'}^{s'}) [E_{in}]_{\mathbf{g}'\nu'}^{s'}, \quad \text{con } P = E, H. \quad (2.36)$$

Al reemplazar los coeficientes a_{lm}^{0P} y b_{lm}^{+P} dados en las Ecs (2.28, 2.36), respectivamente, en la Ec. (2.35), se pueden calcular los coeficientes $B_{lm\nu'}^{+P}(\mathbf{K}_{\mathbf{g}'}^{s'})$ resolviendo la siguiente ecuación:

$$\sum_{P'=E,H} \sum_{l',m'} S_{lm,l'm'}^{PP'} B_{lm\nu'}^{+P'}(\mathbf{K}_{\mathbf{g}'}^{s'}) = T_l^P A_{lm\nu'}^{0P}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}'}^{s'}), \quad \text{con } P = E, H. \quad (2.37)$$

Desarrollo en ondas planas de los campos dispersados

Es conveniente expresar el desarrollo multipolar dado en la Ec. (2.29) como una suma de ondas planas. Para esto, es necesario utilizar la siguiente relación, válida en las regiones homogéneas fuera de la capa de esferas ($|z| > r$) [66]:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R}_n} \exp(i \mathbf{q}_{||} \cdot \mathbf{R}_n) h_l^+(k r_n) \mathbf{X}_{lm}(\check{\mathbf{r}}_n) \\ = \sum_{\mathbf{g}} \mathbf{A}_{lm}(\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^{\pm}) \exp(i \mathbf{K}_{\mathbf{g}}^{\pm} \cdot \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.38)$$

donde la expresión de los coeficientes $\mathbf{A}_{lm}(\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^{\pm})$ se da en el Apéndice A. Introduciendo la Ec. (2.38) en la Ec. (2.29), es posible expresar el campo dispersado como una superposición de ondas planas:

$$\mathbf{E}_{sc}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \mathbf{E}_{sc\mathbf{g}}^{\pm} \exp(i \mathbf{K}_{\mathbf{g}}^{\pm} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.39)$$

donde

$$\mathbf{E}_{sc\mathbf{g}}^s = \sum_{P=E,H} \sum_{l,m} \Delta_{lm}^P(\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^s) b_{lm}^{+P} \quad \text{con } s = + \text{ ó } -, \quad (2.40)$$

$$\Delta_{lm}^P(\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^s) = \begin{cases} -\hat{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}}^s \times \mathbf{A}_{lm}(\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^s) & \text{con } P = E \\ \mathbf{A}_{lm}(\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^s) & \text{con } P = H. \end{cases} \quad (2.41)$$

En este caso, $\hat{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}}^s$ corresponde al versor asociado a $\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^s$. Finalmente, usando la Ec. (2.35), se escriben los coeficientes b_{lm}^{+P} en términos de a_{lm}^{0P} .

Campo reflejado y transmitido

Como se muestra en la Figura 2.5, cuando una onda plana incide desde arriba sobre el plano de esferas ($\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{z}} > 0$), el campo transmitido (campo por debajo del plano de esferas) es la suma del campo incidente y del campo dispersado $\mathbf{E}_{sc}^+(\mathbf{r})$, donde el supraíndice $+$ indica que se consideran las ondas planas dispersadas que se propagan en el mismo sentido que el haz incidente, es decir, aquellas cuyos vectores de onda son tales que $\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^+ \cdot \hat{\mathbf{z}} > 0$. Contrariamente, el campo reflejado $\mathbf{E}_{sc}^-(\mathbf{r})$ (campo por encima del plano de esferas) incluye sólo las contribuciones de las ondas planas cuyos vectores de onda satisfacen $\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^- \cdot \hat{\mathbf{z}} < 0$. Entonces, el campo transmitido se puede expresar como:

$$\mathbf{E}_{tr}^+(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\nu=1}^2 [E_{tr}]_{\mathbf{g}\nu}^+ \exp(i\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^+ \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{e}}_{\nu}, \quad z > r \quad (2.42)$$

donde

$$[E_{tr}]_{\mathbf{g}\nu}^+ = \sum_{\nu'=1}^2 M_{\mathbf{g}\nu, \mathbf{g}'\nu'}^{++} [E_{in}]_{\mathbf{g}'\nu'}^+ \quad (2.43)$$

El campo reflejado está dado por:

$$\mathbf{E}_{rf}^-(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\nu=1}^2 [E_{rf}]_{\mathbf{g}\nu}^- \exp(i\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^- \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{e}}_{\nu}, \quad z < r \quad (2.44)$$

donde

$$[E_{rf}]_{\mathbf{g}\nu}^- = \sum_{\nu'=1}^2 M_{\mathbf{g}\nu, \mathbf{g}'\nu'}^{-+} [E_{in}]_{\mathbf{g}'\nu'}^+. \quad (2.45)$$

Los elementos $M_{\mathbf{g}\nu, \mathbf{g}'\nu'}^{++}$ y $M_{\mathbf{g}\nu, \mathbf{g}'\nu'}^{-+}$ constituyen las matrices de transmisión $\mathbf{M}^{++}$ y de reflexión $\mathbf{M}^{-+}$, respectivamente, cuando se incide por encima del plano de esferas. Análogamente, cuando se incide desde abajo del plano de esferas, es decir, cuando la componente z del vector de onda incidente es negativa, se pueden obtener los elementos $M_{\mathbf{g}\nu, \mathbf{g}'\nu'}^{--}$ asociados a la matriz de transmisión $\mathbf{M}^{--}$ y los elementos $M_{\mathbf{g}\nu, \mathbf{g}'\nu'}^{+-}$ de la matriz de reflexión $\mathbf{M}^{+-}$. Estas cuatro matrices se conocen como matrices $\mathbf{M}$ y su forma explícita es:

$$M_{\mathbf{g}\nu, \mathbf{g}'\nu'}^{ss'} = \delta_{ss'} \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} \delta_{\nu\nu'} + \sum_{P=E,H} \sum_{l,m} \Delta_{lm\nu}^P(\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^s) B_{lm\nu'}^{+P}(\mathbf{K}_{\mathbf{g}'}^{s'}), \quad (2.46)$$

donde $\Delta_{lm\nu}^P(\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^s)$ son los coeficientes del vector $\Delta_{lm}^P(\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^s)$ dado en la Ec. (2.41).

En resumen, las matrices $\mathbf{M}$ vinculan las amplitudes de las ondas planas reflejadas y transmitidas, con la amplitud de la onda incidente. Los elementos de estas matrices dependen de la geometría de la red, de la frecuencia ω , y de los parámetros constitutivos de los materiales involucrados. La Figura 2.5 esquematiza los roles de dichas matrices en el cálculo de los campos dispersados por una capa de esferas.

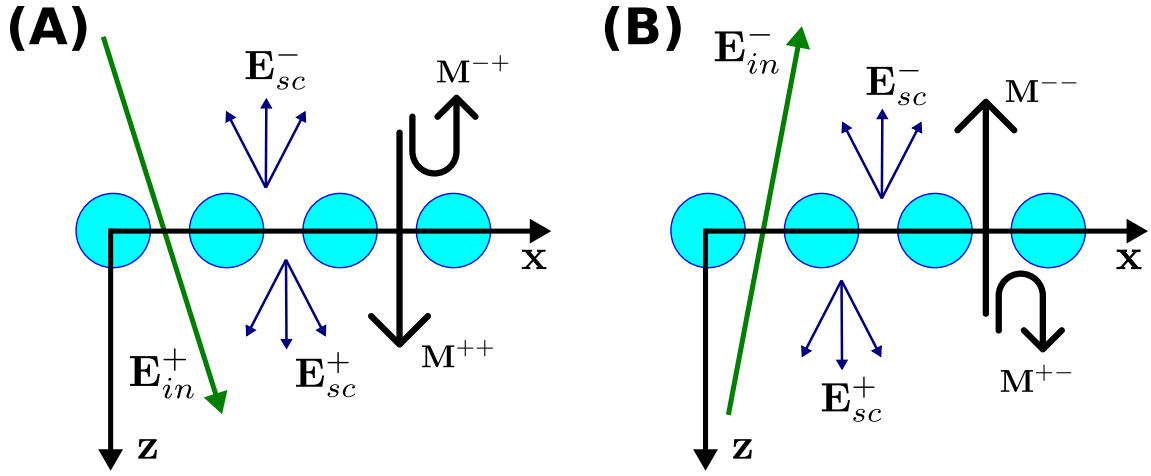


Figura 2.5: Roles de las matrices $\mathbf{M}^{++}$, $\mathbf{M}^{+-}$, $\mathbf{M}^{-+}$ y $\mathbf{M}^{--}$ en la dispersión generada por una capa de esferas. (A) Se incide desde $z < 0$, por encima de la capa de esferas; (B) Se incide desde $z > 0$, por debajo de la capa de esferas.

Matrices Q

Hasta ahora se desarrollaron los campos dispersados correspondientes a una única capa de esferas. Sin embargo, como el objetivo del método KKR es resolver el problema electromagnético de un apilamiento de capas de esferas, es conveniente expresar las matrices $\mathbf{M}$ de otra manera. En un sistema formado por varias capas de esferas, los campos reflejados y transmitidos por alguna de sus capas actúan como ondas incidentes sobre las capas contiguas. Por ejemplo, si una onda incide por encima de la capa, el campo transmitido actúa como incidente para la capa que está debajo, aunque hay que agregar una fase en el campo que tenga en cuenta el desplazamiento entre capas. Es conveniente incluir estas fases extras dentro de los elementos de las matrices $\mathbf{M}$ en lugar de agregarlas en los campos. Para

esto, se elige un punto intermedio entre ambas capas como origen común a los campos transmitidos por la primera capa y a los campos incidentes sobre la segunda capa. Si ese origen común está dado por el vector $\mathbf{r}_0$, para una onda plana como la dada en la Ec. (2.16), el cambio de origen consiste en reescribir la fase espacial $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ como $\exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)]$. Para no cambiar la expresión de la ecuación original, esto requiere agregar un factor extra de la forma $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0)$. Esto se aplica a los campos incidentes, reflejados y transmitidos, y da lugar a las matrices $\mathbf{Q}$ que se obtienen agregando dichos factores extra a las matrices $\mathbf{M}$. A continuación se dan los detalles de cómo obtener las matrices $\mathbf{Q}$.

En el caso general, se tiene una capa de esferas ubicada en el plano de ecuación $z = \mathbf{O}(n) \cdot \hat{\mathbf{z}}$, donde el vector $\mathbf{O}(n)$ indica una esfera de referencia de la capa que se usa para caracterizar el desplazamiento lateral de la misma (ver Fig. 2.6). El número n identifica a cada una de las capas en el apilamiento. Como ahora la capa de esferas se encuentra desplazada respecto del origen, se debe hacer la sustitución $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} - \mathbf{O}(n)$ en las Ecs. (2.27, 2.42, 2.44) para obtener los campos incidentes, transmitidos y reflejados, en todo el espacio.

Para expresar los campos incidente, reflejado y transmitido, es conveniente definir los vectores $\mathbf{A}_r(n) = \mathbf{O}(n) + \mathbf{d}_r(n)$ y $\mathbf{A}_l(n) = \mathbf{O}(n) - \mathbf{d}_l(n)$. Como se muestra en la Figura 2.6, estos vectores representan desplazamientos de las capas, de manera que $\mathbf{A}_r(n)$ se encuentra por debajo de la capa n -ésima de esferas ($\mathbf{d}_r(n) \cdot \hat{\mathbf{z}} > 0$), mientras que $\mathbf{A}_l(n)$ se encuentra por

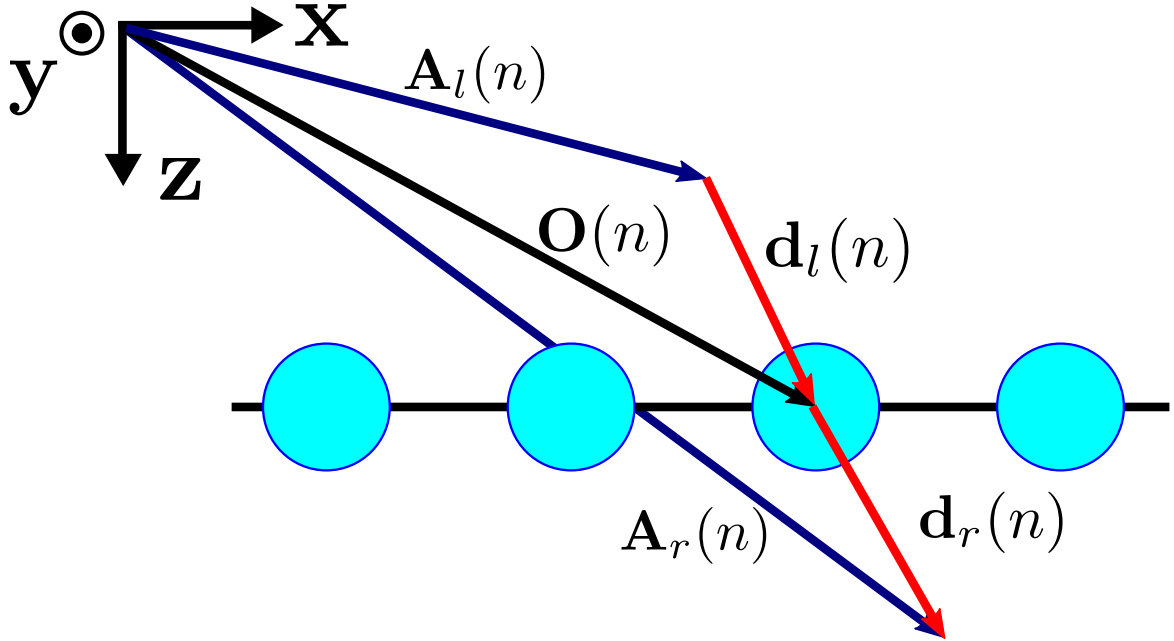


Figura 2.6: El vector $\mathbf{O}(n)$ indica el centro de una de las esferas de la capa. Todas las esferas de la capa tienen sus centros en el plano $z = \mathbf{O}(n) \cdot \hat{\mathbf{z}}$.

encima ($\mathbf{d}_l(n) \cdot \hat{\mathbf{z}} > 0$). Si se incide por encima de la capa de esferas, es conveniente expresar los campos incidente y reflejado haciendo la sustitución $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} - \mathbf{A}_l(n)$ en las Ecs. (2.27, 2.44). Análogamente, se puede expresar el campo transmitido por medio de la sustitución $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} - \mathbf{A}_r(n)$ en la Ec. (2.42). Se suelen tomar a las posiciones dadas por los vectores $\mathbf{A}_l(n)$ y $\mathbf{A}_r(n)$, en regiones fuera de la capa en cuestión, en las que es válido el desarrollo en ondas planas dado por la Ec. (2.38).

Teniendo en cuenta los desplazamientos anteriores, el campo incidente

se puede escribir como:

$$\mathbf{E}_{in}^+(\mathbf{r}) = \sum_{\nu'=1}^2 [E_{in}]_{\mathbf{g}'\nu'}^+ \exp\{i\mathbf{K}_{\mathbf{g}'}^+ \cdot [\mathbf{r} - \mathbf{A}_l(n)]\} \hat{\mathbf{e}}_{\nu'}, \quad (2.47)$$

mientras que el campo reflejado y el transmitido están dados por:

$$\mathbf{E}_{rf}^-(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\nu=1}^2 \left\{ \sum_{\nu'=1}^2 Q_{\mathbf{g}\nu;\mathbf{g}'\nu'}^{III}(n) [E_{in}]_{\mathbf{g}'\nu'}^+ \right\} \exp\{i\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^- \cdot [\mathbf{r} - \mathbf{A}_l(n)]\} \hat{\mathbf{e}}_{\nu}, \quad (2.48)$$

$$\mathbf{E}_{tr}^+(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\nu=1}^2 \left\{ \sum_{\nu'=1}^2 Q_{\mathbf{g}\nu;\mathbf{g}'\nu'}^I(n) [E_{in}]_{\mathbf{g}'\nu'}^+ \right\} \exp\{i\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^+ \cdot [\mathbf{r} - \mathbf{A}_r(n)]\} \hat{\mathbf{e}}_{\nu}. \quad (2.49)$$

De la misma forma, cuando la onda incide desde abajo de la capa de esferas, se obtienen expresiones análogas con coeficientes $Q_{\mathbf{g}\nu;\mathbf{g}'\nu'}^{II}(n)$ para los campos reflejados y $Q_{\mathbf{g}\nu;\mathbf{g}'\nu'}^{IV}(n)$ para los campos transmitidos. Los elementos de las matrices de reflexión y transmisión $\mathbf{Q}$ son:

$$\begin{aligned} Q_{\mathbf{g}\nu;\mathbf{g}'\nu'}^I(n) &= M_{\mathbf{g}\nu;\mathbf{g}'\nu'}^{++}(n) \exp\{i[\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^+ \cdot \mathbf{d}_r(n) + \mathbf{K}_{\mathbf{g}'}^+ \cdot \mathbf{d}_l(n)]\}, \\ Q_{\mathbf{g}\nu;\mathbf{g}'\nu'}^{II}(n) &= M_{\mathbf{g}\nu;\mathbf{g}'\nu'}^{+-}(n) \exp\{i[\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^+ \cdot \mathbf{d}_r(n) - \mathbf{K}_{\mathbf{g}'}^- \cdot \mathbf{d}_r(n)]\}, \\ Q_{\mathbf{g}\nu;\mathbf{g}'\nu'}^{III}(n) &= M_{\mathbf{g}\nu;\mathbf{g}'\nu'}^{-+}(n) \exp\{-i[\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^- \cdot \mathbf{d}_l(n) - \mathbf{K}_{\mathbf{g}'}^+ \cdot \mathbf{d}_l(n)]\}, \\ Q_{\mathbf{g}\nu;\mathbf{g}'\nu'}^{IV}(n) &= M_{\mathbf{g}\nu;\mathbf{g}'\nu'}^{--}(n) \exp\{-i[\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^- \cdot \mathbf{d}_l(n) + \mathbf{K}_{\mathbf{g}'}^- \cdot \mathbf{d}_r(n)]\}. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Nuevamente, el argumento n en las matrices $\mathbf{M}$ se agrega para dejar preparado el formalismo para extenderlo a un sistema con un número arbitrario de capas de esferas. Las expresiones de la Ec. (2.50) corresponden a los coeficientes de las matrices $\mathbf{Q}^I(n)$, $\mathbf{Q}^{II}(n)$, $\mathbf{Q}^{III}(n)$ y $\mathbf{Q}^{IV}(n)$. Dichas matrices constituyen el eslabón principal del método KKR, ya que permiten

escribir los campos reflejados y transmitidos en términos del campo incidente a través de un producto matricial.

El resultado anterior también permite estudiar el caso particular de una placa de material homogéneo. En este caso, se considera una placa de espesor d con permitividad relativa ϵ_2 y permeabilidad relativa μ_2 , rodeada por encima de un medio caracterizado por ϵ_1 y μ_1 , y por debajo por un medio con ϵ_3 y μ_3 . Si se considera que la interfaz superior está ubicada en $z = 0$ y la inferior en $z = d$, las ondas por encima de la placa se reescriben respecto al punto $A_0 = (0, 0, 0)$, y las ondas por debajo respecto a $A_d = (0, 0, d)$. Por ejemplo, una onda que incide por encima de la placa con vector de onda $\mathbf{K}_{1g}^+$ se puede expresar como:

$$\mathbf{E}_{in}^+(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^2 [E_{in}]_{\mathbf{g}\nu}^+ \exp [i\mathbf{K}_{1g}^+ \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{A}_0)] \hat{\mathbf{e}}_\nu, \quad (2.51)$$

mientras que el campo reflejado y el transmitido están dados por:

$$\mathbf{E}_{rf}^-(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^2 [E_{rf}]_{\mathbf{g}\nu}^- \exp [i\mathbf{K}_{1g}^- \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{A}_0)] \hat{\mathbf{e}}_\nu, \quad (2.52)$$

$$\mathbf{E}_{tr}^+(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^2 [E_{tr}]_{\mathbf{g}\nu}^+ \exp [i\mathbf{K}_{3g}^+ \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{A}_d)] \hat{\mathbf{e}}_\nu, \quad (2.53)$$

donde $\mathbf{K}_{jg}^\pm = (\mathbf{q}_{||} + \mathbf{g} ; \pm K_{jgz})$, con $K_{jgz} = \sqrt{\mu_j \epsilon_j \omega^2 / c^2 - |\mathbf{q}_{||} + \mathbf{g}|^2}$. Los coeficientes que aparecen en las Ecs. (2.52, 2.53) se relacionan con los coeficientes de la Ec. (2.51) de la siguiente manera:

$$[E_{rf}]_{\mathbf{g}\nu}^- = N_{\mathbf{g}\nu}^{-+} [E_{in}]_{\mathbf{g}\nu}^+, \quad (2.54)$$

$$[E_{tr}]_{\mathbf{g}\nu}^+ = N_{\mathbf{g}\nu}^{++} [E_{in}]_{\mathbf{g}\nu}^+, \quad (2.55)$$

donde las formas explícitas de los elementos $N_{\mathbf{g}\nu}^{-+}$ y $N_{\mathbf{g}\nu}^{++}$ se dan en el Apéndice A. Análogamente, los coeficientes $N_{\mathbf{g}\nu}^{+-}$ ($N_{\mathbf{g}\nu}^{++}$), vinculan $[E_{rf}]_{\mathbf{g}\nu}^{+}$ ($[E_{tr}]_{\mathbf{g}\nu}^{-}$) con los coeficientes de la onda incidente $[E_{in}]_{\mathbf{g}\nu}^{-}$. En este caso, los campos satisfacen ecuaciones idénticas a las Ecs. (2.51-2.53), pero con componente z del vector de onda con signo opuesto.

Por último, se expresan los campos por encima (debajo) de la placa con respecto a un origen ubicado a $-\mathbf{d}_l(n)$ ($\mathbf{d}_r(n)$) de $\mathbf{A}_0(n)$ ($\mathbf{A}_d(n)$). En este caso, $\mathbf{A}_0(n) = \mathbf{O}(n)$ y $\mathbf{A}_d(n) = \mathbf{O}(n) + d_n \hat{\mathbf{z}}$ con d_n el espesor de la placa. Así se obtienen las matrices $\mathbf{Q}$ asociadas a la placa homogénea, cuyos elementos están dados por:

$$\begin{aligned} Q_{\mathbf{g}\nu;\mathbf{g}'\nu'}^I(n) &= \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}\delta_{\nu\nu'}N_{\mathbf{g}'\nu'}^{++}(n) \exp \left\{ i \left[\mathbf{K}_{3\mathbf{g}}^{+} \cdot \mathbf{d}_r(n) + \mathbf{K}_{1\mathbf{g}'}^{+} \cdot \mathbf{d}_l(n) \right] \right\}, \quad (2.56) \\ Q_{\mathbf{g}\nu;\mathbf{g}'\nu'}^{II}(n) &= \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}\delta_{\nu\nu'}N_{\mathbf{g}'\nu'}^{+-}(n) \exp \left\{ i \left[\mathbf{K}_{3\mathbf{g}}^{+} \cdot \mathbf{d}_r(n) - \mathbf{K}_{3\mathbf{g}'}^{+} \cdot \mathbf{d}_l(n) \right] \right\}, \\ Q_{\mathbf{g}\nu;\mathbf{g}'\nu'}^{III}(n) &= \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}\delta_{\nu\nu'}N_{\mathbf{g}'\nu'}^{-+}(n) \left\{ -i \left[\mathbf{K}_{1\mathbf{g}}^{-} \cdot \mathbf{d}_l(n) - \mathbf{K}_{1\mathbf{g}'}^{+} \cdot \mathbf{d}_l(n) \right] \right\}, \\ Q_{\mathbf{g}\nu;\mathbf{g}'\nu'}^{IV}(n) &= \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}\delta_{\nu\nu'}N_{\mathbf{g}'\nu'}^{-+}(n) \left\{ -i \left[\mathbf{K}_{1\mathbf{g}}^{-} \cdot \mathbf{d}_l(n) + \mathbf{K}_{3\mathbf{g}'}^{-} \cdot \mathbf{d}_r(n) \right] \right\}. \end{aligned}$$

Es importante mencionar que la Ec. (2.56) es válida aún en el caso $d_n = 0$, que corresponde simplemente a una interfaz entre dos medios caracterizados por ϵ_1 y μ_1 de un lado, y ϵ_3 y μ_3 del otro. En este caso, los valores de ϵ_2 y μ_2 son irrelevantes.

2.2.3. Campos dispersados por un apilamiento de capas de esferas

Utilizando las ecuaciones anteriores se pueden calcular los campos dispersados por una estructura formada por dos o más capas paralelas de esferas. A continuación se explica el procedimiento para el caso de dos capas (bicapa), y luego se indica cómo extenderlo para tratar un mayor número de capas.

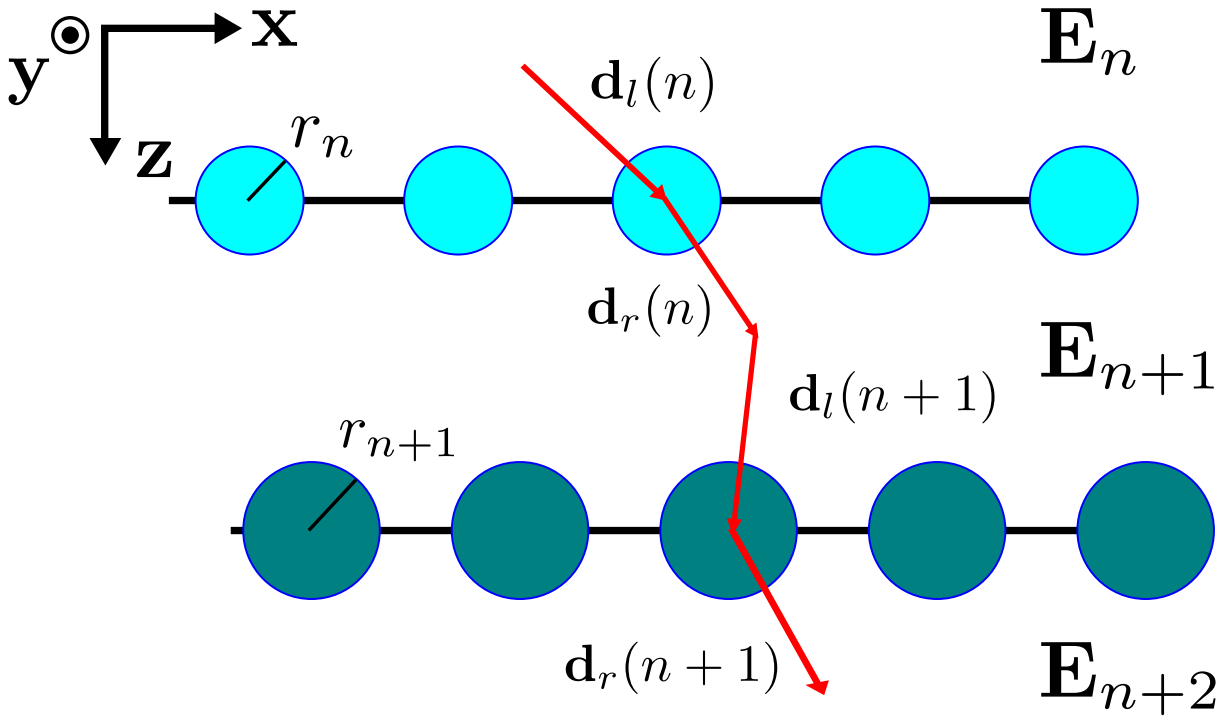


Figura 2.7: Dos capas de esferas perpendiculares a $\hat{\mathbf{z}}$. $\mathbf{E}_n$, $\mathbf{E}_{n+1}$ y $\mathbf{E}_{n+2}$ denotan el campo eléctrico encima, entre y debajo de las capas, respectivamente.

La configuración del sistema considerado se esquematiza en la Figura 2.7. Se consideran dos capas paralelas de esferas, la capa n (esferas celestes) y la capa $n+1$ (esferas verdes). En cada una de ellas, las esferas son

idénticas, pero su radio y sus parámetros constitutivos pueden variar de una capa a otra. Ambas capas deben estar dispuestas de manera tal que no haya superposición entre ellas, y deben tener la misma periodicidad, o sea, ambas deben estar caracterizadas por la misma red bidimensional. Las esferas de la capa n tienen radio r_n , y la posición de la esfera de referencia en dicha capa está determinada por el vector $\mathbf{O}(n)$, como se indica en la Figura 2.6.

Al igual que con una única capa de esferas, en este caso también es posible obtener el campo reflejado y transmitido por la bicapa a partir del campo incidente, por medio de un producto matricial. Las matrices $\mathbf{Q}^I(n, n+1)$ y $\mathbf{Q}^{III}(n, n+1)$ permiten conocer el campo transmitido y reflejado por la bicapa cuando una onda plana incide por encima de la capa n , mientras que se utilizan las matrices $\mathbf{Q}^{IV}(n, n+1)$ y $\mathbf{Q}^{II}(n, n+1)$ para obtener los campos transmitidos y reflejados cuando la onda incide desde abajo de la capa $n+1$. En lo que sigue se muestra cómo obtener estas matrices asociadas a la bicapa.

Los campos por encima de la capa n se expresan respecto del vector $\mathbf{A}_l(n)$, mientras que los campos por debajo de esta capa se toman con respecto a $\mathbf{A}_r(n)$, siguiendo la misma notación detallada en la sección anterior. Es importante mencionar que es necesario imponer que $\mathbf{A}_r(n) = \mathbf{A}_l(n+1)$ para garantizar que los campos generados por las matrices $\mathbf{Q}^I(n)$ y $\mathbf{Q}^{II}(n)$ de la capa n , y por las matrices $\mathbf{Q}^{III}(n+1)$ y $\mathbf{Q}^{IV}(n+1)$ de la capa $n+1$, estén referidos al mismo origen. Además, este punto tiene que estar en la

zona homogénea fuera de ambas capas de esferas para garantizar la validez del desarrollo en ondas planas caracterizadas por los vectores de onda de la forma $\mathbf{K}_g^\pm$ dados en la Ec. (2.26).

En lo que sigue se describen los pasos para obtener las matrices $\mathbf{Q}(n, n+1)$ asociadas a la bicapa. Se denomina $\mathbf{E}_n$ al campo en la región $z < \mathbf{O}(n) \cdot \hat{\mathbf{z}} - r_n$ (región n), $\mathbf{E}_{n+1}$ al campo en la región $\mathbf{O}(n) \cdot \hat{\mathbf{z}} + r_n < z < \mathbf{O}(n+1) \cdot \hat{\mathbf{z}} - r_{n+1}$ (región $n+1$) y $\mathbf{E}_{n+2}$ al campo en la región $z > \mathbf{O}(n+1) \cdot \hat{\mathbf{z}} + r_{n+1}$ (región $n+2$), como se indica en la Figura 2.7. Si una onda plana incide por encima de la primera capa de esferas de la configuración dada en la Figura 2.7, se generan ondas dispersadas que inciden en la segunda capa, generando a su vez nuevas ondas dispersadas que vuelven a incidir sobre la primera capa, dando como resultado múltiples reflexiones. Es muy importante remarcar que, debido a que las capas están descriptas por la misma red de Bravais, los campos dispersados por ambas se expresan como combinación lineal de ondas planas con los mismos vectores de onda $\mathbf{K}_g^+$ y $\mathbf{K}_g^-$ (Ec. (2.26)). Por lo tanto, los campos eléctricos en las tres regiones ($\mathbf{E}_n$, $\mathbf{E}_{n+1}$ y $\mathbf{E}_{n+2}$) tienen la misma expresión funcional. Los coeficientes asociados al campo $\mathbf{E}_n$, $\mathbf{E}_{n+1}$ y $\mathbf{E}_{n+2}$ se denotan, respectivamente, $[E_n^s]_{g\nu}$, $[E_{n+1}^s]_{g\nu}$ y $[E_{n+2}^s]_{g\nu}$, para cada $\mathbf{K}_g^s$ con $s = +$ ó $-$, y polarización ν . Los únicos coeficientes no nulos de la forma $[E_n^+]_{g\nu}$ son los asociados a la onda incidente, ya que no pueden generarse otras ondas que incidan por encima de la primera capa. Los coeficientes $[E_n^-]_{g\nu}$ (que denotaremos $[E_{rf}^-]_{g\nu}$) representan la contribución de cada or-

den $\mathbf{g}$ y polarización ν , al campo reflejado por la bicapa. Análogamente, los coeficientes $[E_{n+2}^-]_{\mathbf{g}\nu}$ son nulos, ya que no hay ondas incidentes desde abajo de la capa $n + 1$. Dado que el campo transmitido se propaga en la dirección $+z$, los coeficientes $[E_{n+2}^+]_{\mathbf{g}\nu}$ (que denotaremos $[E_{tr}^+]_{\mathbf{g}\nu}$) corresponden al campo transmitido.

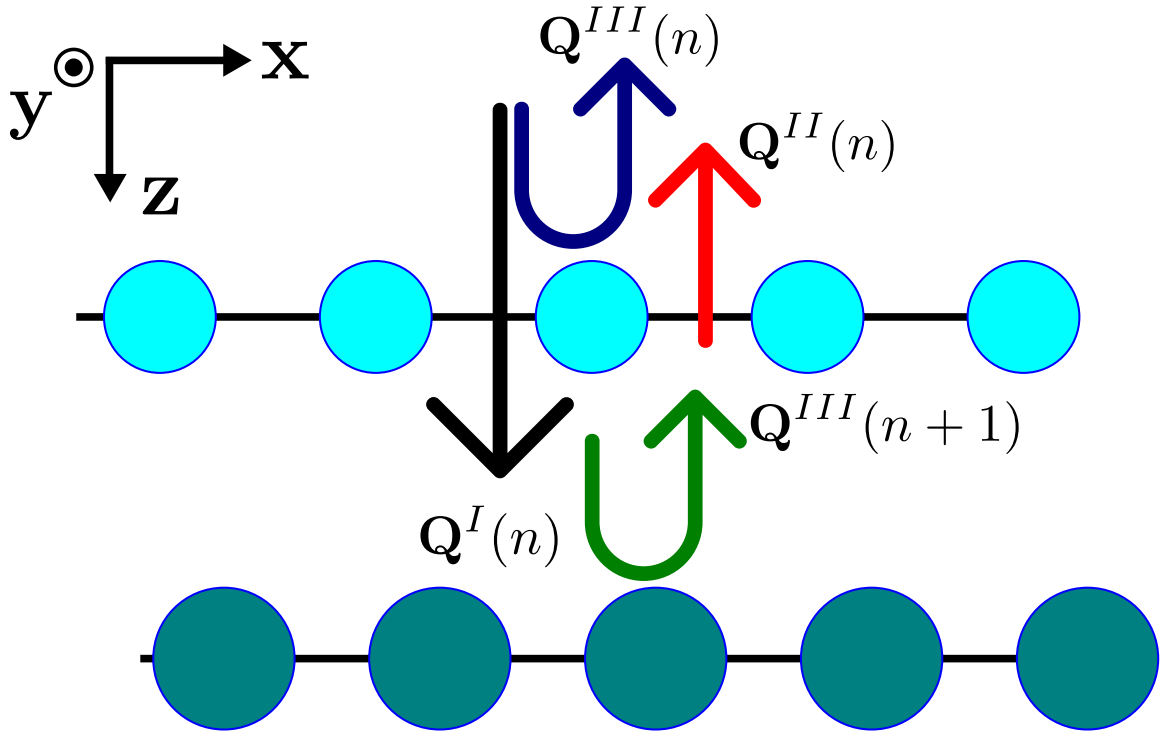


Figura 2.8: Esquema de los roles de las matrices $\mathbf{Q}$ involucradas en los primeros dos órdenes reflejados, al incidir una onda plana por encima de una bicapa de esferas.

Para calcular las amplitudes incógnita de los campos reflejados y transmitidos, primero se deben calcular las matrices $\mathbf{Q}(n)$ y $\mathbf{Q}(n+1)$ asociadas a cada capa. En la Figura 2.8 se esquematiza el rol de las diferentes matrices $\mathbf{Q}$ involucradas en las reflexiones múltiples. Cuando una onda plana incide sobre la primera capa, a la onda reflejada se la llamará onda reflejada a

orden cero, y sus coeficientes se pueden obtener por medio de la matriz $\mathbf{Q}^{III}(n)$ (flecha azul), mientras que los coeficientes de la onda transmitida se obtienen por medio de $\mathbf{Q}^I(n)$ (flecha negra). La onda transmitida se propaga en la región entre capas e incide sobre la segunda capa, reflejándose y transmitiéndose. La onda reflejada por la segunda capa vuelve a incidir sobre la primera y la onda transmitida en el sentido $-\mathbf{z}$ es la onda reflejada a *primer orden* de la configuración, y está descrita por $\mathbf{Q}^{II}(n)\mathbf{Q}^{III}(n+1)\mathbf{Q}^I(n)$. Las sucesivas reflexiones múltiples dan lugar a los diferentes órdenes reflejados, y al sumarlos todos, se obtiene el campo total reflejado por la bicapa. Luego, se puede calcular la matriz de reflexión para una onda incidente desde arriba sobre la bicapa ($\mathbf{Q}^{III}(n, n+1)$) sumando los productos de las matrices $\mathbf{Q}$ asociados a cada orden reflejado. Esta matriz permite obtener los coeficientes del campo reflejado por la estructura a partir de los coeficientes del campo incidente. Operando de la misma forma, se puede obtener el campo transmitido por la bicapa por medio de la matriz $\mathbf{Q}^I(n, n+1)$.

Si se incide desde abajo de la bicapa, se trabaja con las matrices de reflexión $\mathbf{Q}^{II}(n, n+1)$ y de transmisión $\mathbf{Q}^{IV}(n, n+1)$, y a partir de ellas se obtienen los respectivos coeficientes de reflexión $[E_{rf}^+]_{\mathbf{g}\nu}$ y de transmisión $[E_{tr}^-]_{\mathbf{g}\nu}$. A continuación se dan las expresiones de las matrices $\mathbf{Q}(n, n+1)$

para la bicapa:

$$\begin{aligned}
\mathbf{Q}^I(n, n+1) &= \mathbf{Q}^I(n+1) \\
&\quad [\mathbf{I} - \mathbf{Q}^{II}(n) \mathbf{Q}^{III}(n+1)]^{-1} \mathbf{Q}^I(n), \\
\mathbf{Q}^{II}(n, n+1) &= \mathbf{Q}^{II}(n+1) + \mathbf{Q}^I(n+1) \mathbf{Q}^{II}(n) \\
&\quad [\mathbf{I} - \mathbf{Q}^{III}(n+1) \mathbf{Q}^{II}(n)]^{-1} \mathbf{Q}^{IV}(n+1), \\
\mathbf{Q}^{III}(n, n+1) &= \mathbf{Q}^{III}(n) + \mathbf{Q}^{IV}(n) \mathbf{Q}^{III}(n+1) \\
&\quad [\mathbf{I} - \mathbf{Q}^{II}(n) \mathbf{Q}^{III}(n+1)]^{-1} \mathbf{Q}^I(n), \\
\mathbf{Q}^{IV}(n, n+1) &= \mathbf{Q}^{IV}(n) \\
&\quad [\mathbf{I} - \mathbf{Q}^{III}(n+1) \mathbf{Q}^{II}(n)]^{-1} \mathbf{Q}^{IV}(n+1).
\end{aligned} \tag{2.57}$$

Procediendo de la misma manera se pueden obtener las matrices $\mathbf{Q}$ para un sistema con mayor número de capas. Por ejemplo, si se dispone de tres capas n , $n+1$ y $n+2$, se pueden hallar primero las matrices $\mathbf{Q}(n, n+1)$ para la bicapa formada por las capas n y $n+1$ usando la Ec. (2.57). Luego, se pueden obtener las matrices $\mathbf{Q}(n, n+1, n+2)$ del sistema de tres capas, con las mismas ecuaciones pero haciendo los intercambios: $\mathbf{Q}(n, n+1) \rightarrow \mathbf{Q}(n, n+1, n+2)$, $\mathbf{Q}(n+1) \rightarrow \mathbf{Q}(n+2)$ y $\mathbf{Q}(n) \rightarrow \mathbf{Q}(n, n+1)$ (las matrices $\mathbf{Q}(n+2)$ son las asociadas a la tercera capa). Es importante mencionar que se debe verificar la condición $\mathbf{A}_r(n) = \mathbf{A}_l(n+1)$ para cada par de capas contiguas.

Antes de finalizar esta sección, es importante realizar algunas aclaraciones sobre el método KKR. En primer lugar, cabe recordar que el método es aplicable a sistemas en los que las capas de esferas no se superponen, ya

que en este caso es válido el desarrollo del campo eléctrico como suma de ondas planas en la región homogénea entre capas. Si dos capas de esferas están superpuestas, estos desarrollos ya no son estrictamente válidos en la región entre capas. Tomar estos desarrollos como válidos constituye la denominada hipótesis de Rayleigh, que, a pesar de parecer una aproximación poco rigurosa a simple vista, produce resultados correctos aún en situaciones en las que se sobrepasan los aparentes límites de validez [71, 72]. La validez de esta aproximación también se demostró en el marco del método KKR para sistemas similares a los tratados en esta Tesis [67]. Además, cabe mencionar que en el caso en que las esferas de dos capas consecutivas estén inmersas en diferentes medios, el método tal como fue descrito más arriba requiere incluir entre dichas capas una placa homogénea de espesor nulo que contemple el salto en la permitividad del medio circundante.

2.2.4. Cálculo de la transmitancia y de la reflectancia

En esta sección se describe cómo calcular la transmitancia y la reflectancia producidas por una estructura formada por un número finito (N) de capas de esferas paralelas y/o por capas homogéneas, con dirección de apilamiento dada por el versor $\hat{\mathbf{z}}$. Por encima y por debajo de la estructura se encuentran el superestrato y el sustrato, que son medios homogéneos semiinfinitos, no necesariamente iguales. Se considera una onda que incide por encima del apilamiento en sentido $+z$. La reflectancia (R) se define como el cociente entre el flujo de energía asociado al campo electromagnético

reflejado por la estructura y el flujo de energía asociado a la onda plana incidente. De la misma forma, se define la transmitancia (T) tomando en este caso el flujo del campo transmitido por la estructura. El flujo de los campos se define como:

$$\Gamma = \int_C \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{z}} ds, \quad (2.58)$$

donde C es una celda primitiva de la red $\mathbb{L}$ y $\mathbf{S}$ es el promedio temporal del vector de Poynting, que se define como:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \mathbf{E} \times \mathbf{H}^* \}. \quad (2.59)$$

En la expresión anterior, el $(*)$ denota el complejo conjugado. Si $\mathbf{E}_1$ representa al campo eléctrico en el superestrato y $\mathbf{E}_{N+1}$ al campo eléctrico en el sustrato, utilizando las Ecs. (2.58, 2.59), se obtienen las expresiones de la reflectancia y de la transmitancia:

$$R = \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\nu=1,2} R_{\mathbf{g}\nu}, \quad (2.60)$$

$$T = \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\nu=1,2} T_{\mathbf{g}\nu}, \quad (2.61)$$

donde:

$$R_{\mathbf{g}\nu} = \frac{\text{Re} \{ \mathbf{K}_{\mathbf{g}}^+ \cdot \hat{\mathbf{z}} \} [E_1]_{\mathbf{g}\nu}^- \left([E_1]_{\mathbf{g}\nu}^- \right)^*}{\mathbf{K}_{\mathbf{g}'}^+ \cdot \hat{\mathbf{z}} \sum_{\nu=1,2} [E_1]_{\mathbf{g}'\nu}^+ \left([E_1]_{\mathbf{g}'\nu}^+ \right)^*}, \quad (2.62)$$

$$T_{\mathbf{g}\nu} = \frac{\mu_S \text{Re} \{ \mathbf{K}_{\mathbf{g}}^+ \cdot \hat{\mathbf{z}} \} [E_{N+1}]_{\mathbf{g}\nu}^+ \left([E_{N+1}]_{\mathbf{g}\nu}^+ \right)^*}{\mu_I \mathbf{K}_{\mathbf{g}'}^+ \cdot \hat{\mathbf{z}} \sum_{\nu=1,2} [E_1]_{\mathbf{g}'\nu}^+ \left([E_1]_{\mathbf{g}'\nu}^+ \right)^*}. \quad (2.63)$$

En las expresiones anteriores, μ_I , μ_S son las permeabilidades magnéticas relativas del sustrato y del superestrato, respectivamente. La absorbancia (A) se puede calcular como:

$$A = 1 - R - T. \quad (2.64)$$

Si las esferas no son de un material absorbente, se cumple que $A = 0$.

La reflectancia calculada en la Ec. (2.60) es la suma de las eficiencias $R_{\mathbf{g}\nu}$, cada una de las cuales está asociada a un vector $\mathbf{g}$ de la red recíproca y a una polarización determinada (dada por el índice ν). La eficiencia $R_{\mathbf{g}\nu}$ representa la contribución del orden de difracción asociado a $\mathbf{g}$ con polarización ν , al flujo de energía reflejada. En particular, la reflectancia especular se define como el cociente entre el flujo de energía reflejado en la dirección especular y el flujo incidente. La dirección especular está caracterizada por el vector de onda $\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^-$, que corresponde a la reflexión del vector de onda incidente $\mathbf{K}_{\mathbf{g}'}^+$ respecto a un plano paralelo a las capas. Por lo tanto, la reflectancia especular total se puede calcular como la suma de las dos eficiencias $R_{\mathbf{g}'\nu}$ vinculadas al vector recíproco $\mathbf{g}'$.

Dado que tanto el sustrato como el superestrato son medios no absorbentes, las componentes z de los vectores $\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^s$ son o bien reales o imaginarias puras. Por lo tanto, teniendo en cuenta las definiciones de las Ecs. (2.62-2.63) sólo los términos con $\mathbf{K}_{\mathbf{g}z}^s$ real, es decir, las componentes propagantes, contribuyen a la reflectancia y a la transmitancia. Cabe destacar que si bien las ondas evanescentes no son utilizadas directamente en los cálculos de R y T , son necesarias para el cálculo de los coeficientes $[E_1]_{\mathbf{g}\nu}^-$ y $[E_{N+1}]_{\mathbf{g}\nu}^+$.

2.2.5. MULTEM2: implementación numérica del KKR

Rutinas principales

Stefanou *et al.* desarrollaron una implementación numérica del método KKR para calcular la respuesta electromagnética de apilamientos de capas de esferas [57, 58]. En la Ref. [57] se explican los detalles del método numérico (MULTEM), mientras que la Ref. [58] presenta modificaciones realizadas para optimizarlo (MULTEM2). En ese mismo artículo, se comparten los códigos del MULTEM2 escritos en FORTRAN77.

El campo dispersado por una única esfera se expresa como una serie en términos de los armónicos esféricos, y su forma explícita está dada en la Ec. (2.18). Las características de los campos dispersados se dan en términos de los coeficientes T_l^E y T_l^H dados en las Ecs. (A.3-A.4). La subrutina principal del MULTEM2 para el cálculo de dichos coeficientes es TMTRX. En el método numérico, sólo se conserva un número finito de términos en los desarrollos en serie, correspondientes a valores de $l \leq \text{LMAX}$. El valor de LMAX es elegido por el usuario según la precisión con la que se quiera realizar el cálculo y las propiedades de convergencia de la serie en cada caso.

Las principales subrutinas involucradas en el cálculo del campo dispersado por una capa de esferas son LAT2D, REDUCE, y PCSLAB. La subrutina LAT2D se utiliza para obtener los *igmax* vectores $\mathbf{g}$ de la red recíproca que verifican que su módulo sea menor o igual a RMAX/a , donde RMAX es un número arbitrario que debe escogerse de forma tal de asegu-

rar la convergencia. La subrutina REDUCE permite obtener el vector de onda reducido $\mathbf{q}_{||}$. Finalmente, PCSLAB es la subrutina principal de MULTTEM2, ya que permite calcular las matrices $\mathbf{Q}$ (Ec. (2.50)). Las matrices $\mathbf{Q}^I(n)$, $\mathbf{Q}^{II}(n)$, $\mathbf{Q}^{III}(n)$ y $\mathbf{Q}^{IV}(n)$ tienen dimensión $2\,igmax \times 2\,igmax$, ya que se consideran $igmax$ vectores de la red recíproca $\mathbf{g}$ (obtenidos en la subrutina LAT2D), con las dos posibles polarizaciones por cada vector de onda. Además, los elementos de dichas matrices involucran series de índice l , que numera el grado de los armónicos esféricos. Dichas series se truncan en la implementación numérica de forma tal que sólo se consideran los términos con $l < LMAX$. Por otra parte, la rutina HOSLAB calcula los elementos de la matriz $\mathbf{Q}$ asociados a una placa homogénea. Las rutinas más relevantes para el cálculo de las matrices $\mathbf{Q}(n, n+1)$ (Ec. (2.57)) involucradas en la dispersión de un apilamiento de capas de esferas, son ZGE, ZSU y PAIR. Las primeras dos son rutinas estándar para resolver sistemas de ecuaciones lineales, mientras que la rutina PAIR permite calcular las matrices $\mathbf{Q}(n, n+1)$ a partir de las matrices $\mathbf{Q}(n)$ y $\mathbf{Q}(n+1)$. Por último, la rutina SCAT aplica las Ecs. (2.60-2.64) para calcular la reflectancia, la transmitancia y la absorbancia, y escribe los resultados en el archivo OUTPUT8.DAT, para cada longitud de onda (o frecuencia). La condición de absorbancia nula en materiales no absorbentes sirve como control de la precisión de los resultados numéricos obtenidos.

Descripción de los parámetros de entrada

El programa MULTTEM2 se alimenta de un archivo de texto (INPUT.DAT) que contiene las especificaciones de las condiciones de incidencia y del sistema estudiado, que consiste en un apilamiento finito de N capas de esferas paralelas y/o placas homogéneas. A continuación se describen todos los parámetros involucrados.

En primer lugar se listan los parámetros que indican los cálculos que se desean realizar, y los parámetros de truncado.

- **KTYPE**: Es un número entero que indica qué tipo de cálculo se quiere hacer. **KTYPE** = 1 ó 2 indica que se calcula la transmitancia y la reflectancia del sistema, y si **KTYPE** = 3 se calcula el diagrama de bandas de una estructura periódica infinita de la cual se debe especificar la celda unitaria. Para **KTYPE** = 1, la dirección de la onda incidente se indica por medio de sus ángulos (θ, ϕ) ; para **KTYPE** = 2 dicha dirección se especifica con la proyección del vector de onda incidente sobre el plano de las esferas ($\mathbf{k}_{||}$) y se expresa en unidades de $1/a$.
- **LMAX**: Es el número de términos considerado en los desarrollos en armónicos esféricos.
- **RMAX**: Es la longitud de corte, en unidades de $1/a$, que determina la cantidad de vectores $\mathbf{g}$ utilizados (*igmax*) .

Los parámetros que determinan las condiciones de incidencia son:

- **KSCAN**: Si **KSCAN** = 1 se realiza un barrido en frecuencia y si **KSCAN** = 2 el barrido se realiza en longitud de onda (en vacío).
- **NP**, **ZINF** y **ZSUP**: Especifican los detalles del barrido en longitud de onda en vacío (o en frecuencia) en unidades de λ/a (o de $\omega a/c$) si **KSCAN** = 2 ($= 1$). **ZINF** y **ZSUP** son los límites inferior y superior del intervalo, respectivamente, y **NP** es el número de puntos considerados en el barrido.
- **THETA/AK1**, **PHI/AK2**, **POLAR** y **FEIN**: Son parámetros que especifican las condiciones de incidencia. **THETA** y **PHI** se utilizan si **KTYPE** = 1, y son los ángulos polar y acimutal del vector de onda incidente **k**. **AK1** y **AK2** se utilizan si **KTYPE** = 2 y corresponden a las componentes x e y de **k** en unidades de $1/a$. Si **POLAR** = **P** (**POLAR** = **S**), el campo eléctrico incidente tiene polarización en la dirección polar $\hat{e}_1$ (acimutal $\hat{e}_2$). Si la incidencia es normal ($\theta = 0$), se utiliza el parámetro **FEIN**, que describe el ángulo entre el eje **x** y el campo incidente $\mathbf{E}_{in}$, en lugar del parámetro **POLAR**.

A continuación se dan los parámetros que describen el sistema a estudiar:

- **KEMB**: Si **KEMB** = 0, el superestrato tiene parámetros constitutivos iguales a los del primer medio del sistema y el sustrato tiene parámetros constitutivos iguales a los del último medio del sistema. Si **KEMB** = 1, el sistema está inmerso entre dos medios: el superestrato

(sustrato) tiene permeabilidad relativa **MUEMBL** (**MUEMBR**) y permitividad relativa **EPSEMBL** (**EPSEMBR**).

- **NCOMP** y **NUNIT**: En general, podemos decir que el sistema se compone de un apilamiento de $2^{\mathbf{NUNIT}-1}$ *placas unitarias* idénticas, donde **NUNIT** es un número natural. El número de *placas unitarias* se expresa como potencia de 2 para aumentar la eficiencia del cálculo. Si **NUNIT** = 1, el sistema está compuesto por una única *placa unitaria* que no se repite. **NCOMP** es el número de componentes que tiene cada *placa unitaria*. Cada componente puede estar compuesta por una placa homogénea o por un apilamiento de capas de esferas sumergidas en un medio dieléctrico determinado.
- **ALPHA**, **BETA** y **FAB**: Son variables que definen la red bidimensional de Bravais que caracteriza cada capa de esferas. **ALPHA** es la longitud del vector $\mathbf{a}_1$, es decir, el parámetro de red (a). Dado que todos los parámetros de longitud están normalizados con respecto al parámetro de red a , se fija **ALPHA** = 1. **BETA** es la longitud del vector $\mathbf{a}_2$ en unidades de a y **FAB** es el ángulo entre los vectores $\mathbf{a}_1$ y $\mathbf{a}_2$, en grados.
- **IT**: Define el tipo de componente. **IT** = 1 corresponde a una placa homogénea e **IT** = 2 a un apilamiento de capas de esferas. Según sea el valor de este parámetro, deben definirse otros, como sigue.
 - **IT** = 1: **D** es el espesor de la placa homogénea en unidades de a ;

MU1 y **EPS1** son las permeabilidades y permitividades relativas del medio que está encima de la placa homogénea; **MU2** y **EPS2** son los parámetros constitutivos de la placa homogénea; **MU3** y **EPS3** corresponden al medio que está debajo de ésta. **DL** y **DR** son, respectivamente, los vectores $\mathbf{d}_l(n)$ y $\mathbf{d}_r(n)$ asociados a la placa homogénea en unidades de a , que definen los orígenes a los que se refieren los campos, por encima y por debajo de dicha placa.

- **IT = 2**: **MU1** y **EPS1** son la permeabilidad y permitividad relativas del medio en el cual están sumergidas todas las capas de esferas de la componente considerada; **NPLAN** y **NLAYER** tienen roles similares a **NCOMP** y **NUNIT**: la componente está formada por $2^{\mathbf{NLAYER}-1}$ apilamientos idénticos de **NPLAN** capas de esferas. Para una capa dada, **S**, **MUSPH** y **EPSSPH**, son el radio (en unidades de a), la permeabilidad y la permitividad relativas de las esferas, respectivamente. **DL** y **DR** son los vectores $\mathbf{d}_l(n)$ y $\mathbf{d}_r(n)$ (en unidades de a) que indican los orígenes de los campos por encima y por debajo de dicha capa (ver Fig. 2.7), respectivamente.

2.3. Método de Maxwell-Garnett

Como se explicará más adelante, en esta Tesis se desarrolla una generalización del código MULTEM2 para abarcar diversas características de las

estructuras que no están contempladas en la versión original. Una forma de testear la validez de las modificaciones realizadas, consiste en comparar los resultados obtenidos con los dados por otros métodos aproximados conocidos. Entre éstos, se utiliza el método de Maxwell-Garnett, que es una de las teorías de medio efectivo más utilizadas [50, 51, 73].

Cuando el tamaño de las esferas es mucho menor que la longitud de onda en el medio que las rodea, es posible aproximar un arreglo rectangular de esferas metálicas sumergidas en un medio dieléctrico como una placa homogénea con una función dieléctrica efectiva obtenida a partir de la siguiente ecuación [73]:

$$\frac{\bar{\epsilon}(\omega) - \epsilon}{\bar{\epsilon}(\omega) + 2\epsilon} = f \frac{\epsilon_s(\omega) - \epsilon}{\epsilon_s(\omega) + 2\epsilon}, \quad (2.65)$$

donde $\epsilon_s(\omega)$, $\epsilon(\omega)$ y $\bar{\epsilon}(\omega)$ son las funciones dieléctricas de las esferas, del medio en que están sumergidas y del medio efectivo, respectivamente, y f es la fracción de llenado, que se define como el volumen que ocupan las esferas respecto del volumen total. De esta manera, se pueden obtener la reflectancia, la transmitancia y la absorbancia del arreglo de esferas.

Capítulo 3

Propiedades ópticas de los materiales

Este capítulo se centra en la descripción de los modelos de función dieléctrica que se utilizarán en la Tesis para modelar la respuesta óptica de sistemas formados por nanopartículas metálicas. Primero, se introducen las principales diferencias entre los conductores y los aislantes. Luego, se presentan y analizan diferentes modelos de función dieléctrica que pueden utilizarse para caracterizar NPs metálicas, en particular de plata y de oro, que son los metales considerados en esta Tesis. Finalmente, se da una breve descripción de los plasmones, que influyen significativamente en la respuesta óptica de sistemas formados por NPs metálicas como los estudiados en esta Tesis.

3.1. Conductores y aislantes

Las propiedades ópticas de los conductores eléctricos (metales) y de los aislantes son muy diferentes entre sí. Debido al gran número de átomos

de un sólido, hay casi un continuo de posibles estados energéticos que pueden ocupar dichos electrones. Por otra parte, como consecuencia de la periodicidad en las redes cristalinas que componen los sólidos, los estados energéticos se agrupan en bandas.

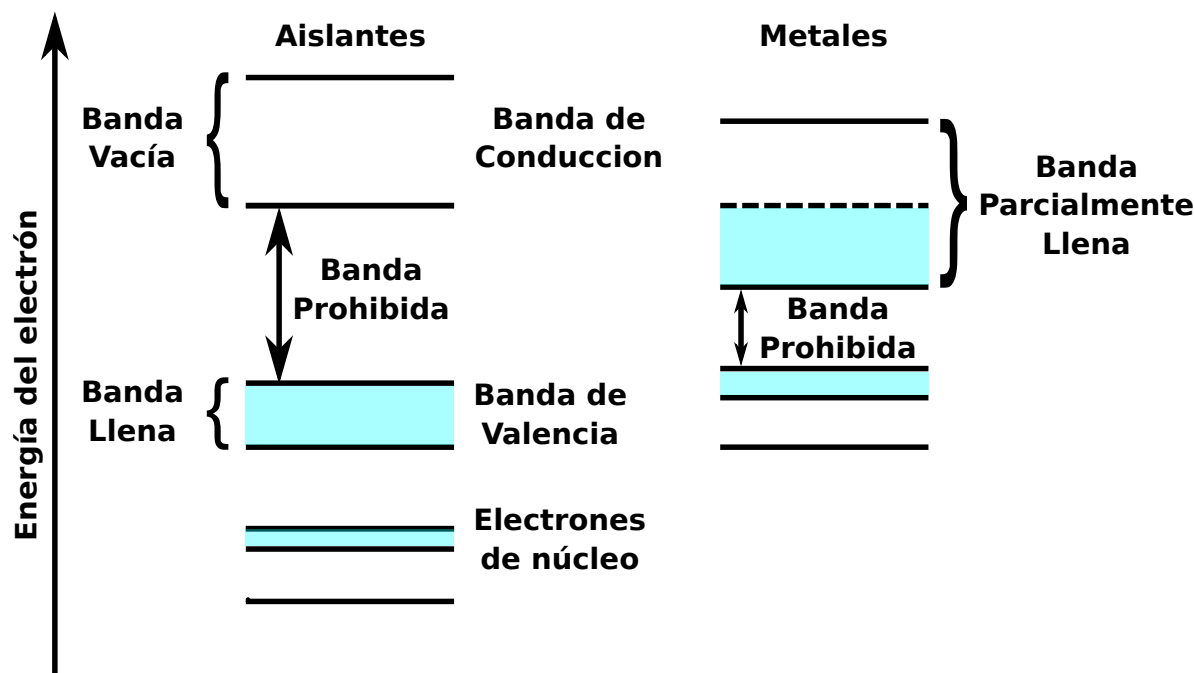


Figura 3.1: Bandas de energía del electrón para aislantes y metales. Las bandas llenas se marcan en color celeste.

En la Figura 3.1, se esquematizan los diagramas de bandas para aislantes y para metales. En el primer caso, hay una banda de energía prohibida entre una banda completa y una banda vacía, mientras que en los metales la banda superior se encuentra parcialmente llena. Esto deriva en que a altas energías, y por acción de un campo eléctrico aplicado, los electrones pueden excitarse a un estado adyacente superior desocupado, generando

una corriente eléctrica. Se dice que hay absorción intrabanda cuando los electrones acceden a estados con mayor energía dentro de una misma banda por la absorción de fotones de baja energía. A estos electrones se los suele llamar electrones libres. Por otra parte, la absorción interbanda se produce cuando electrones de una dada banda acceden a bandas de mayor energía por la absorción de fotones de alta energía.

3.2. Función dieléctrica de los metales nobles

Los metales nobles poseen propiedades ópticas únicas que se pueden aprovechar para diversos propósitos. Por ejemplo, el oro es ampliamente utilizado debido a su estabilidad química, resistencia a la oxidación y facilidad de los procesos de fabricación [11]. Por otra parte, la plata es de gran interés debido a su alta conductividad óptica y a su amplia gama de aplicaciones, desde espejos hasta plasmónica y óptica de metamateriales [63]. Al considerar arreglos regulares y densos compuestos por NPs metálicas, se logran combinar sus propiedades ópticas con las que surgen por la periodicidad de la estructura y por las múltiples interacciones entre las partículas.

Para modelar adecuadamente la respuesta óptica de estas estructuras, es fundamental contar con una correcta descripción de la función dieléctrica de las NPs metálicas, para lo cual hay que tener en cuenta algunos aspectos importantes. A lo largo de las últimas décadas, se realizaron mediciones de la permitividad de los metales en función de la frecuencia en un amplio

intervalo que cubre desde el infrarrojo medio hasta el ultravioleta. No obstante, hay diferencias entre los valores de la función dieléctrica reportados en las distintas fuentes bibliográficas [63, 74, 75]. Por lo general, se quiere ajustar los datos experimentales por medio de una expresión analítica de la función dieléctrica. Sin embargo, aún considerando un rango espectral más acotado y una única tabla de valores experimentales reportados, se presentan dificultades para determinar los valores óptimos de los parámetros de los modelos que se suelen utilizar [76].

En este trabajo se utilizaron los valores dados por Johnson y Christy [61] como función dieléctrica experimental $\epsilon_{exp}(\omega)$. Estos autores realizaron mediciones confiables de la función dieléctrica para películas delgadas de metales nobles, tales como cobre, oro y plata, en un amplio rango de frecuencias, desde $\hbar\omega = 0.64$ eV hasta $\hbar\omega = 6.60$ eV, que incluye el espectro visible [61]. Recordando que ω se relaciona con la longitud de onda en el vacío λ por medio de la relación de dispersión $\omega\lambda = 2\pi c$, donde c es la velocidad de la luz en el vacío, el rango de longitudes de onda analizado en [61] es $188 \text{ nm} < \lambda < 1937 \text{ nm}$.

En las siguientes secciones se presentan y describen los diferentes modelos de función dieléctrica. Primero, se dan los modelos de Lorentz, Drude y bulk que se utilizan para describir la función dieléctrica de NPs metálicas y son independientes de su tamaño. Luego, se analizan las modificaciones que deben realizarse en dichos modelos para considerar partículas de tamaños del orden de los nanómetros. Y finalmente, se dan los modelos de

función dieléctrica del oro y de la plata utilizados en esta Tesis.

3.2.1. Modelo de Lorentz

En el modelo de H. A. Lorentz, los electrones y los iones en la materia son tratados como una colección de osciladores armónicos simples idénticos, independientes e isótropos, forzados por una fuerza producida por los campos electromagnéticos aplicados [50]. Dado que los electrones son los principales responsables de la función dieléctrica de los metales, se considera la ecuación de movimiento de éstos como:

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + b \frac{d\mathbf{x}}{dt} + K \mathbf{x} = e \mathbf{E}. \quad (3.1)$$

$\mathbf{x}$ es el desplazamiento medido desde la posición de equilibrio del electrón de masa efectiva m y carga e , $\mathbf{E}$ es el campo eléctrico aplicado, y K y b son las constantes elástica y de decaimiento, respectivamente. Si el campo eléctrico oscila armónicamente con frecuencia ω , la solución en el estado estacionario se obtiene como:

$$\mathbf{x} = \frac{(\frac{e}{m})\mathbf{E}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (3.2)$$

donde $\omega_0^2 = \frac{K}{m}$ y $\gamma = \frac{b}{m}$. La polarización $\mathbf{P}$ se define como el número de electrones libres por unidad de volumen ($\bar{N}$) con momento dipolar $e\mathbf{x}$. Usando la Ec. (3.2) se obtiene:

$$\mathbf{P} = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \epsilon_0 \mathbf{E}, \quad (3.3)$$

donde $\omega_p^2 = \bar{N}e^2/(m\epsilon_0)$ es el cuadrado de la frecuencia de oscilación del plasma. Por lo tanto, a partir de las relaciones constitutivas (Ecs. (2.5, 2.7,

2.9)) se obtiene la función dieléctrica basada en el modelo de Lorentz:

$$\epsilon_L(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (3.4)$$

3.2.2. Modelo de Drude

El modelo de Drude es uno de los más sencillos y utilizados para modelar la función dieléctrica de los metales:

$$\epsilon_D(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} = (\epsilon_\infty - 1) + \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}\right), \quad (3.5)$$

donde γ es la constante de decaimiento asociada con el camino libre medio de los electrones libres [77]. La Ec. (3.5) se puede interpretar como la suma de dos términos: uno asociado a las transiciones interbandas y el otro a las transiciones intrabandas. Las primeras transiciones se representan por el término constante $\epsilon_\infty - 1$, el parámetro ϵ_∞ toma valores entre 1 y 10, y se suele usar para ajustar mejor los resultados experimentales [78, 79]. Por otra parte, el término asociado a las transiciones intrabandas, se puede interpretar como un caso particular de la Ec. (3.2) fijando $K = 0$, lo cual hace $\omega_0 = 0$. Esto equivale a no considerar el resorte en el modelo del oscilador armónico que obedece la misma ecuación, y se usa para modelar la contribución de los electrones libres en la función dieléctrica. Si no se tienen en cuenta las transiciones interbandas, $\epsilon_\infty = 1$, y el modelo de Drude se reduce a un caso particular del modelo de Lorentz.

A pesar de la simplicidad de la ecuación de Drude, no existe una única elección de los parámetros ω_p , γ y ϵ_∞ que ajuste de manera óptima la función dieléctrica de los metales reportada en diferentes experimentos. En el

caso particular del oro, la Ref. [80] presenta diversas elecciones de parámetros que se ajustan adecuadamente a diferentes experimentos reportados en su bibliografía. Con una adecuada elección de los parámetros en la Ec. (3.5), el modelo de Drude puede reproducir los valores de $\epsilon_{exp}(\omega)$ en un rango restringido del espectro. Por ejemplo, se pueden obtener las partes real e imaginaria de $\epsilon_{exp}(\omega)$ para la plata a bajas frecuencias $\hbar\omega < 1.5$ eV. Sin embargo, esto no es posible para otras regiones del espectro electromagnético [81]. De igual forma, sólo es posible modelar correctamente las partes real e imaginaria de $\epsilon_{exp}(\omega)$ del oro para frecuencias menores a 2.2 eV y 1.9 eV, respectivamente [76]. Esto se debe a que el modelo de Drude ajusta bien la función dieléctrica de los metales monovalentes a bajas frecuencias porque en este caso las transiciones de electrones intrabandas dominan la respuesta. Sin embargo, a mayores frecuencias las transiciones electrónicas interbandas entre las bandas ocupadas d hasta la banda parcialmente ocupada sp , toman un rol relevante en la función dieléctrica [74, 78]. En este caso, el término constante en el modelo de Drude no es suficiente para reproducir adecuadamente estas transiciones y se requieren otros modelos.

3.2.3. Modelo bulk

Para obtener una mejor representación de la permitividad, se propone la función dieléctrica dispersiva de volumen $\epsilon_{bulk}(\omega)$ (*bulk*, por volumen en inglés), que constituye un modelo más completo y puede ser expresado

como la suma de dos términos [64]:

$$\epsilon_{bulk}(\omega) = \epsilon_D(\omega) + \epsilon_b(\omega), \quad (3.6)$$

donde $\epsilon_D(\omega)$ representa la contribución de electrones libres basada en el modelo de Drude (transiciones intrabanda), mientras que $\epsilon_b(\omega)$ tiene en cuenta la contribución de los electrones ligados (transiciones interbanda). Si se aproxima a una única transición interbanda, es posible modelar $\epsilon_b(\omega)$ utilizando la Ec. (3.4), que si bien mejora el modelado de la función dieléctrica respecto al modelo de Drude, no ajusta bien los valores experimentales para frecuencias altas. Por ejemplo, para el oro se observan discrepancias entre este modelo y los resultados experimentales a partir de $\hbar\omega > 2.48$ eV [78]. Para reproducir correctamente la función dieléctrica en todo el espectro visible, hay que tener en cuenta las múltiples transiciones interbandas y, en el caso de los metales nobles, $\epsilon_b(\omega)$ se modela como [64, 82]:

$$\begin{aligned} \epsilon_b(\omega) = & K_b \int_{\omega_g}^{\infty} \frac{\sqrt{x - \omega_g}}{x} [1 - F(x, E_f, T)] \\ & \times \frac{(x^2 - \omega^2 + \gamma_b^2 + i2\omega\gamma_b)}{(x^2 - \omega^2 + \gamma_b^2)^2 + 4\omega^2\gamma_b^2} dx, \end{aligned} \quad (3.7)$$

donde $F(x, E_f, T)$ es la función de distribución de la energía de Fermi de electrones de conducción de energía $\hbar x$, con energía de Fermi E_f y a temperatura T , γ_b es la constante de decaimiento en la transición interbanda, $\hbar\omega_g$ es la energía de la banda prohibida, y K_b es un factor de proporcionalidad.

3.2.4. Corrección de la función dieléctrica por tamaño

La función dieléctrica de volumen $\epsilon_{bulk}(\omega)$ es adecuada para describir la permitividad de objetos metálicos macroscópicos con tamaños mayores al camino libre medio del electrón (algunas decenas de nanómetros), en cuyo caso los efectos de las colisiones de los electrones con la superficie del metal no afectan significativamente. Sin embargo, a medida que el tamaño disminuye, es necesario considerar estos efectos en la función dieléctrica. En particular, para NPs metálicas esféricas de radio r entre 3 y 50 nm, la influencia de los efectos de tamaño se puede cuantificar adecuadamente introduciendo una corrección en la constante de decaimiento γ dentro del término de Drude, y no es necesario modificar el término de electrones ligados dado en la Ec. (3.7) [65, 82]. En este caso, se debe sustituir γ en la expresión de Drude (Ec. (3.5)) por:

$$\gamma(r) = \gamma_D + C \frac{v_F}{r}, \quad (3.8)$$

donde γ_D representa la constante de decaimiento macroscópica debida a la dispersión de los electrones por los iones del material volumétrico, v_F es la velocidad de Fermi y C es una constante que tiene en cuenta efectos superficiales [83]. Al introducir $\gamma(r)$ en la Ec. (3.5), obtenemos una expresión del modelo de permitividad de Drude pero ahora dependiente del tamaño, y la denotaremos como $\epsilon_D(\omega, r)$.

La corrección de la Ec. (3.8) también puede aplicarse para obtener una función dieléctrica experimental dependiente del tamaño, $\epsilon_{exp}(\omega, r)$, de la

siguiente manera:

$$\epsilon_{exp}(\omega, r) = \epsilon_{exp}(\omega) - \epsilon_D(\omega) + \epsilon_D(\omega, r). \quad (3.9)$$

De forma similar, se puede obtener una función dieléctrica volumétrica dependiente del tamaño:

$$\epsilon_{bulk}(\omega, r) = \epsilon_D(\omega, r) + \epsilon_b(\omega). \quad (3.10)$$

Para obtener una representación apropiada de la permitividad eléctrica para partículas con radios menores a 2 nm, debe hacerse una corrección adicional en el coeficiente K_b que aparece en la contribución de los electrones ligados en la Ec. (3.7) [84]. Se debe reemplazar K_b por:

$$K(r) = K_b[1 - \exp(-r/R_0)], \quad (3.11)$$

donde R_0 es un factor de escala. En este caso, se obtiene la función dieléctrica subnanométrica $\epsilon_{sub}(\omega, r)$, definida como:

$$\epsilon_{sub}(\omega, r) = \epsilon_D(\omega, r) + \epsilon_b(\omega, r), \quad (3.12)$$

donde $\epsilon_b(\omega, r)$ representa el término de transición interbanda que incluye $K(r)$. Para mayor claridad, en la Tabla 3.1 se resume la nomenclatura utilizada a lo largo de esta Tesis para los diferentes modelos de permitividad eléctrica.

3.2.5. Función dieléctrica de la plata

En la Figura 3.2 se muestran las partes real e imaginaria de la permitividad de NPs de Ag en el rango visible, calculadas usando los modelos descriptos en las secciones anteriores.

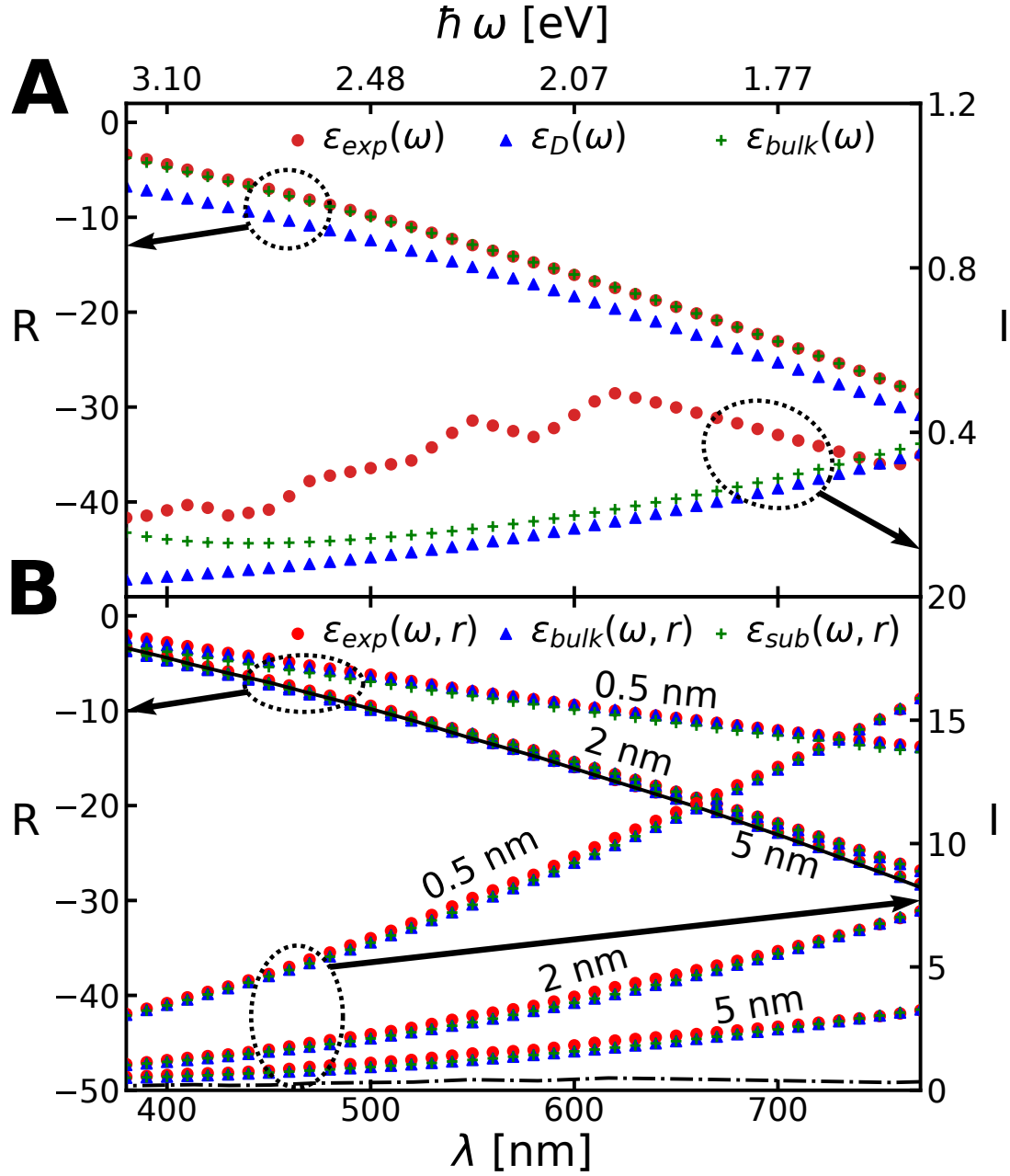


Figura 3.2: Parte real (R) e imaginaria (I) de la función dieléctrica de la plata calculada usando diferentes modelos, como función de la longitud de onda (λ) y de la frecuencia ($\hbar\omega$). (A) Funciones dieléctricas independientes del radio; (B) funciones dieléctricas dependientes del radio, para $r = 0.5, 2$ y 5 nm. Para comparar, en el panel (B) se incluyen también la parte real e imaginaria de $\epsilon_{exp}(\omega)$ como líneas negras sólidas y de segmentos, respectivamente. Cada elipse punteada encierra las curvas asociadas con el eje indicado por la flecha (R para la parte real, e I para la imaginaria).

Tabla 3.1: Nomenclatura utilizada en esta Tesis para los diferentes modelos de permitividad eléctrica.

$\epsilon_{exp}(\omega)$	Datos experimentales de Johnson y Christy (Ref. [61])
$\epsilon_D(\omega)$	Modelo de Drude básico dado por la Ec. (3.5)
$\epsilon_D(\omega, r)$	Modelo de Drude con $\gamma = \gamma(r)$ dado por la Ec. (3.8)
$\epsilon_{exp}(\omega, r)$	$\epsilon_{exp}(\omega) - \epsilon_D(\omega) + \epsilon_D(\omega, r)$
$\epsilon_b(\omega)$	Término de transición interbanda (Ec. (3.7))
$\epsilon_{bulk}(\omega)$	$\epsilon_D(\omega) + \epsilon_b(\omega)$
$\epsilon_{bulk}(\omega, r)$	$\epsilon_D(\omega, r) + \epsilon_b(\omega)$
$\epsilon_b(\omega, r)$	Término interbanda en el que se reemplaza K_b por $K(r)$ (Ec. (3.11))
$\epsilon_{sub}(\omega, r)$	$\epsilon_D(\omega, r) + \epsilon_b(\omega, r)$

El panel (A) muestra la dependencia espectral de los modelos que no dependen del radio de las NPs, mientras que en el panel (B) se incluyen los resultados para los modelos que dependen del tamaño, para $r = 0.5, 2$ y 5 nm. Los valores de todos los parámetros involucrados en los diferentes modelos empleados en la Tesis para modelar la función dieléctrica de la plata se dan en las filas **Ag** de la Tabla 3.2. En la Figura 3.2 (B) también se incluyen las curvas de $\epsilon_{exp}(\omega)$ (parte real en línea negra sólida, parte imaginaria en línea de segmentos), como referencia de comparación.

Se puede observar que la forma general de la parte real de la permitividad (R) es similar para los tres modelos independientes del tamaño, con $\epsilon_{bulk}(\omega)$ y $\epsilon_{exp}(\omega)$ muy similares entre sí (Fig. 3.2 (A)), mientras que la curva para $\epsilon_D(\omega)$ está ligeramente desplazada hacia valores más bajos. Con respecto a la parte imaginaria de la permitividad (I), se puede ver que

Tabla 3.2: Valores de los parámetros involucrados en los modelos empleados en esta Tesis para modelar la permitividad eléctrica de la plata y el oro. Los valores para la plata están dados en las filas **Ag** y fueron extraídos de la Ref. [85], mientras que para el oro se utilizan los valores dados en las filas **Au^I** y **Au^{II}**, tomados de las Refs. [84] y [80], respectivamente.

	ϵ_∞	$\omega_p \left(\frac{\text{rad}}{\text{fs}}\right)$	$\gamma \left(\frac{\text{rad}}{\text{fs}}\right)$	C	$v_F \left(\frac{\text{rad}}{\text{fs}}\right)$
Ag	1	13.8	0.027	0.8	1.41
Au^I	1	13	0.11	0.8	1.41
Au^{II}	9.84	13.7	0.109		
	$K_b \left(\frac{\text{rad}}{\text{fs}}\right)^{\frac{3}{2}}$	$\hbar\omega_g \text{ (eV)}$	$E_f \text{ (eV)}$	$\gamma_b \left(\frac{\text{rad}}{\text{fs}}\right)$	$R_0 \text{ (nm)}$
Ag	63.246	1.91	4.12	0.15	0.35
Au^I	72.73	2.1	2.5	0.24	0.35

$\epsilon_{bulk}(\omega)$ y $\epsilon_D(\omega)$ exhiben tendencias similares, a pesar de que estas curvas son ligeramente menores que la de $\epsilon_{exp}(\omega)$ para el rango de longitudes de onda considerado. Como se mencionó antes, la Figura 3.2 (B) corresponde a los tres modelos dependientes del tamaño (ver Tabla 3.1), y se consideraron tres valores de r . Puede verse que las curvas dependen de r : a medida que r disminuye, tanto la parte real como la imaginaria aumentan, y este comportamiento es más significativo para las longitudes de onda mayores. Cabe mencionar que las curvas correspondientes a la parte real de la permitividad para $r = 2 \text{ nm}$ y 5 nm presentan pequeñas diferencias que no son apreciables en la escala del gráfico. Se puede apreciar que para cada valor de radio considerado, los tres modelos dan resultados similares.

3.2.6. Función dieléctrica del oro

La Figura 3.3 muestra la dependencia espectral de las partes real e imaginaria de la permitividad de las NPs de oro en el rango visible usando los seis modelos descritos en las secciones anteriores, es decir, la función dieléctrica experimental ($\epsilon_{exp}(\omega)$) y las funciones dieléctricas dadas en las Ecs. (3.5, 3.6, 3.9, 3.10, 3.12). En el panel (A) se muestran los modelos de función dieléctrica que son independientes del tamaño de la partícula, mientras que aquellos que dependen del radio se muestran en el panel (B), para $r = 0.5, 2$ y 5 nm. En todos los modelos se emplearon los valores de los parámetros dados en las filas **Au^I** de la Tabla 3.2, que fueron obtenidos de la Ref. [84]; excepto para $\epsilon_D(\omega)$, en cuyo caso se usaron los valores dados en la fila **Au^{II}** con el propósito de optimizar la precisión del modelo de Drude dentro del rango de longitudes de onda considerado (Ref. [80]).

Todos los modelos de función dieléctrica que no dependen del tamaño muestran tendencias similares en la región de longitudes de onda grandes ($\lambda > 650$ nm). Para todo el espectro visible, $\epsilon_{bulk}(\omega)$ reproduce satisfactoriamente el comportamiento de $\epsilon_{exp}(\omega)$, incluso mejor que en el caso de la plata (Fig. 3.2 (A)), aunque sus partes imaginarias difieren ligeramente entre 500 y 600 nm. Por otra parte, es importante notar que $\epsilon_D(\omega)$ se desvía significativamente de los otros dos modelos. Su parte real (R) se aparta de $\epsilon_{exp}(\omega)$ para $\lambda < 500$ nm, mientras que su parte imaginaria (I) lo hace para $\lambda < 650$ nm. Este comportamiento está más acentuado en el extremo violeta del espectro visible, donde la parte imaginaria de $\epsilon_D(\omega)$

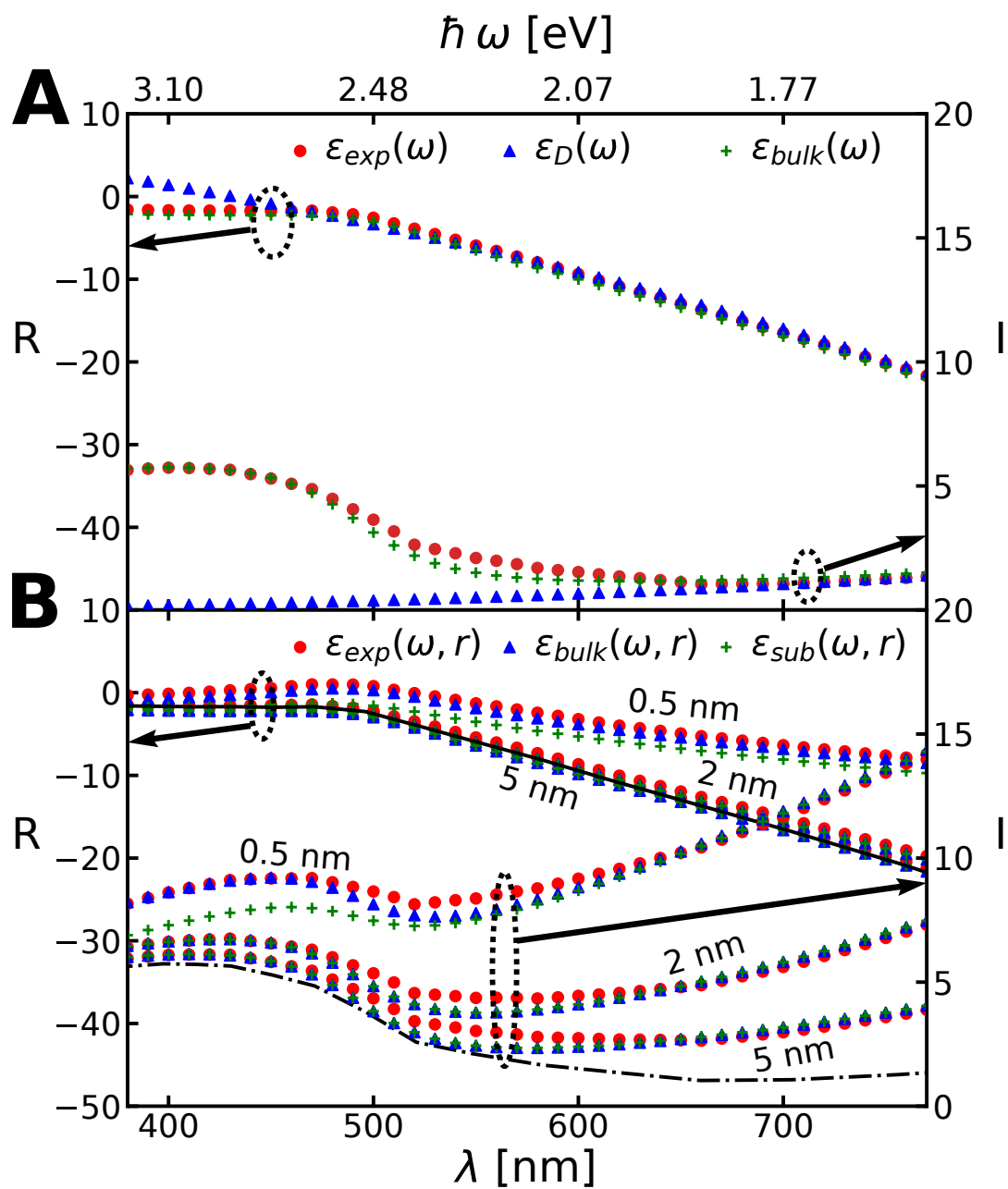


Figura 3.3: Idem Figura 3.2 pero para el Au.

toma valores cercanos a cero, mientras $\epsilon_{exp}(\omega)$ y $\epsilon_{bulk}(\omega)$ alcanzan un valor aproximadamente igual a 6. Todos los modelos de función dieléctrica que dependen de r (Fig. 3.3 (B)) muestran un comportamiento muy similar entre sí. A medida que r disminuye, las partes real e imaginaria de la función dieléctrica correspondiente a todos los modelos aumenta. La mayor diferencia entre los modelos se observa para $r = 0.5$ nm, en cuyo caso $\epsilon_{sub}(\omega, r)$ toma valores mayores tanto en R como en I, como se observa para $\lambda < 500$ nm. Al igual que en la Figura 3.2 las curvas correspondientes a la parte real de la permitividad para $r = 2$ nm y 5 nm no presentan diferencias apreciables en la escala del gráfico.

Para modelar adecuadamente la respuesta óptica de sistemas formados por apilamientos de capas de esferas metálicas, en esta Tesis se modificó el MULTTEM2, la implementación numérica del método KKR, para incorporar los diferentes modelos de función dieléctrica del oro y de la plata descriptos en este capítulo. Estas modificaciones se detallan en el Capítulo 4.

3.3. Plasmones localizados

La plasmónica forma parte de la nanofotónica, y estudia cómo los campos electromagnéticos pueden ser confinados en dimensiones del orden de la longitud de onda o menores [8]. Hay dos fenómenos principales que intervienen en la plasmónica: *Plasmones superficiales* (SPPs, por sus siglas en inglés) y *plasmones localizados* ó *plasmones superficiales localizados* (LSPs, por sus siglas en inglés). Ambos se basan en la interacción del campo elec-

tromagnético con los electrones de conducción. En los SPPs esta interacción se produce en interfaces dieléctrico-metálicas, y en los LSPs el campo eléctrico interactúa con pequeñas nanoestructuras metálicas, generando un aumento del campo óptico cercano en regiones de tamaños menores a la longitud de onda. La posibilidad de excitar plasmones en los metales permite diseñar materiales con propiedades ópticas únicas, como el confinamiento de luz en regiones de pocos nanómetros [86], y además tienen la ventaja de tener una vida útil casi ilimitada.

Los *plasmones localizados* dependen fuertemente del tamaño y de la forma de las nanopartículas, y amplifican el campo, tanto dentro de la partícula como en la zona de campo cercano fuera de su superficie [8]. A diferencia de los SPPs, al incidir con luz visible sobre NPs de oro o plata, es posible lograr dicha amplificación del campo y generar colores brillantes, tanto reflejados como transmitidos.

Desde un punto de vista experimental, las NPs metálicas suelen estar suspendidas en soluciones. Al incidir con luz, la forma usual de medir la respuesta óptica en estos sistemas es por medio de las secciones eficaces de absorción (C_{abs}) y dispersión (C_{sca}), que representan la capacidad de las partículas para absorber energía del haz incidente y de dispersar la luz en diferentes direcciones, respectivamente. La sección eficaz de extinción (C_{ext}) se obtiene sumando las secciones antes mencionadas:

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}, \quad (3.13)$$

y representa toda la energía electromagnética que deja de propagarse en

la dirección original. Por otro lado, modelar las secciones eficaces de estos sistemas resulta sumamente útil. En particular, para NPs cuasiesféricas, un modelado preciso de los procesos de dispersión y de la función dieléctrica de las NPs, combinado con mediciones de C_{ext} , constituye una técnica no invasiva y rápida para resolver el problema inverso de determinar el tamaño de las NPs [84, 87]. En general, el modelado de estos sistemas suele ser complicado. Sin embargo, al considerar sistemas diluidos con NPs pequeñas (en relación a la longitud de onda del medio circundante) en los cuales se puede despreciar la interacción entre las NPs, se puede emplear la *aproximación cuasiestática*, que es muy utilizada en la bibliografía ya que simplifica mucho los cálculos y da resultados suficientemente confiables en muchos casos [50]. A continuación se describe brevemente esta aproximación y se da un ejemplo ilustrativo indicando cómo identificar *plasmones localizados* a partir de los espectros.

Se tiene una esfera de radio r y permitividad relativa $\epsilon_s(\omega)$, sumergida en un medio de permitividad relativa ϵ . Sobre la esfera incide una onda monocromática de frecuencia ω . Para poder aplicar la *aproximación cuasiestática*, el tamaño de la esfera debe ser mucho menor que la longitud de onda en el medio circundante, es decir, $kr \ll 1$. En estas condiciones, la fase espacial del campo electromagnético sobre el volumen de la esfera es aproximadamente constante. Por lo tanto, la distribución espacial del campo dispersado se puede calcular a partir del campo dispersado por una esfera ante la incidencia de un campo electrostático. Si un campo elec-

trostático de amplitud $\mathbf{E}_0$ actúa sobre una esfera, entonces el campo total fuera de la esfera se puede obtener como la suma de dicho campo externo sumado al de un dipolo inducido sobre la esfera cuyo momento dipolar es $\mathbf{p} = \epsilon_0 \epsilon \alpha \mathbf{E}_0$, con polarizabilidad α dada por [8]:

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_s(\omega) - \epsilon}{\epsilon_s(\omega) + 2\epsilon}. \quad (3.14)$$

Se puede ver que cuando el denominador de la Ec. (3.14) alcanza un mínimo en valor absoluto, se produce una resonancia en la polarizabilidad. Si $Im\{\epsilon_s(\omega)\}$ es pequeño o varía poco cerca de dicha resonancia, la condición de resonancia se reduce a:

$$Re\{\epsilon_s(\omega)\} = -2\epsilon, \quad (3.15)$$

que se conoce como condición de Fröhlich y se asocia al *plasmón superficial dipolar* de la nanopartícula metálica. En el límite de partículas pequeñas, bajo la influencia de un campo externo armónico, el campo inducido en la esfera puede aproximarse por el de un dipolo eléctrico oscilante cuyo campo electromagnético en todo el espacio es [8, 70]:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \frac{k^2 \exp[i(k\rho - \omega t)]}{4\pi\epsilon_0\epsilon\rho} \{(\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{p}) \times \hat{\mathbf{r}} \\ &\quad + [3\hat{\mathbf{r}}(\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \left(\frac{1}{(k\rho)^2} - \frac{i}{k\rho} \right)\}, \\ \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) &= \frac{ck^2 \exp[i(k\rho - \omega t)]}{4\pi\rho} \left(1 + \frac{i}{k\rho} \right) (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{p}), \end{aligned} \quad (3.16)$$

donde $\mathbf{p}$ es el momento dipolar del dipolo y $\mathbf{r} = \rho \hat{\mathbf{r}}$, con ρ su módulo y $\hat{\mathbf{r}}$ el versor que indica su dirección.

A partir del campo electromagnético total, que se obtiene como la suma de la onda incidente más el campo irradiado por el dipolo, es posible calcular las secciones eficaces de dispersión y de absorción como [50]:

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3k^2} (kr)^6 \left| \frac{\epsilon_s(\omega) - \epsilon}{\epsilon_s(\omega) + 2\epsilon} \right|^2 \quad (3.17)$$

$$C_{abs} = k \operatorname{Im}\{\alpha\} = \frac{4\pi}{k^2} (kr)^3 \operatorname{Im} \left\{ \frac{\epsilon_s(\omega) - \epsilon}{\epsilon_s(\omega) + 2\epsilon} \right\}. \quad (3.18)$$

De estas expresiones, también se puede obtener la sección eficaz de extinción C_{ext} . Es importante notar que para partículas pequeñas ($kr \ll 1$), C_{abs} domina sobre C_{sca} ya que el primero es proporcional a $(kr)^3$ mientras que el segundo va como $(kr)^6$.

Se define la eficiencia de extinción para esferas como $Q_{ext} = C_{ext}/(\pi r^2)$, que es una magnitud adimensional. Si $Q_{ext} > 1$, significa que la partícula puede interactuar con una cantidad de luz mayor a la que incide directamente sobre su área geométrica, lo cual en el caso de nanopartículas metálicas ocurre debido a efectos de difracción y resonancias plasmónicas.

A modo de ejemplo, en la Figura 3.4 (A) se muestra la eficiencia de extinción Q_{ext} de una esfera de oro de radio $r = 10$ nm inmersa en aire. Se utilizó la función dieléctrica de Drude ($\epsilon_D(\omega)$) con los parámetros dados por la fila **Au^{II}** de la Tabla 3.2. Cabe mencionar que para este tamaño de partícula, en la región visible del espectro ($380 \text{ nm} < \lambda < 770 \text{ nm}$) resulta $kr < 0.165$, y por lo tanto se verifica aproximadamente la condición de partícula pequeña. El espectro calculado es el típico esperado para una respuesta plasmónica: una curva que presenta un único máximo

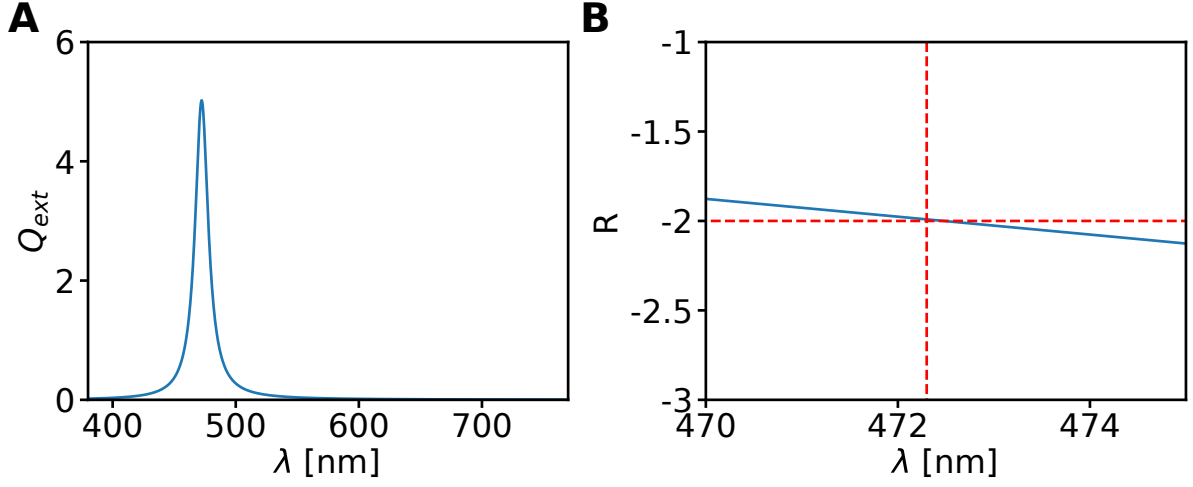


Figura 3.4: (A) Eficiencia de extinción (Q_{ext}) en función de la longitud de onda en vacío (λ) correspondiente a una esfera de oro de radio $r = 10$ nm sumergida en aire. Se utilizó $\epsilon_D(\omega)$ como función dieléctrica del oro, con parámetros $\epsilon_\infty = 9.84$, $\omega_p = 13.7 \frac{rad}{fs}$ y $\gamma_D = 0.109 \frac{rad}{fs}$. (B) R ($Re\{\epsilon_D(\omega)\}$) vs λ . Las líneas rojas punteadas corresponden a $R = -2$ y $\lambda = 472.3$ nm, que corresponde a la posición aproximada del máximo de Q_{ext} (panel (A)).

muy intenso correspondiente a la excitación plasmónica, que se alcanza en $\lambda \approx 472$ nm. para $R \approx -2$ e $I \approx 0.32$. En el panel (B) de la Figura 3.4 se grafica $Re\{\epsilon_D(\omega)\}$ en función de λ , y se puede ver que el pico de Q_{ext} se ubica en el valor de λ que predice la condición de Fröhlich (Ec. (3.15)). Es importante mencionar que el perfil de la curva y el ajuste de la resonancia a la condición de Fröhlich pueden verse alterados tanto por el modelo de función dieléctrica utilizado como por el tamaño de las partículas.

En resumen, en este capítulo se estudiaron diferentes modelos de función dieléctrica del Au y de la Ag. En el Capítulo 6 se estudiará la influencia de dichos modelos en la respuesta óptica de estructuras compuestas por nanoesferas de Au y de Ag. Teniendo en cuenta que tanto para el oro como

para la plata no se hallaron diferencias significativas entre los modelos dependientes del tamaño, en lo que sigue se considerará únicamente $\epsilon_{sub}(\omega, r)$ como modelo dependiente del radio para ambos metales, ya que es el más completo y adecuado para el estudio de los sistemas tratados en esta Tesis.

Capítulo 4

Código desarrollado

En el presente capítulo se describen las generalizaciones realizadas al código MULTEM2 para poder incluir la naturaleza metálica de las nano-esferas y para calcular las eficiencias de los órdenes difractados. Al nuevo código ampliado se lo denomina MULTEM2M, y esta nomenclatura se utilizará a lo largo de toda la Tesis. También en este capítulo se dan las nociones básicas sobre el cálculo de color y su implementación numérica.

4.1. Generalizaciones realizadas al MULTEM2

4.1.1. Función dieléctrica de esferas metálicas

Tal como se detalló en el Capítulo 3, la manera de incorporar el carácter metálico de las NPs es a través de su permitividad, que está dada por un número complejo que depende de la longitud de onda del haz incidente y del tamaño de las NPs. En la nueva implementación ampliada del programa, denominada MULTEM2M, se calcula la permitividad de las NPs para cada

longitud de onda utilizando un modelo de función dieléctrica determinado por el usuario. Los modelos incorporados en esta nueva versión son los descriptos en el Capítulo 3.

Debido a la linealidad de las ecuaciones de Maxwell, es posible reducir el número de parámetros que se ingresan al programa expresando todas las longitudes en términos del parámetro de red a , y fijando el valor de este último en 1, como se describe en la Sección 2.2.5. Sin embargo, no es posible aprovechar esta reducción en la dimensionalidad de los parámetros cuando se utilizan modelos de función dieléctrica que dependen del tamaño de las esferas. Por lo tanto, en el marco del código MULTTEM2M, el parámetro **ALPHA**, que corresponde al parámetro de red a , se debe ingresar con su valor real expresado en nm. Para simplificar el ingreso de los valores mínimo y máximo que determinan el rango espectral estudiado, las longitudes de onda (frecuencias) dadas por los parámetros **ZINF** y **ZSUP** se introducen en nm (eV) si **KSCAN** = 2 (= 1). Luego de ser ingresados, dichos parámetros son adimensionalizados, ya sea dividiendo por a si **KSCAN** = 2, o multiplicando por $a/(\hbar c)$ si **KSCAN** = 1, donde $c = 299.79$ nm/fs es la velocidad de la luz en vacío y $\hbar = 0.65821$ eV fs es la constante de Planck reducida. El resto de los parámetros con unidades de longitud se ingresan en unidades de a para modificar el código original lo mínimo indispensable.

A continuación se presentan los parámetros agregados al archivo de entrada INPUT.DAT, para ser utilizado por el MULTTEM2M.

El parámetro **METAL** describe el tipo de material del que están compuestas las esferas en cada capa, y puede tomar los siguientes valores. Si **METAL** = **0**, el parámetro no tiene efecto y se utiliza la permitividad del código original dada por **EPSSPH**. En cambio, si **METAL** = **1** (**METAL** = **2**) se consideran esferas de oro (plata) y se ignora el parámetro **EPSSPH**. El parámetro **METAL** se debe especificar para cada una de las **NPLAN** capas de esferas asociadas a cada una de las componentes **IT** = **2** (apilamiento de capas de esferas sumergidas en el mismo medio), tal como se detalló en la Sección 2.2.5.

También se deben especificar los parámetros correspondientes a cada uno de los modelos de función dieléctrica considerados:

FR define el modelo de función dieléctrica utilizado. En la Tabla 4.1 se dan los valores de **FR** asignados a cada modelo.

Tabla 4.1: Valores del parámetro **FR** correspondientes a cada modelo de función dieléctrica.

FR	1	2	3	4	5	6
Modelo	$\epsilon_{exp}(\omega)$	$\epsilon_D(\omega)$	$\epsilon_{bulk}(\omega)$	$\epsilon_{exp}(\omega, r)$	$\epsilon_{bulk}(\omega, r)$	$\epsilon_{sub}(\omega, r)$

Si se usa la función dieléctrica experimental $\epsilon_{exp}(\omega)$, el programa interpola la permitividad a partir de una tabla de valores correspondiente al material de las NPs que se considere. **TABLAU** (**TABLAAG**) es una variable de texto que corresponde al nombre del archivo que contiene los valores de la función dieléctrica experimental del oro (plata) en función de la longitud de onda (o de la frecuencia).

Los siguientes parámetros corresponden a los modelos de función dieléctrica detallados en el Capítulo 3. Todas estas variables son vectores con componentes reales, donde cada componente corresponde a un material diferente. En esta Tesis se utilizan únicamente las primeras y las segundas componentes de todos ellos, que corresponden al oro y a la plata, respectivamente. Los parámetros **OMEGAP**, **GAMMA** y **EPSINFY** son números reales que definen las variables $\omega_p [\frac{\text{rad}}{\text{fs}}]$, $\gamma [\frac{\text{rad}}{\text{fs}}]$ y ϵ_∞ utilizadas en $\epsilon_D(\omega)$. **KB**, **EF**, **GAMMAB**, **OMEGAG** y **TEMP** corresponden a las variables $K_b [(\frac{\text{rad}}{\text{fs}})^{1.5}]$, $E_f [\text{eV}]$, $\gamma_b [\frac{\text{rad}}{\text{fs}}]$, $\omega_g [\frac{\text{rad}}{\text{fs}}]$ y $T [\text{K}]$ que aparecen en el término de electrones ligados $\epsilon_b(\omega)$ de la función dieléctrica de volumen $\epsilon_{bulk}(\omega)$. **VFERMI**, **NPMED** y **RCERO** se asocian a los parámetros de corrección por tamaño: $v_F [\frac{\text{nm}}{\text{fs}}]$ y C de la Ec. (3.8), y $R_0 [\text{nm}]$ de la Ec. (3.11).

4.1.2. Órdenes de difracción

Cuando una capa regular de esferas es iluminada por una onda plana con vector de onda $\mathbf{k}$ linealmente polarizada (ver Fig. 4.1), las ondas reflejadas y transmitidas emergen en direcciones discretas bien definidas, determinadas por la longitud de onda, el ángulo de incidencia, la distancia entre partículas, el tipo de distribución y los índices de refracción de los medios involucrados. Las direcciones de las ondas dispersadas están determinadas por sus vectores de onda $\mathbf{K}_g^\pm$ asociados a los vectores recíprocos $\mathbf{g}$ del arreglo regular, dados en la Ec. (2.26). Se puede ver que si la proyección

del vector de onda incidente sobre el plano de incidencia ($\mathbf{k}_{\parallel}$) está en la primera zona de Brillouin (es decir, $\mathbf{q}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel}$), las ondas serán propagantes si se cumple:

$$k^2 \geq |\mathbf{g} + \mathbf{k}_{\parallel}|^2, \quad (4.1)$$

mientras que si

$$k^2 < |\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}|^2 \quad (4.2)$$

las ondas serán evanescentes. A las ondas propagantes se las conoce como órdenes difractados, y se las identifica con el par ordenado (p, q) vinculado al vector recíproco $\mathbf{g}$ (ver Ec. (2.25)). Por lo tanto, en general pueden existir órdenes difractados diferentes al especular [88], y la reflectancia (transmitancia) total incluye las contribuciones de las eficiencias asociadas a todos los órdenes difractados propagantes (ver Ecs. (2.62, 2.63)). El número de órdenes propagantes depende de las características de la onda incidente, así como también de los parámetros geométricos de la red, pero no depende ni del tamaño ni del material de las esferas.

Para poder obtener las eficiencias individuales asociadas a cada uno de los órdenes difractados, se extendió la subrutina SCAT del código MULTTEM2. En dicha rutina se calculan la reflectancia y la transmitancia totales, sumando, respectivamente, las eficiencias dadas por las Ecs. (2.62, 2.63). Cada eficiencia está asociada a un vector recíproco $\mathbf{g}$ dado por la Ec. (2.25) que depende de los números enteros p y q . La rutina LAT2D ubica los vectores $\mathbf{g}$ en una lista ordenada por módulo creciente y le asigna a cada uno un número entero IG, que corresponde a su posición en dicha lista. El

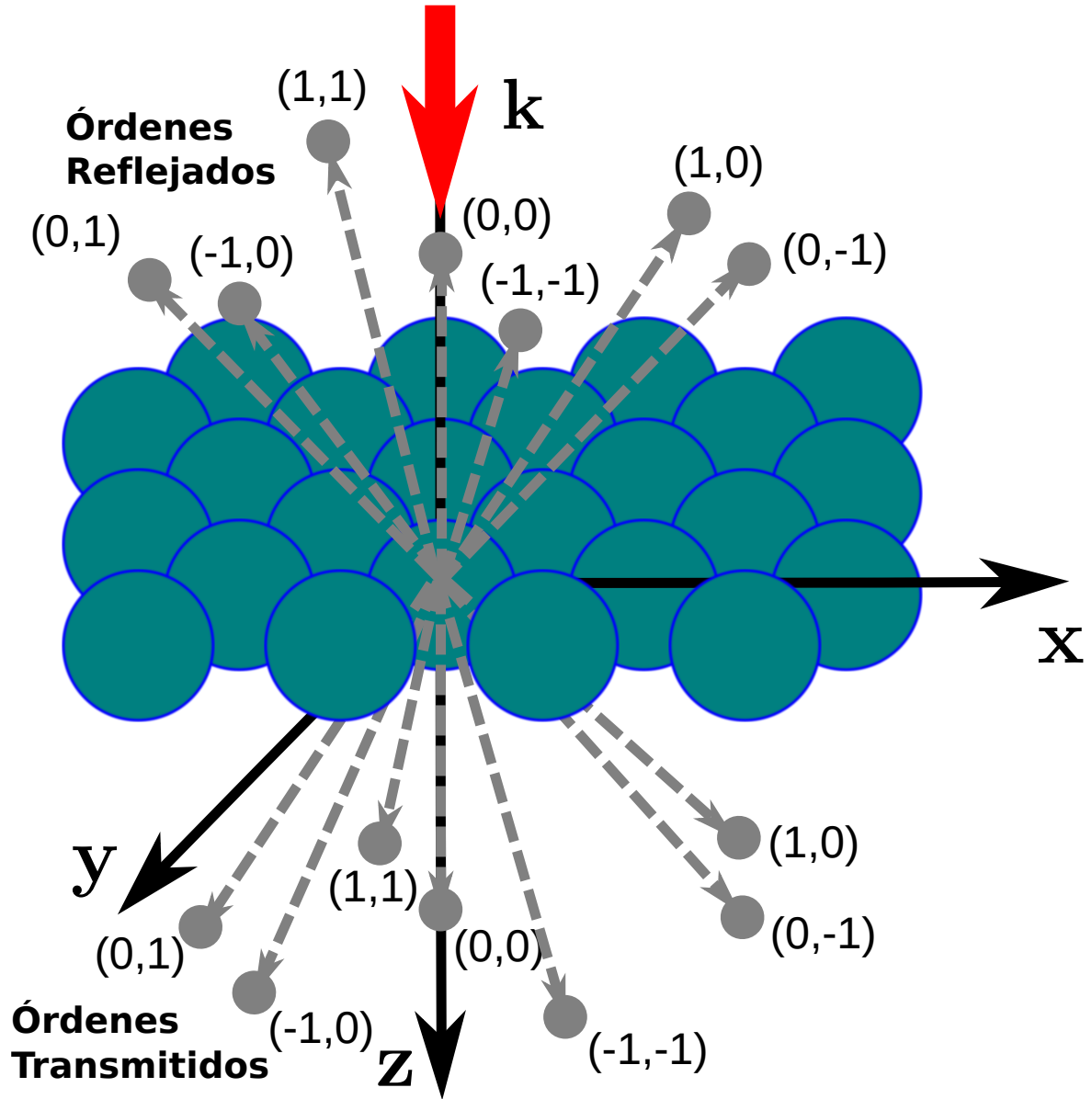


Figura 4.1: Ilustración esquemática de los órdenes difractados que se generan al incidir perpendicularmente una onda plana (flecha roja) sobre una capa de esferas distribuidas regularmente.

parámetro IG va desde 1 hasta $igmax$ que, de acuerdo a lo explicado en la Sección 2.2.5, es el número total de vectores recíprocos utilizados, y está determinado por el parámetro $RMAX$.

Para guardar las eficiencias asociadas a cada orden difractado para ambos modos de polarización, se generan las dos listas de números reales, EFIREFLE y EFITRANS, de $2 \times igmax$ elementos cada una. Cada elemento de dichas listas, EFIREFLE[I] (EFITRANS[I]) (I es un número entero), corresponde a la eficiencia reflejada (transmitida) asociada al vector recíproco correspondiente a $IG = I/2$. Como IG es entero hay dos posibles valores de I para un mismo valor de IG. El menor de ellos corresponde a la polarización polar (el campo eléctrico tiene una componente normal a la interfaz) y el mayor a la polarización acimutal (el campo eléctrico es paralelo a la interfaz).

Finalmente, se escriben las eficiencias reflejadas en una fila del archivo EFICIENCIASPOL.DAT, en el siguiente orden: la longitud de onda en el vacío (o la frecuencia, dependiendo de con qué variable se trabaje), los ángulos θ y ϕ del haz incidente, y las eficiencias reflejadas ordenadas de forma creciente según el parámetro I. Lo mismo se puede hacer con las eficiencias transmitidas. Esta forma de escribir los resultados en el archivo EFICIENCIASPOL.DAT resulta particularmente útil en el caso de realizar barridos en λ , θ y ϕ . Es importante mencionar que al hacer este tipo de barridos, pueden existir valores en los que la proyección del vector de onda incidente sobre el plano de incidencia no esté en la primera zona de Brillouin (es decir, $\mathbf{q}_{\parallel} \neq \mathbf{k}_{\parallel}$). En estos casos, la subrutina REDUCE reduce el vector de onda $\mathbf{k}_{\parallel}$ a la primera zona de Brillouin y al hacerlo, reordena los vectores $\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^{\pm}$ (ver Ec. (2.26)) y en consecuencia, también reordena las efi-

ciencias. Dado que la reflectancia total y la transmitancia total se calculan como la suma de todas las eficiencias en el MULTTEM2 original, el orden en que aparecen las mismas es irrelevante. Sin embargo, si se quiere estudiar la eficiencia de un orden de difracción determinado al variar las condiciones de incidencia, es vital evitar que el programa las desordene. Por este motivo, y a riesgo de necesitar un mayor número de vectores recíprocos para garantizar la convergencia del código, no se utiliza la subrutina REDUCE en el nuevo programa MULTTEM2M.

Cabe mencionar que durante el desarrollo de esta Tesis se aplicó el MULTTEM2M al análisis de la generación de órdenes de difracción en la piel del camaleón pantera, y los resultados obtenidos han sido publicados en [89]. En el Apéndice B se detalla dicho estudio, incluyendo el análisis de la activación de órdenes difractados en el caso particular de una red triangular, como la utilizada en dicho artículo.

4.2. Cálculo del color

4.2.1. Teoría

El ojo humano posee en la retina tres tipos de conos que actúan como fotorreceptores. La colorimetría establece que cualquier estímulo de color puede ser representado como una síntesis aditiva de los tres colores primarios apropiadamente modulados [90]. Los porcentajes de los colores primarios necesarios para sintetizar un color determinado se conocen como

valores triestímulos.

Consideremos un objeto cuya reflectancia (o transmitancia) está dada por $\Phi(\lambda) = R(\lambda)$ (o $T(\lambda)$) al ser iluminado por una fuente lumínica con una distribución de energía $D(\lambda)$. En 1931, la Comisión Internacional en Iluminación (conocida por la sigla CIE, de su nombre en francés *Commission internationale de l'éclairage*) definió los llamados valores triestímulos CIE XYZ, que se calculan como [91]:

$$\begin{aligned} X &= \frac{1}{C} \int D(\lambda) \Phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda, \\ Y &= \frac{1}{C} \int D(\lambda) \Phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda, \\ Z &= \frac{1}{C} \int D(\lambda) \Phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda. \end{aligned} \tag{4.3}$$

En la Ec. (4.3), C es un factor de normalización que se define de manera que a un objeto con reflectancia uniforme $R(\lambda) = 1$ (o transmitancia uniforme $T(\lambda) = 1$), le corresponde un valor de $Y = 1$. La variable Y cuantifica la luminancia, que se relaciona con nuestra percepción de brillo.

Para analizar el color observado por el ojo humano, es suficiente retener en las integrales de la Ec. (4.3) únicamente las longitudes de onda correspondientes al espectro visible (380 - 780 nm). A lo largo de esta Tesis se utilizó como iluminante $D(\lambda)$ el estándar CIE D65, que representa adecuadamente la iluminación de la luz de día [92]. La CIE estableció en 1931 las *funciones de ajuste de color* $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ y $\bar{z}(\lambda)$ para un observador estándar, y sus espectros se muestran en la Figura 4.2.

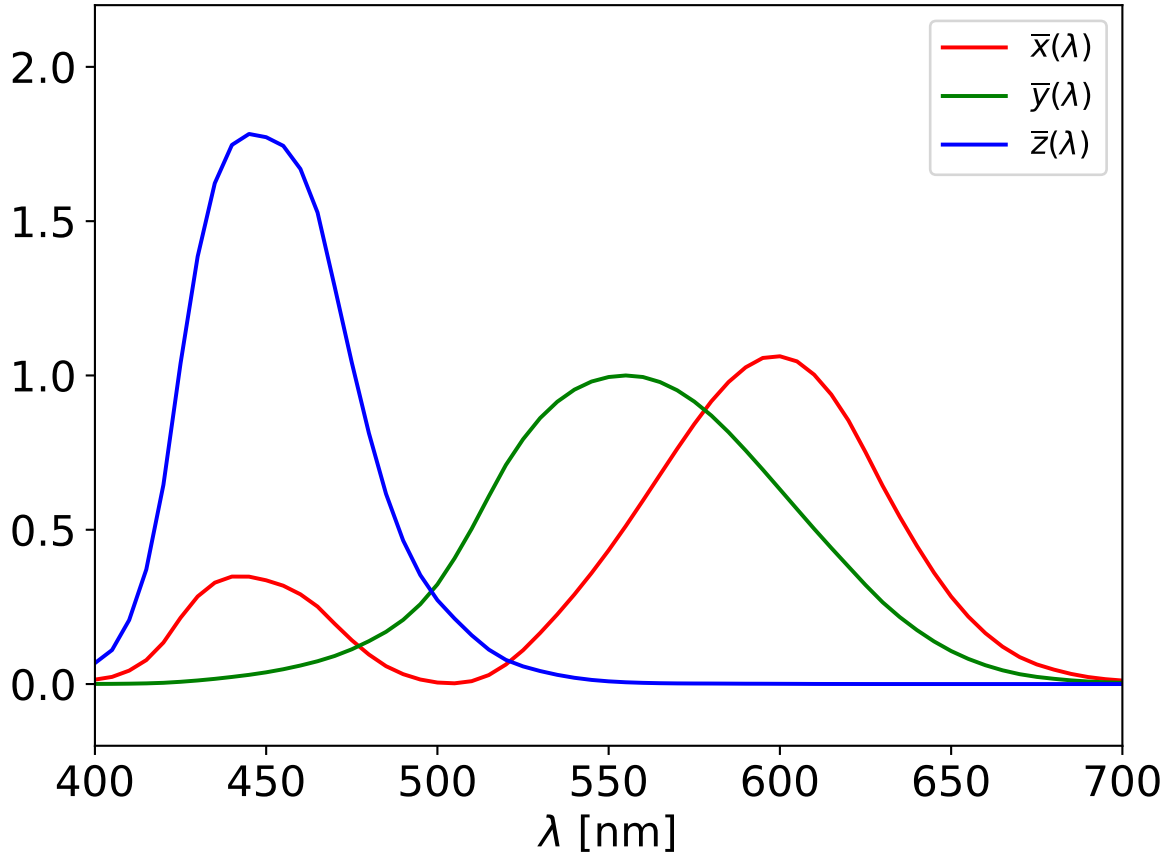


Figura 4.2: Funciones de ajuste de color $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ y $\bar{z}(\lambda)$.

Para reproducir un dado color expresado en componentes CIE XYZ en una pantalla, es necesario expresarlo en una nueva base llamada $sRGB$. Esta conversión se realiza por medio de una transformación lineal seguida de una *corrección gamma* [93]. La forma explícita de dicha transformación se puede hallar en la Ref. [94]. Cada una de las tres coordenadas en la base $sRGB$ debe estar en el rango entre 0 y 255. Sin embargo, hay colores que se encuentran fuera de la gama de cromaticidades que pueden representarse en la base $sRGB$, y en ese caso, una o más coordenadas $sRGB$ toman

valores fuera de dicho intervalo. Existen diversos métodos para solucionar este problema, y el más sencillo consiste en saturar en 0 ó 255, según corresponda, los valores que se salgan del rango.

4.2.2. Implementación

En la Ref. [92] se dan tablas de valores de los productos $D(\lambda) \times \bar{x}(\lambda)$, $D(\lambda) \times \bar{y}(\lambda)$, $D(\lambda) \times \bar{z}(\lambda)$, en función de λ en el intervalo entre 380 y 770 nm, con un paso de 10 nm. Estos valores, junto con la reflectancia (o transmitancia) calculada para una estructura dada, permiten obtener los valores triestímulo CIE XYZ integrando numéricamente la Ec. (4.3). Se desarrolló un script de Python que calcula dichos valores, y a partir de ellos las coordenadas $sRGB$ utilizando el procedimiento descrito en la sección anterior.

Para comprobar el correcto funcionamiento del código MULTEM2M, en el Capítulo 5 se comparan los resultados obtenidos usando dicho código, con los que arrojan otros métodos en casos límites, y también se comparan resultados publicados en diversos artículos.

Capítulo 5

Validación de resultados

En este capítulo se presentan diversos chequeos para convalidar el correcto funcionamiento del programa MULTEM2M. En primer lugar, se estudia la convergencia del método en sistemas densos, y la influencia del número de armónicos esféricos y de vectores de la red recíproca considerados, en los resultados obtenidos. Luego, se compara la respuesta óptica de sistemas diluidos con la calculada utilizando otros métodos aproximados ampliamente empleados para estos casos, como el de Mie y el de Maxwell-Garnett (MG). Finalmente, se comparan los resultados obtenidos con los reportados en diversas publicaciones.

5.1. Estudio de convergencia

En esta sección se estudia la convergencia del código MULTEM2M al calcular espectros de absorbanza. Se varían los parámetros LMAX (número de armónicos esféricos en la expansión multipolar) y RMAX, que retiene

los vectores $\mathbf{g}$ de la red recíproca con módulo menor o igual a R_{MAX}/a (ver Sección 2.2.5). La estructura analizada es un apilamiento de capas de esferas de Ag. Se consideran diferentes valores de r y a , como así también diferentes modelos de la función dieléctrica de las esferas.

5.1.1. Descripción de la estructura analizada

La estructura considerada para analizar la convergencia del método se compone de un apilamiento de N capas de esferas idénticas de radio r distribuidas en los nodos de una red FCC (cúbica centrada en las caras, por sus siglas en inglés *face centered cubic*). La Figura 5.1 muestra la disposición de los nodos de la red y los vectores primitivos que describen la posición de las esferas en dicha estructura. Los puntos negros corresponden a los nodos de una capa y los verdes a los nodos de la capa vecina. $(\hat{\mathbf{1}}, \hat{\mathbf{2}}, \hat{\mathbf{3}})$ es la terna de versores utilizada para representar las posiciones de las esferas. Los ejes $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$ forman la terna usual de versores utilizada para describir una estructura FCC. Para describir los nodos de cada capa se utilizan los vectores primitivos $\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{1}}$ y $\mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{2}}$, que generan una red bidimensional cuadrada con parámetro de red a . El vector $\mathbf{a}_3 = a(\frac{1}{2}\hat{\mathbf{1}} + \frac{1}{2}\hat{\mathbf{2}} + \frac{\sqrt{2}}{2}\hat{\mathbf{3}})$ conecta el nodo de referencia de una capa con el nodo de referencia de la capa siguiente en el sentido positivo del eje $\hat{\mathbf{3}}$. La estructura resultante es una multicapa, donde cada capa de esferas es perpendicular a la dirección $\hat{\mathbf{3}}$. Los vectores $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ y $\mathbf{a}_3$ constituyen los vectores primitivos de una red de Bravais tridimensional de tipo FCC, en cuyos nodos se centran las esferas.

En la Figura 5.1 (A) las líneas negras punteadas delimitan la celda unitaria de la red FCC. En los paneles (B) y (C) se muestra un esquema de la celda unitaria y una imagen tridimensional de la misma, respectivamente. En el límite $N \rightarrow \infty$, la estructura tiende a un cristal fotónico tridimensional de tipo FCC.

La fracción de llenado f se define como la razón entre el volumen ocupado por uno de los materiales que componen el sistema, y el volumen total disponible. Para un arreglo de esferas distribuidas en los nodos de una estructura FCC, f se expresa en términos del parámetro de red a y del radio de las esferas r como:

$$f = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{r}{\sqrt{2}a} \right)^3. \quad (5.1)$$

El máximo valor de f se obtiene cuando $a = 2r$, en cuyo caso vale $f_{max} = \pi/(3\sqrt{2})$. Cabe notar que este valor de f es el máximo posible para todas las redes de Bravais tridimensionales, de lo que se desprende que la estructura FCC es la más compacta de todas [67].

5.1.2. Estudio de convergencia en espectros de absorbancia

Uno de los objetivos más relevantes de esta Tesis es el estudio de la respuesta de color de estructuras como la descrita en la sección anterior. En particular, se estudian sistemas densos (f grande), en los cuales la interacción entre las esferas juega un rol crucial y, por lo tanto, es necesario realizar un estudio exhaustivo de convergencia que garantice el correcto funcionamiento del programa MULTTEM2M. Cabe mencionar que, desde un

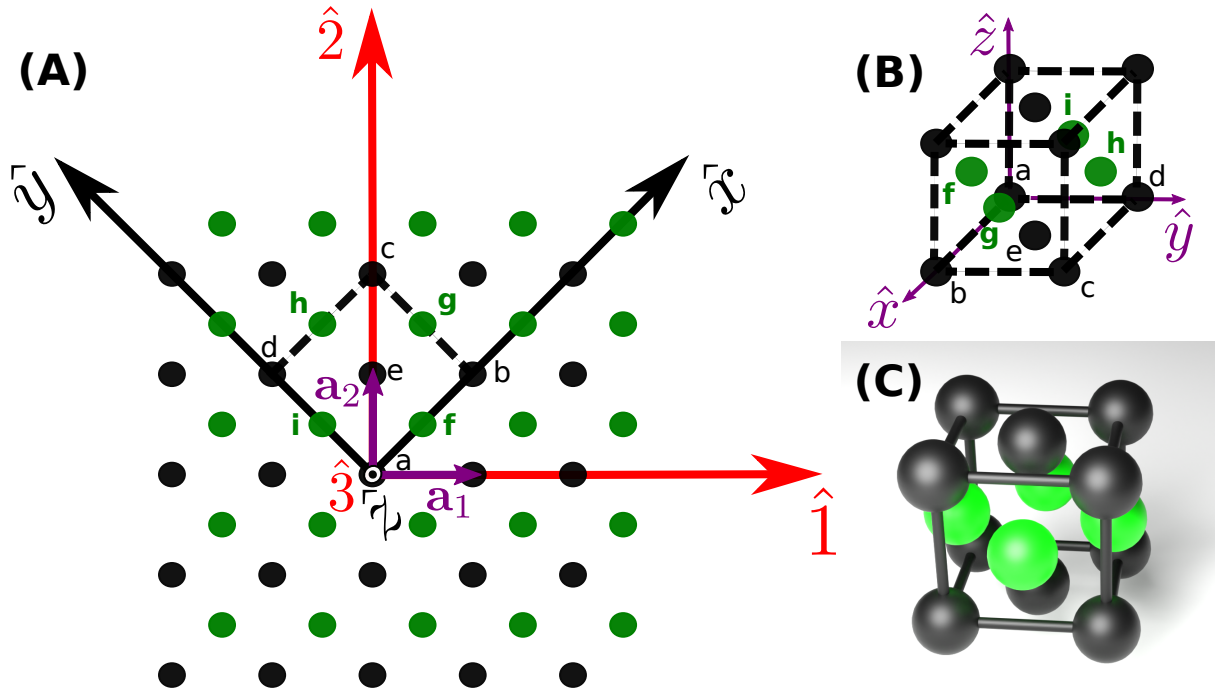


Figura 5.1: (A) Esquema de una estructura FCC construida a partir de apilamientos de redes cuadradas. Se grafican dos planos cristalográficos: los puntos negros corresponden a los nodos de un plano perpendicular a la dirección (001), mientras que los verdes corresponden al plano consecutivo a éste (el siguiente plano es idéntico al primero). (B) Celda unitaria de la estructura FCC. Las letras $a-i$ y los colores (negro y verde) identifican los correspondientes nodos indicados en el panel (A). (C) Imagen tridimensional de la celda unitaria.

punto de vista numérico, los sistemas densos son los más demandantes. Por consiguiente, es de esperar que los parámetros numéricos que garantizan la convergencia en estos casos, la aseguren también en sistemas más diluidos. En una primera etapa se estudia la convergencia en función de RMAX para $LMAX = 4$, que es el valor que se utiliza en las Refs. [51], [81] para estudiar la respuesta óptica del mismo tipo de estructuras. Luego, se comparan los espectros para $LMAX = 4$ y 5 con sus correspondientes valores de RMAX que garantizan la convergencia.

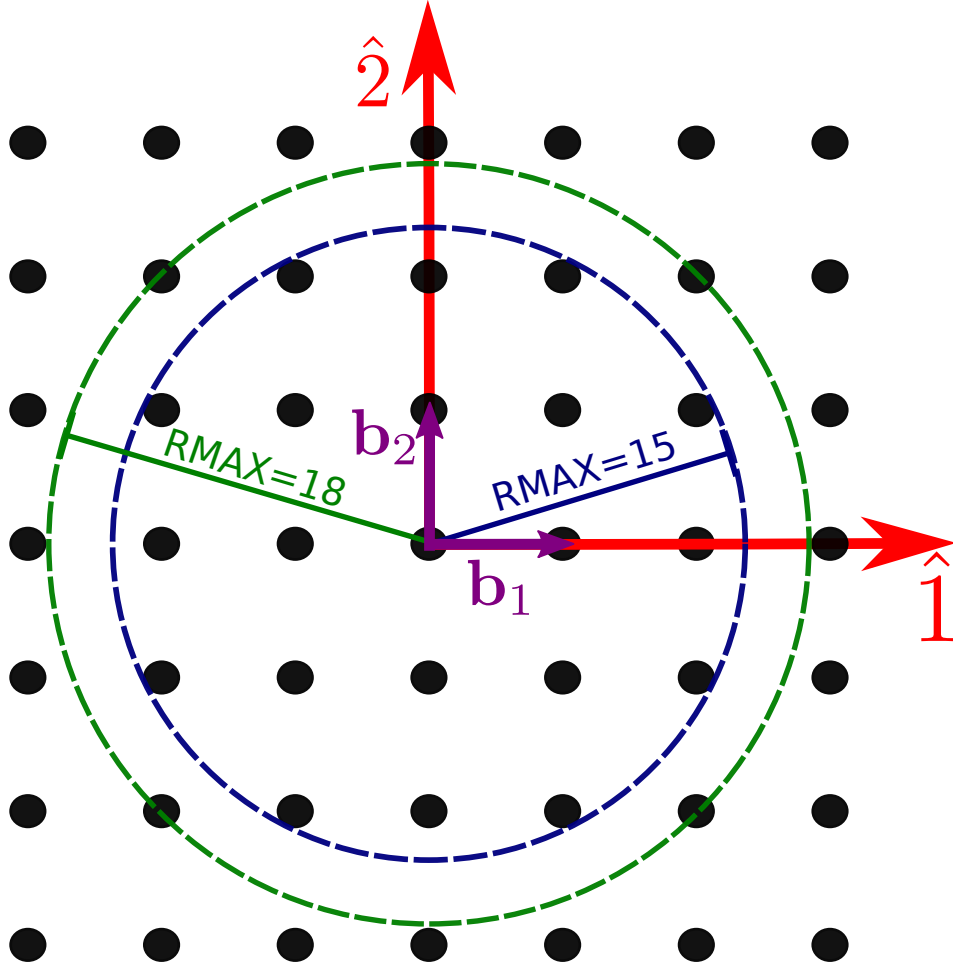


Figura 5.2: Red recíproca de una red cuadrada con vectores primitivos $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{1}}$ y $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{2}}$. Como referencia, se grafican circunferencias de radios $RMAX = 15$ y 18 (en unidades de $1/a$) centradas en el origen.

Como se mencionó en la Sección 2.2.5, el parámetro $RMAX$ está vinculado con el número de vectores recíprocos que se tienen en cuenta en el cálculo. Para ilustrar esto, en la Figura 5.2 se muestra la red recíproca correspondiente a la red cuadrada dada en la Figura 5.1 (A). Los vectores primitivos de la red recíproca son $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{1}}$ y $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{2}}$, que también definen una red cuadrada. Se puede ver que dentro de un círculo de radio

$R_{MAX}/a = 15$ (18) centrado en el origen, hay 21 (25) nodos.

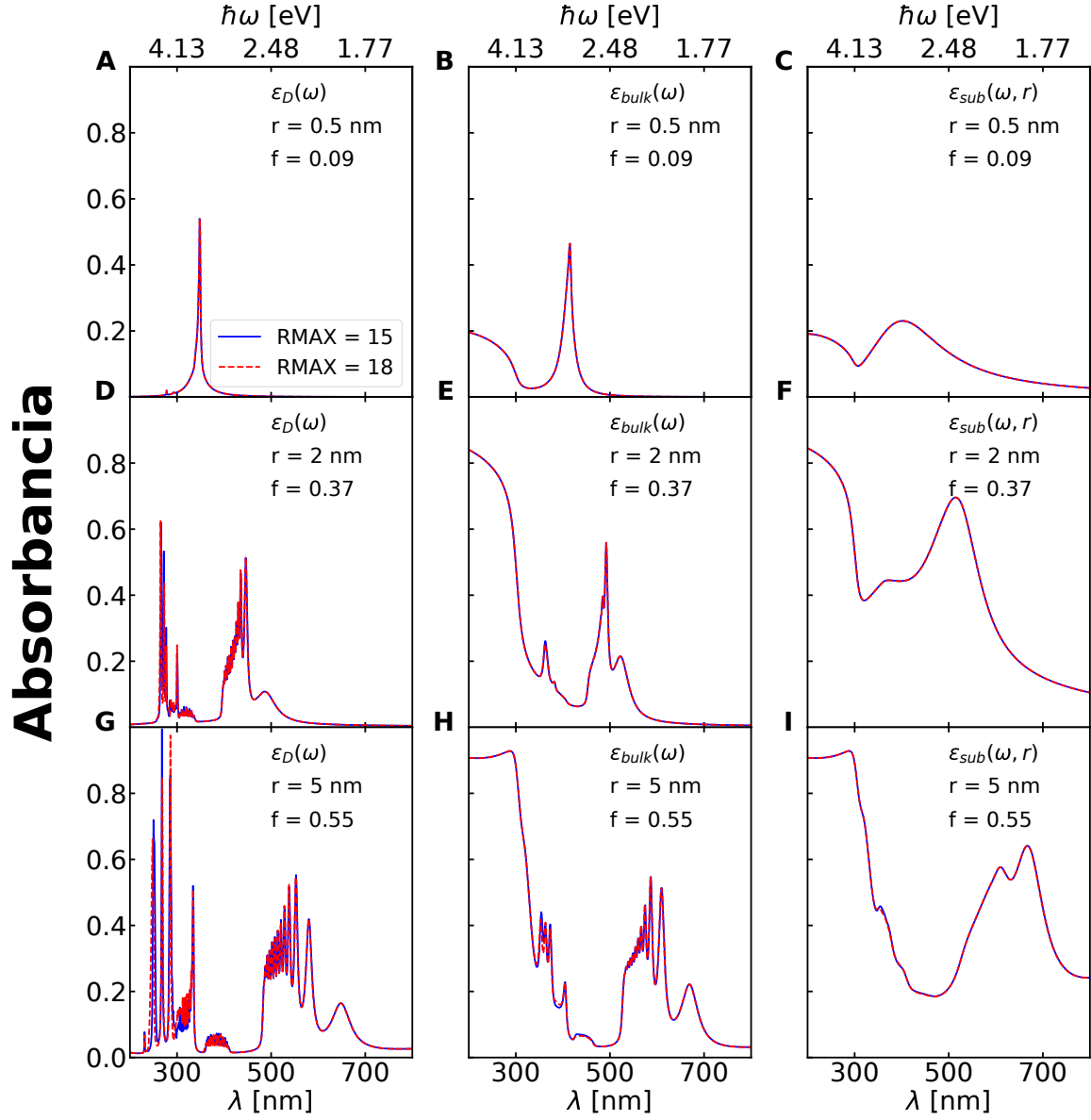


Figura 5.3: Absorbancia de una estructura FCC de 16 capas para diferentes pares de valores (r, f) , bajo incidencia normal. Se muestran resultados utilizando diferentes modelos de función dieléctrica de las esferas: $\epsilon_D(\omega)$ (A, D, G), $\epsilon_{bulk}(\omega)$ (B, E, H) y $\epsilon_{sub}(\omega, r)$ (C, F, I). Se tomó $L_{MAX} = 4$ y $R_{MAX} = 15$ (azul) y 18 (rojo).

En la Figura 5.3 se muestran los espectros de absorbancia correspondientes a una estructura de 16 capas de esferas de Ag como la descripta

en la sección anterior, bajo incidencia normal y para longitudes de onda entre 200 y 800 nm. La onda incidente está linealmente polarizada con el campo eléctrico paralelo al eje $\hat{\mathbf{1}}$. Se consideraron valores de $r = 0.5, 2$ y 5 nm, y para cada uno de ellos se tomó el mayor valor de f compatible con el límite clásico (ver Sección 6.1), es decir, $f = 0.09, 0.37$ y 0.55 , respectivamente. Se muestran las curvas calculadas utilizando tres modelos de función dieléctrica para las esferas: $\epsilon_D(\omega)$, $\epsilon_{bulk}(\omega)$ y $\epsilon_{sub}(\omega, r)$, descritos en el Capítulo 3. El medio que rodea las esferas tiene permitividad $\epsilon = 2.37$. Para todas las curvas se fijó $LMAX = 4$ y se consideró $RMAX = 15$ (azul) y 18 (rojo). Se observa un alto grado de coincidencia entre las curvas correspondientes a $RMAX = 15$ y $RMAX = 18$, independientemente del modelo de permitividad utilizado. Como era de esperar, a mayor fracción de llenado y para las longitudes de onda menores, se manifiestan pequeñas discrepancias entre los espectros calculados, que se ven más acentuadas en las curvas que utilizan $\epsilon_D(\omega)$. Sin embargo, se concluye que dentro del rango visible, $RMAX = 15$ garantiza la convergencia de los resultados para esta elección de parámetros y tomando $LMAX = 4$.

En la Figura 5.4 se muestran espectros de absorbancia bajo incidencia normal producidos por las mismas estructuras de la Figura 5.3, pero considerando $LMAX = 4$ y 5 , utilizando los valores de $RMAX$ que garantizan la convergencia en cada caso, es decir, 18 y 32 , respectivamente. En general, las curvas obtenidas considerando $LMAX = 5$ son muy similares a las calculadas con $LMAX = 4$. Se observa que para una dada función dieléctrica,

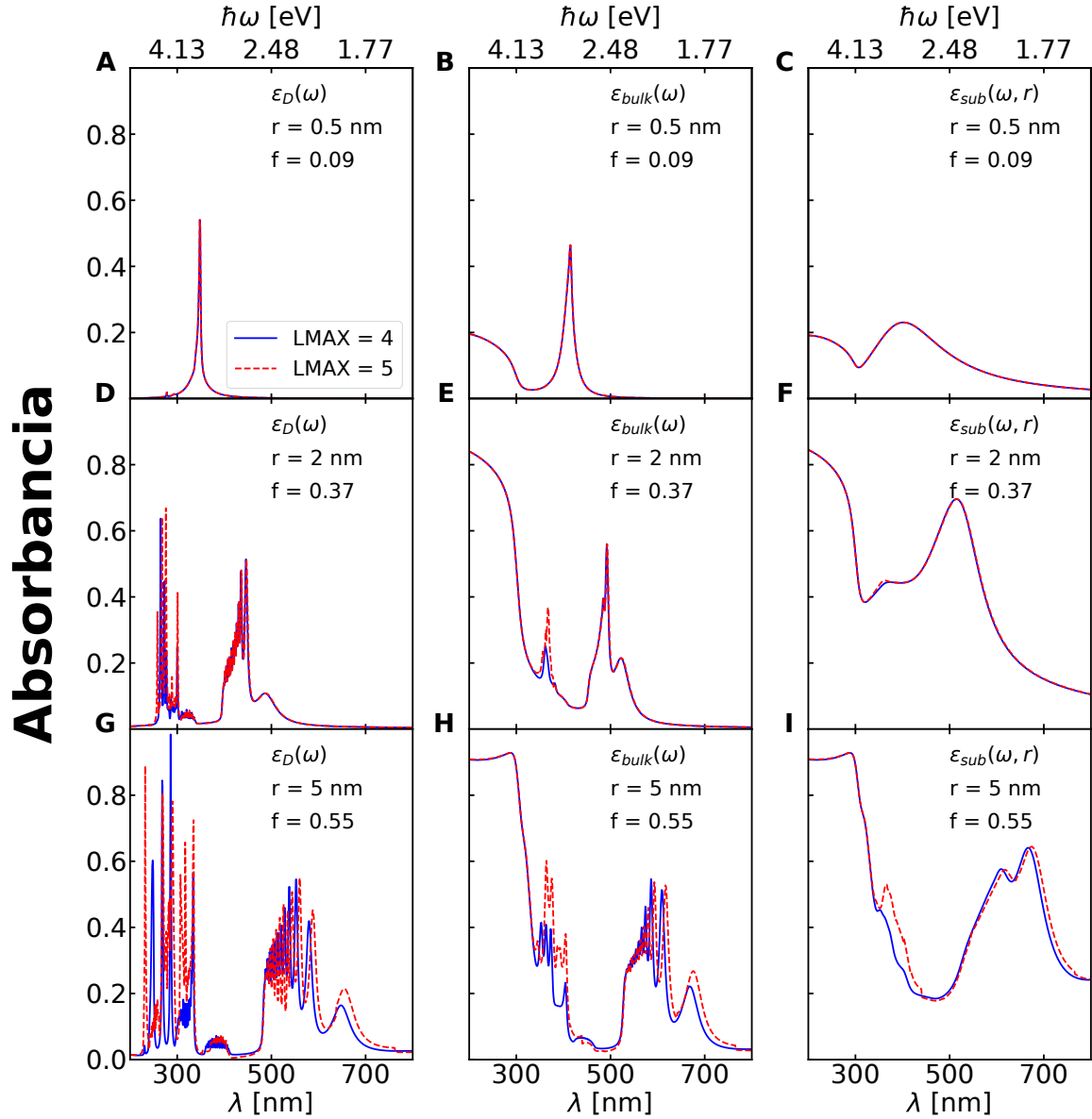


Figura 5.4: Absorbancia de una estructura FCC de 16 capas para los mismos valores de r y f considerados en la Figura 5.3, y para los mismos tres modelos de función dieléctrica de la Ag: $\epsilon_D(\omega)$ (A, D, G), $\epsilon_{bulk}(\omega)$ (B, E, H) y $\epsilon_{sub}(\omega, r)$ (C, F, I). Se consideró LMAX= 4, RMAX = 18 (curvas azules), y LMAX= 5, RMAX = 32 (curvas rojas).

los espectros de absorbancia correspondientes a fracciones de llenado bajas ($f = 0.09$) son prácticamente idénticos para ambos valores de LMAX (Fig. 5.4 (A-C)). Al considerar $\epsilon_D(\omega)$, sólo se observan algunas diferencias entre

los espectros para longitudes de onda pequeñas ($\lambda \lesssim 400$ nm) y fracciones de llenado grandes (ver Fig. 5.4 (D, G)). Para las fracciones de llenado más grandes también se observan ligeras diferencias al considerar $\epsilon_{bulk}(\omega)$ o $\epsilon_{sub}(\omega, r)$ en el extremo de bajas longitudes de onda del espectro visible y el UV cercano ($350 \text{ nm} \lesssim \lambda \lesssim 450 \text{ nm}$) (Fig. 5.4 (E, H, I)).

Es importante mencionar que para estos sistemas, no se consideraron valores de $L_{MAX} > 5$ ya que hay rangos de longitudes de onda en los cuales el método no logra converger correctamente, es decir, se alcanzan transmitancias y reflectancias mayores a 1 e independientes del valor de R_{MAX} (no se muestra).

Finalmente, es importante mencionar que los tiempos de cálculo del método son moderados. Los cálculos se realizaron en una notebook con CPU Intel Core i3-6100U a 2,30 GHz, 4 núcleos y 8 hilos, 12 GB de RAM y sistema operativo Linux. Si se consideran, por ejemplo, los espectros dados en los paneles (I) de las Figuras 5.3 y 5.4 se obtienen diferentes tiempos de cálculo en función de los valores de L_{MAX} y R_{MAX} . Al considerar 601 longitudes de onda entre 200 nm y 800 nm, se requieren 10 y 16 segundos para $L_{MAX} = 4$, con $R_{MAX} = 15$ y 18, respectivamente, mientras que para $L_{MAX} = 5$ con $R_{MAX} = 32$, aproximadamente 540 segundos. Dado que los cálculos para cada longitud de onda son independientes entre sí, el código es fácilmente paralelizable.

Teniendo en cuenta que el objetivo central de esta Tesis es el modelado del color producido por estructuras tridimensionales formadas por esferas

metálicas, y el estudio de la influencia del modelo de función dieléctrica en dicho cálculo, en el Capítulo 6 se mostrarán resultados correspondientes únicamente al espectro visible. De acuerdo a los resultados mostrados en esta sección, en dichos cálculos se tomará $L_{MAX} = 4$ y $R_{MAX} = 15$.

5.2. Sistemas diluidos de esferas

Los sistemas diluidos son aquellos que corresponden a bajas fracciones de llenado y por lo tanto, la interacción entre las partículas es pequeña. En esta sección se compara la absorbancia de sistemas diluidos obtenida con el MULTTEM2M, con la calculada mediante el método de Mie.

Tal como se mencionó en la Sección 3.3, muchos trabajos experimentales reportan espectros de extinción en sistemas compuestos por nanopartículas esféricas metálicas inmersas en un medio dieléctrico homogéneo [82, 83, 87]. Para reproducir teóricamente las medidas experimentales en sistemas diluidos, en los cuales se desprecia la interacción entre las NPs, se utiliza el modelo de Mie, que es una solución exacta de las ecuaciones de Maxwell para la dispersión de la luz por una única esfera. Si las NPs son pequeñas, es decir, si el tamaño de las esferas es mucho menor que la longitud de onda en el medio circundante, los términos multipolares de los desarrollos en serie resultan despreciables, y el término dipolar es el único con valor significativo [50]. Bajo estas condiciones, las secciones eficaces de dispersión (C_{sca}) y de absorción (C_{abs}) de la esfera única son las dadas en las Ecs. (3.17, 3.18). En sistemas diluidos formados por partículas pequeñas, la

absorbancia A medida en experimentos de espectroscopía en el rango visible se puede calcular como [83]:

$$A = \frac{N_{\text{NP}} C_{\text{abs}}}{\ln(10)}, \quad (5.2)$$

donde N_{NP} es el número de NPs por unidad de área. De la Ec. (5.2) se desprende que en sistemas diluidos formados por esferas de igual radio, A y C_{abs} son proporcionales.

En el contexto del KKR, la condición de esfera única o de medio diluido se simula tomando un parámetro de red mucho mayor al radio de las esferas, es decir, una fracción de llenado f muy pequeña (esferas muy alejadas entre sí). En la Figura 5.5 (A) se muestran los espectros de absorbancia de una estructura compuesta por una única capa de esferas de Ag de 5 nm de radio, sumergidas en un medio dieléctrico de permitividad $\epsilon = 2.37$. Las esferas están ubicadas en los nodos de una red de Bravais bidimensional cuadrada, con parámetro de red $a = 50$ nm. La capa es iluminada normalmente por una onda plana con polarización lineal paralela a uno de los ejes principales de la red cuadrada. Para poder comparar los resultados del código MULTEM2M con los obtenidos con el método de Mie, los modelos de función dieléctrica considerados fueron incorporados en ambos métodos, y con los mismos valores de los parámetros extraídos de la Tabla 3.2. En la Figura 5.5 se muestran espectros de absorbancia correspondientes a tres modelos de función dieléctrica para las esferas de Ag: $\epsilon_D(\omega)$, $\epsilon_{\text{bulk}}(\omega)$ y $\epsilon_{\text{sub}}(\omega, r)$. Para facilitar la comparación, las curvas se muestran normalizadas respecto a su máximo. Los espectros obtenidos con MULTEM2M se

muestran en trazos continuos de colores, mientras que los correspondientes al método de Mie se presentan en trazos negros. Como se observa en la

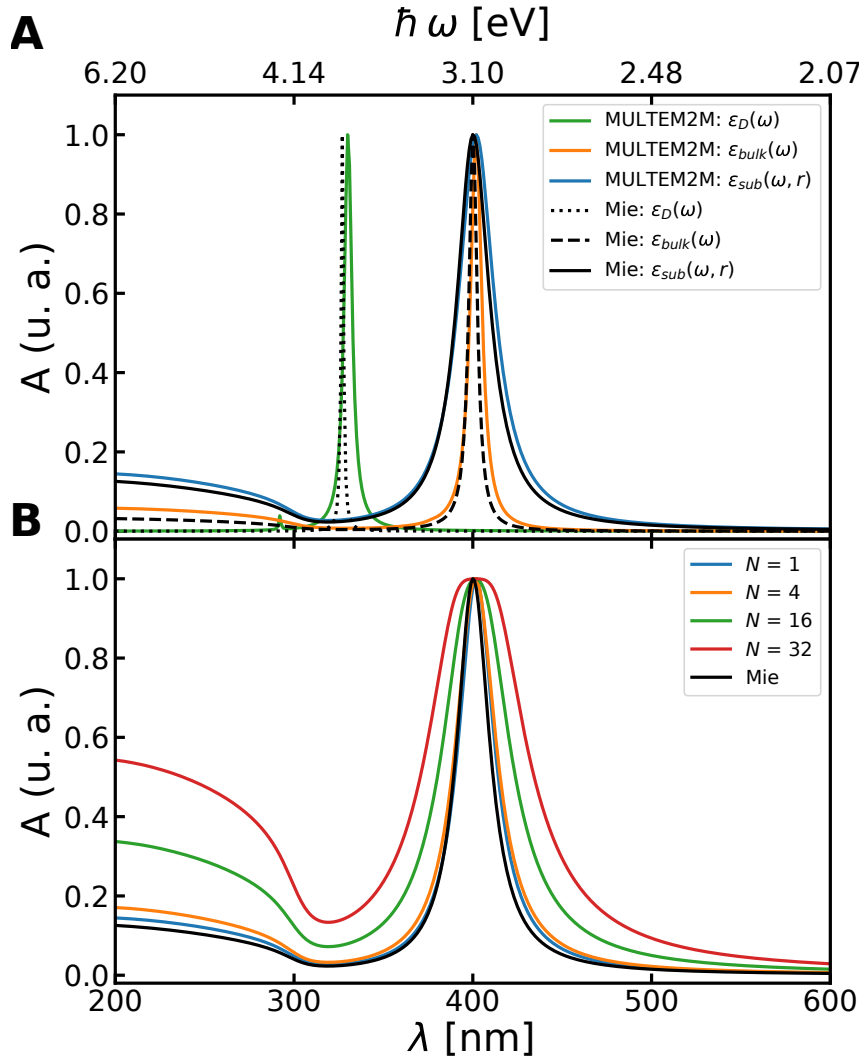


Figura 5.5: Espectros de absorbancia normalizados para diferentes estructuras compuestas por esferas de Ag con $r = 5$ nm, sumergidas en un medio con $\epsilon = 2.37$ e iluminadas bajo incidencia normal. Se utiliza la implementación MULTEM2M y el método de Mie. (A) La estructura está formada por una capa de esferas distribuidas en una red cuadrada con $a = 50$ nm, y se utilizan tres modelos de función dieléctrica para las esferas de Ag. (B) La estructura es un apilamiento de N capas de esferas idénticas e iguales a la capa considerada en el panel (A). El desplazamiento entre capas vecinas es de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{2}}{2})a$. Se utiliza $\epsilon_{sub}(\omega, r)$ como función dieléctrica de la Ag.

Figura 5.5 (A), todos los espectros presentan formas similares: un máximo principal bien marcado cuya posición satisface la condición de Fröhlich (Ec. (3.15)). Se observa que el pico en las curvas correspondientes a $\epsilon_D(\omega)$ se ubica en $\lambda \approx 325$ nm, que es considerablemente menor a la longitud de onda correspondiente al pico en los otros modelos ($\lambda \approx 400$ nm). Esta diferencia en la posición de los máximos era de esperar teniendo en cuenta las funciones dieléctricas correspondientes a los distintos modelos. Como el medio circundante tiene permitividad $\epsilon = 2.37$, la condición de Fröhlich se satisface cuando la parte real de la función dieléctrica de la Ag es -4.74. En la Figura 3.2, se observa que la condición de Fröhlich para el modelo de Drude se verifica a una longitud de onda menor que para los otros dos modelos estudiados.

Para todas las funciones dieléctricas consideradas, se observa que los espectros obtenidos por los métodos KKR y Mie son muy similares entre sí, con pequeñas diferencias en la zona de longitudes de onda más bajas, que es la zona en la que las interacciones entre partículas son más significativas [51]. Es importante mencionar que también se calcularon las correspondientes curvas de absorbancia utilizando el método MG, y resultaron ser prácticamente idénticas a las obtenidas con el método KKR, por lo cual no se muestran en la figura.

Una forma de estudiar cuánto influye la interacción entre partículas en la respuesta óptica, consiste en analizar la evolución de los espectros a medida que se agregan capas de esferas al sistema, manteniendo la condición

de sistema diluido. En la Figura 5.5 (B) se muestran espectros de absorbanza normalizados calculados con MULTTEM2M, para diferentes sistemas de esferas variando el número de capas N , y bajo incidencia normal. Todas las capas son idénticas a la considerada en la Figura 5.5 (A) y la estructura formada por este apilamiento es la misma que la descrita en la Sección 5.1.1. En la Figura 5.5 (B) también se incluye el espectro correspondiente a una única capa de esferas, calculado con el método de Mie. Se puede observar que al aumentar el número de capas, la posición del máximo se mantiene, y el pico se va ensanchando. Además, el valor relativo de la absorbanza aumenta con N en la zona de longitudes de onda bajas (altas frecuencias).

En resumen, se mostró que para una capa de esferas en la que el radio es mucho menor que el parámetro de red (sistema diluido), el método KKR reproduce muy bien las características principales de las curvas calculadas usando la teoría de Mie, para todos los modelos de función dieléctrica considerados. Las principales diferencias entre ambos métodos se manifiestan en la zona de longitudes de onda del UV y menores, que son las más afectadas por la interacción entre partículas, tal como se aprecia al aumentar el número de capas de esferas.

5.3. Comparación con resultados publicados

Una manera de validar el correcto funcionamiento de los códigos desarrollados es a través de comparaciones con resultados publicados en la

literatura. En esta sección se comparan espectros calculados utilizando el MULTEM2M, con resultados publicados en artículos de diferentes autores, y para distintas configuraciones.

5.3.1. Películas delgadas compuestas por nanopartículas

En la Figura 5.6 se comparan los resultados dados por el MULTEM2M con los de la Figura 4 de la Ref. [60], que corresponden a curvas de absorbanza de una estructura compuesta por N capas de esferas idénticas de Ag, inmersas en dióxido de titanio (TiO_2), iluminada perpendicularmente por una onda electromagnética plana. Las esferas de cada capa se ubican en los nodos de una red cuadrada bidimensional y el arreglo tiene geometría cúbica simple (SC). En la Ref. [60], el espesor total de la estructura (d) se calcula como la distancia entre los planos formados por los centros de la primera y de la última capa de esferas. La respuesta óptica de la estructura depende fuertemente del factor de llenado, por lo cual se analiza la dependencia de la absorbanza con f , N y d .

Teniendo en cuenta que en el artículo [60] se empleó el modelo de Drude $\epsilon_D(\omega)$ para describir la función dieléctrica de la Ag, también se adoptó el mismo modelo para obtener los resultados con el MULTEM2M, utilizando los mismos parámetros: $\epsilon_\infty = 1$, $\omega_p = 12.914 \frac{\text{rad}}{f_s}$ y $\gamma_D = 0.045578 \frac{\text{rad}}{f_s}$. Para el cálculo se consideró $\text{LMAX} = 7$ y $\text{RMAX} = 21$ que son los valores que ajustan mejor a los resultados publicados. Para el barrido se tomaron 401 valores de frecuencia equiespaciados, entre $\hbar\omega = 1$ y 3 eV. Se observa que

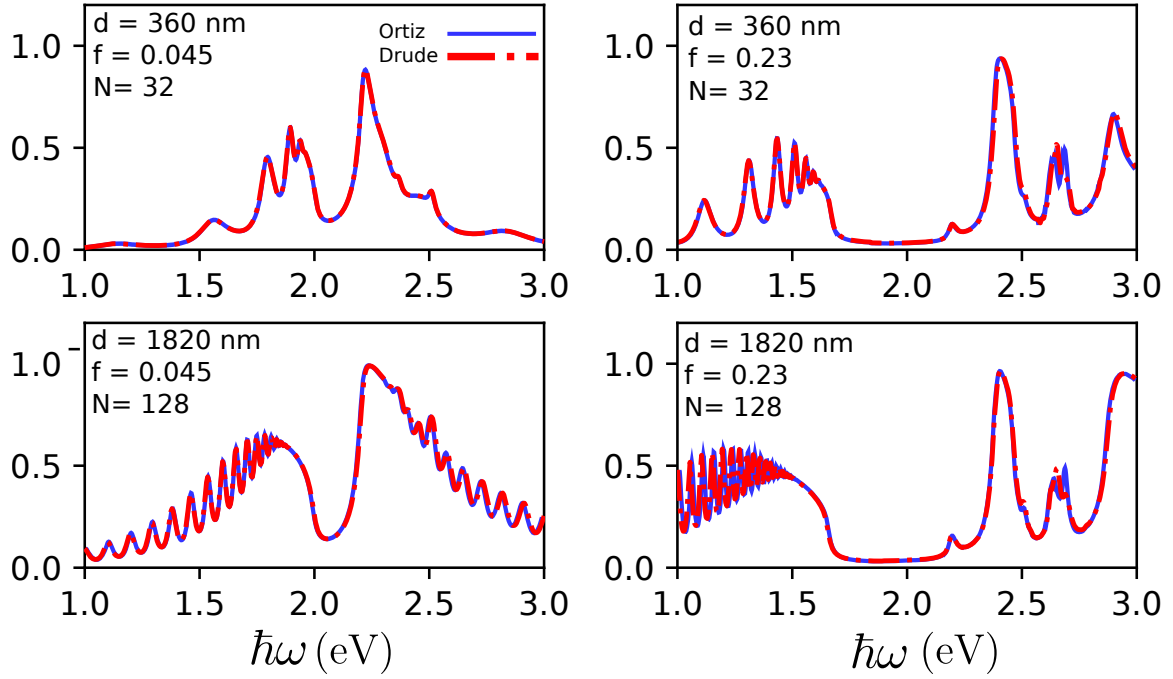


Figura 5.6: Espectros de absorbancia bajo incidencia normal correspondientes a estructuras formadas por esferas de Ag inmersas en TiO_2 , para distintos valores de d , f y N . Las curvas continuas (azules) corresponden a las publicadas en la Figura 4 de la Ref. [60] y las punteadas (rojas) a las calculadas con el código MULTTEM2M.

los espectros calculados usando el MULTTEM2M (curvas rojas punteadas) y los publicados (curvas azules) son prácticamente idénticos entre sí.

5.3.2. Nanocompuestos de NPs de Ag

En esta sección se comparan los resultados de la Ref. [51] con los obtenidos utilizando los métodos desarrollados. La estructura estudiada en este caso está compuesta por N capas de esferas idénticas de Ag sumergidas en gelatina ($\epsilon = 2.37$). Las esferas, de radio $r = 5$ nm, se distribuyen en los nodos de una red FCC como la descrita en la Sección 5.1.1. Una onda

plana linealmente polarizada incide normalmente sobre la estructura, y se estudian los espectros ópticos obtenidos.

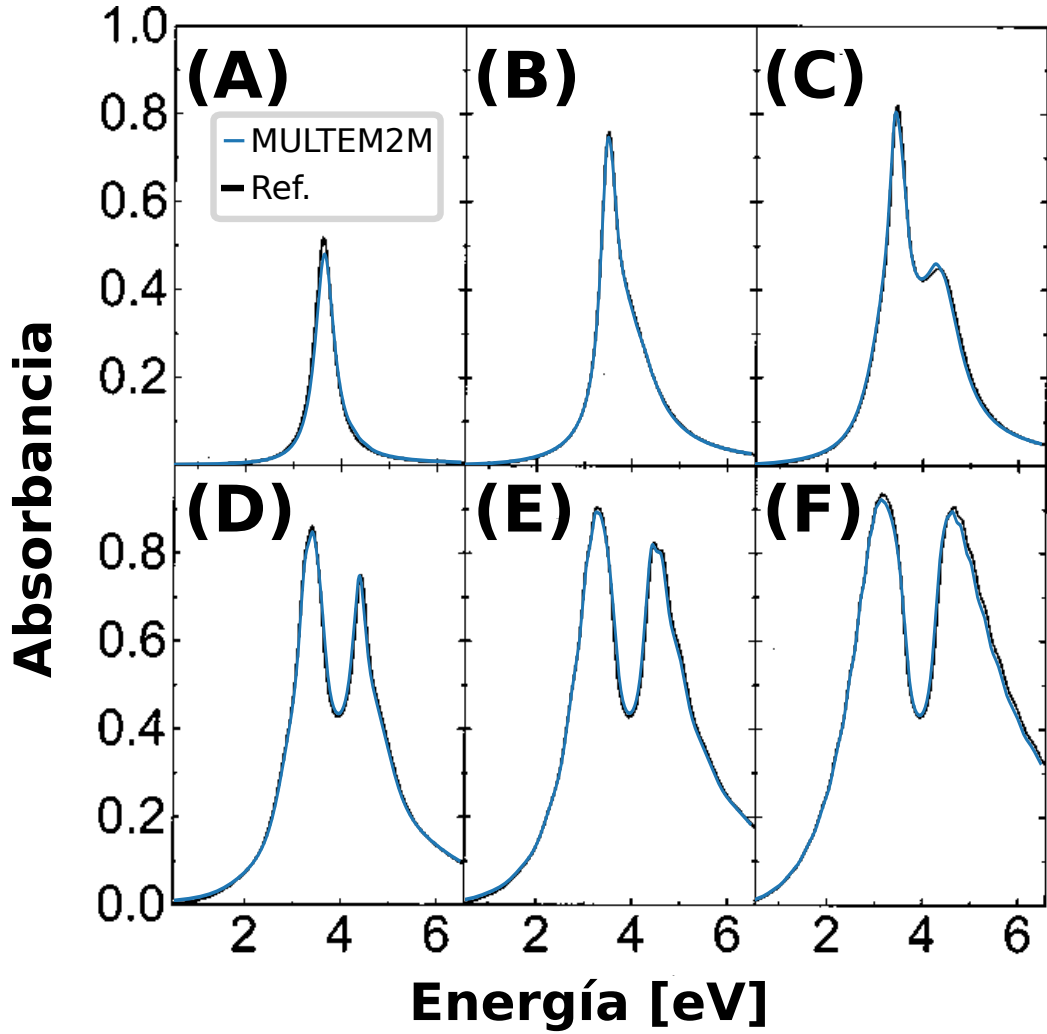


Figura 5.7: Absorbancia de una estructura compuesta por N capas de esferas de Ag de radio $r = 5$ nm distribuidas en los nodos de una red FCC con $f = 0.1$, inmersas en gelatina ($\epsilon = 2.37$). El sistema es iluminado normalmente por una onda plana linealmente polarizada con polarización TE. (A) $N = 1$; (B) $N = 4$; (C) $N = 8$; (D) $N = 16$; (E) $N = 32$; (F) $N = 64$. Las líneas azules corresponden al MULTEM2M, mientras que las líneas negras son las publicadas en la Figura 7 de la Ref. [51].

En la Figura 5.7 se muestra la absorbancia de la estructura considerando

$f = 0.1$ y diferentes valores de N , correspondientes a la Figura 7 de la Ref. [51]. Se utilizó $\epsilon_D(\omega)$ como función dieléctrica de las esferas, ya que fue el modelo empleado en el artículo, con los parámetros: $\hbar\omega_p = 9.2$ eV, $\epsilon_\infty = 1$ y $\hbar\gamma = 0.2$ eV. Se utiliza $LMAX = 4$ y $RMAX = 9$. El acuerdo entre las curvas del artículo y las calculadas con el método MULTEM2M es muy bueno en todo el rango de energías investigado, que incluye el espectro visible (entre 1.61 eV y 3.26 eV).

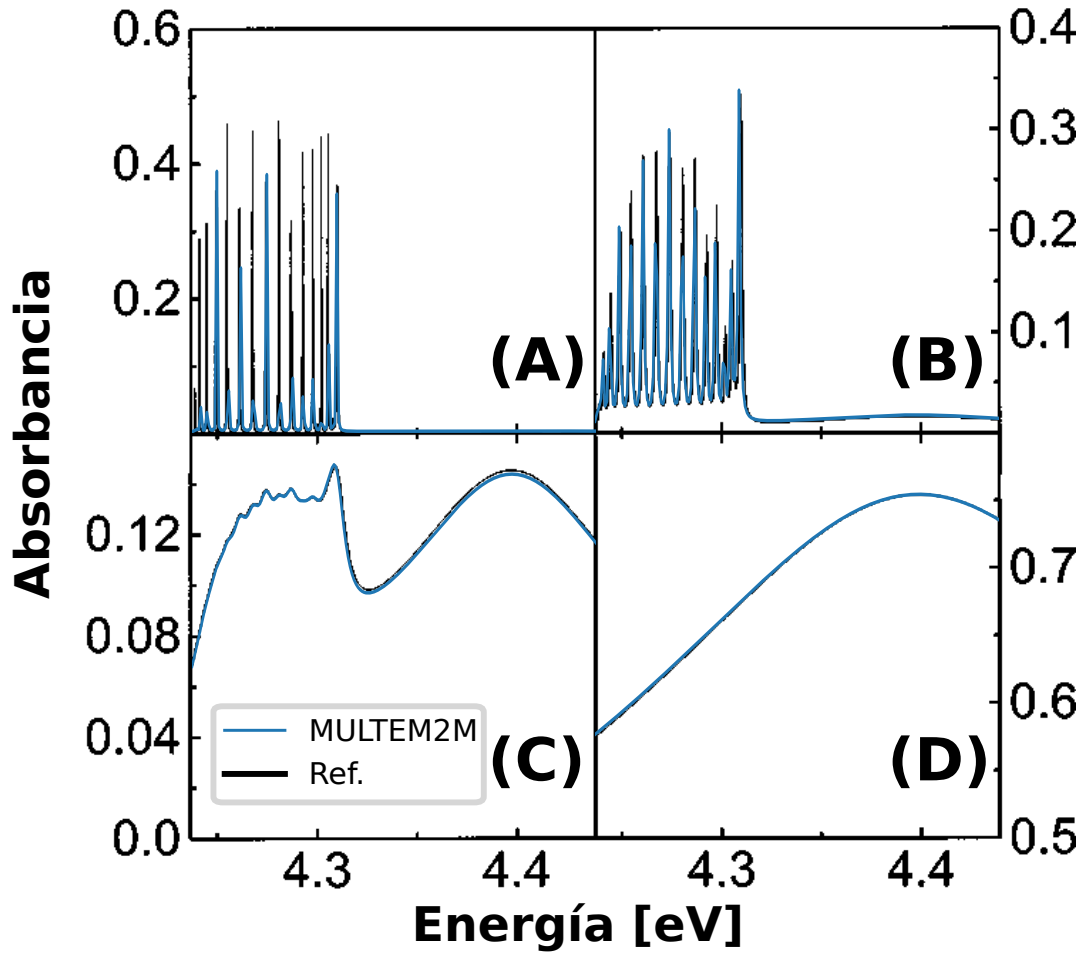


Figura 5.8: Absorbancia de la estructura considerada en la Figura 5.7 (D) ($N = 16$), para diferentes valores de $\hbar\gamma$. (A) 10^{-4} eV; (B) 10^{-3} eV; (C) 10^{-2} eV; (D) 0.2 eV.

Las curvas de absorbanza que se muestran en la Figura 5.8 corresponden a la estructura considerada en la Figura 5.7 (D) pero para distintos valores de $\hbar\gamma$. Estos resultados corresponden a la Figura 5 de la Ref. [51]. Notemos que el rango de energías considerado en este caso corresponde a una región muy pequeña de la Figura 5.7 y a longitudes de onda entre 270 y 310 nm aproximadamente. Nuevamente, hay buen acuerdo entre las curvas publicadas y las calculadas, aunque se pueden apreciar algunas discrepancias en las zonas más oscilantes, que se manifiestan para el valor extremadamente bajo de $\hbar\gamma$ (Fig. 5.8 (A)). Teniendo en cuenta que en este rango del espectro la absorbanza es muy sensible a los parámetros del modelo de función dieléctrica, las discrepancias mencionadas podrían deberse a pequeñas diferencias de redondeo en los valores utilizados para el cálculo.

La Figura 5.9 muestra cómo se modifican los espectros de absorbanza al aumentar f a 0.3, manteniendo $N = 16$ y $\hbar\gamma = 0.2$ eV (correspondiente a la Figura 9 de la Ref. [51]). También se muestra el mismo espectro pero calculado con el método MG descrito en la Sección 2.3. Como puede observarse, el acuerdo entre los resultados publicados (curvas negras) y los obtenidos con el MULTTEM2M, tanto al utilizar el método KKR (curva azul) como con el método MG (curva naranja) es excelente. Por otra parte, se observa que, en líneas generales, el método MG (curvas rayadas) reproduce bien los resultados del método KKR (curvas sólidas). Sin embargo, hay diferencias significativas entre 3 y 5 eV, lo cual indicaría que el método MG no es confiable en este rango.

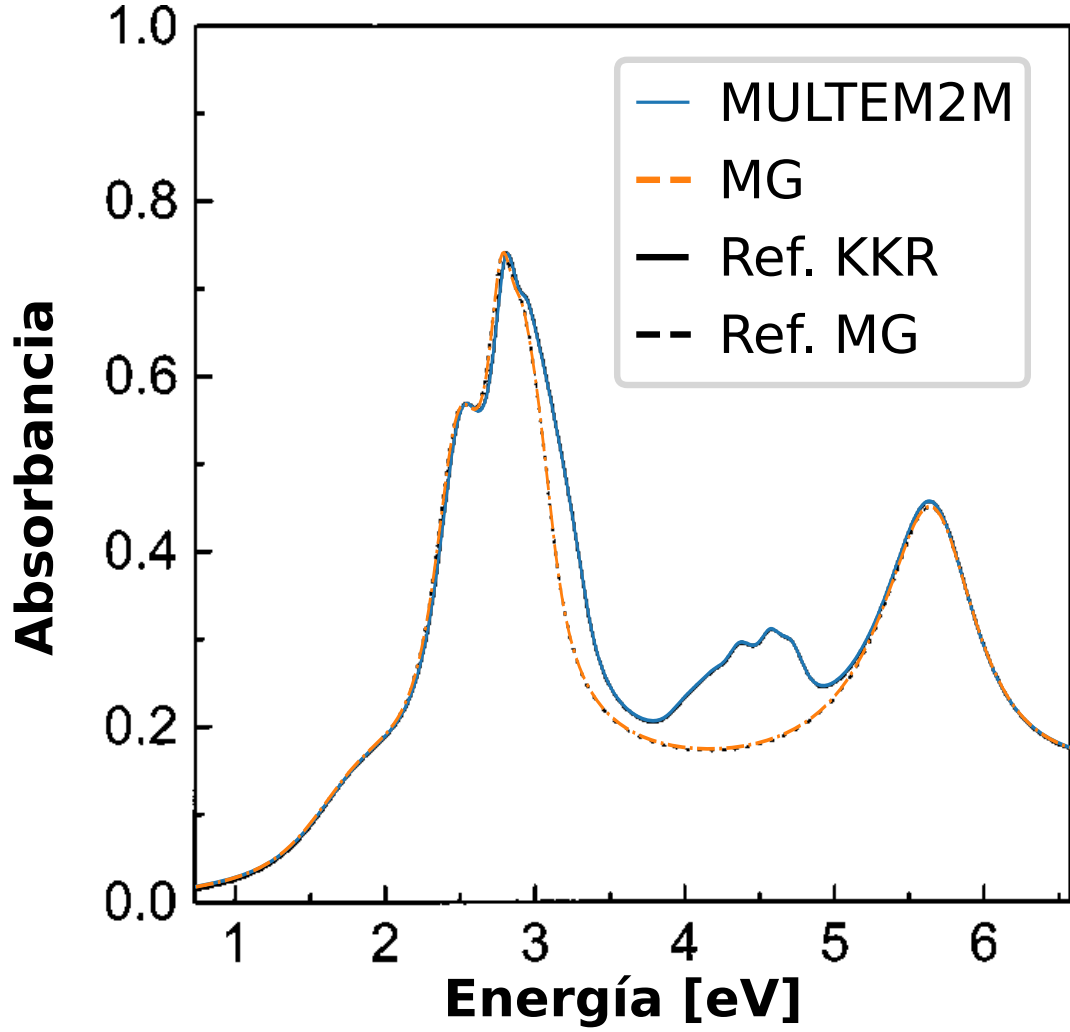


Figura 5.9: Absorbancia de la estructura considerada en la Figura 5.7 (D) ($N = 16$) para $f = 0.3$. La línea azul sólida corresponde al cálculo con MULTEM2M, y la línea rayada naranja corresponde al método MG. Las curvas negras corresponden a la Fig. 9 de la Ref. [51].

La Ref. [81] es una continuación de los estudios realizados por los autores en la Ref. [51], y en ella se tiene en cuenta la dependencia de la función dieléctrica con el tamaño de las esferas. En la Figura 5.10 se comparan los espectros de absorbancia con los publicados en la Figura 3 de la Ref. [81]. Por un lado, se utiliza la función dieléctrica $\epsilon_D(\omega)$ (con los mismos parámetros utilizados para la Figura 5.9) y por el otro, $\epsilon_{exp}(\omega, r)$ (Ec. (3.9)) que

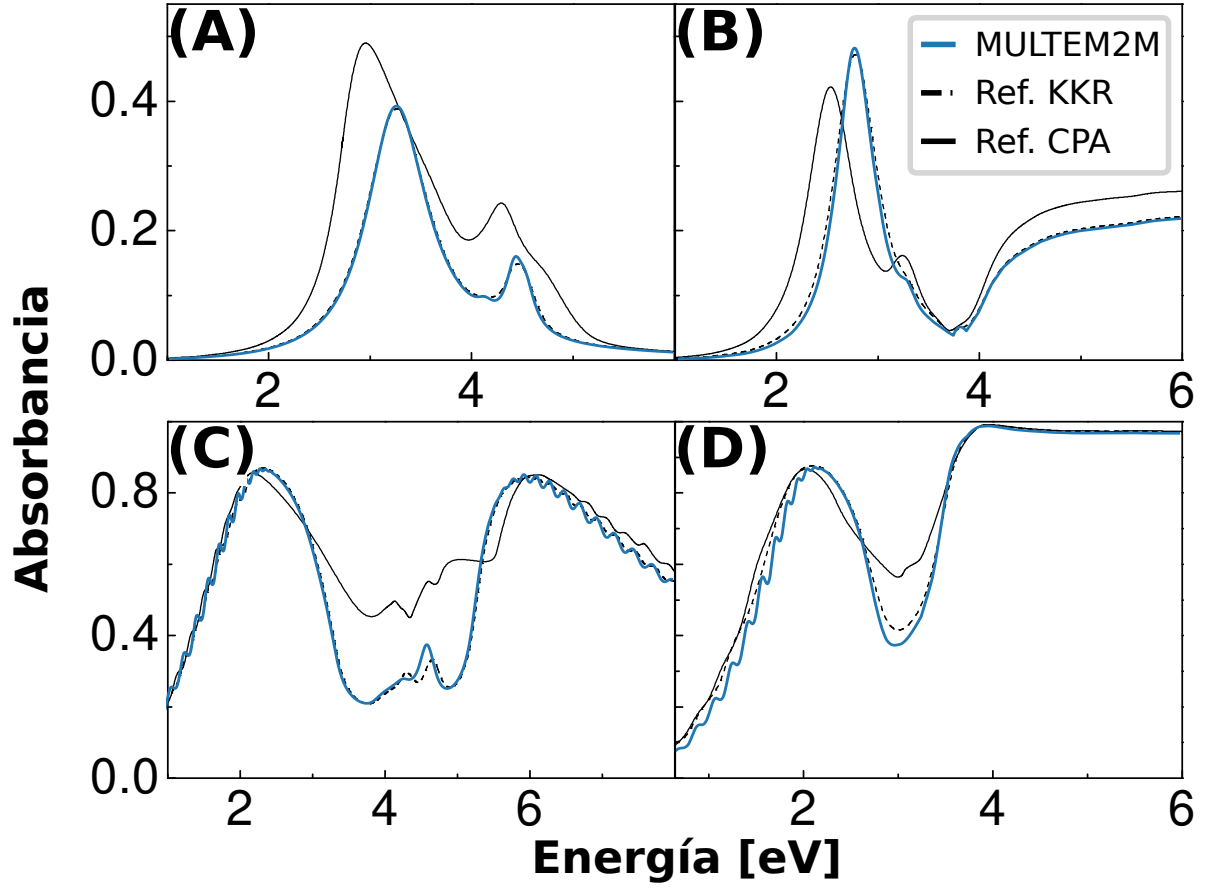


Figura 5.10: Absorbancia de estructuras de esferas de Ag sumergidas en gelatina bajo incidencia normal: (A) $N = 1$ y $\epsilon_D(\omega)$; (B) $N = 1$ y $\epsilon_{exp}(\omega, r)$; (C) $N = 129$ y $\epsilon_D(\omega)$; (D) $N = 129$ y $\epsilon_{exp}(\omega, r)$. Las curvas azules fueron calculadas con la implementación MULTEM2M mientras que las curvas negras rayadas corresponden a las publicadas en la Figura 3 de la Ref. [81]. Las curvas negras sólidas corresponden al formalismo CPA para modelar desorden en la estructura, y no han sido consideradas en esta Tesis.

tiene en cuenta correcciones por tamaño. Para $\epsilon_{exp}(\omega, r)$ se consideran los parámetros utilizados en la Ref. [81], que son los mismos que los utilizados en $\epsilon_D(\omega)$, a los que se agrega $v_f = 1.4 \times 10^6 \frac{m}{s}$ y $C = 1$. En la Figura también se muestran espectros calculados con el formalismo CPA (curvas negras sólidas) que es utilizado para considerar cierto grado de desorden

en los arreglos de esferas, y no es considerado en esta Tesis. Los espectros se calcularon con la implementación MULTTEM2M y la estructura es la misma que la descrita en la Figura 5.7, con $N = 1$ y 129 , $r = 5$ nm y $f = 0.3$. Se consideró $LMAX = 4$ y $RMAX = 15$. Como se observa en la figura, los espectros calculados coinciden con los de la Ref. [81]. Al considerar la función dieléctrica $\epsilon_D(\omega)$, sólo se observan pequeñas discrepancias en la zona de $\hbar\omega \approx 4.6$ eV correspondiente a $N = 129$ (panel (C)). Las curvas asociadas a $\epsilon_{exp}(\omega, r)$ coinciden satisfactoriamente para $N = 1$, aunque aparecen pequeñas diferencias para $N = 129$ en $\hbar\omega \approx 3$ eV y para valores de $\hbar\omega < 2$ eV (paneles (B) y (D)).

Para concluir, a partir del estudio de convergencia y de las comparaciones realizadas, tanto con casos límite como con los resultados publicados, se puede asegurar el correcto funcionamiento del MULTTEM2M dentro de los rangos de los parámetros de interés para esta Tesis.

Capítulo 6

Propiedades ópticas de nanoestructuras metálicas

En este capítulo se investiga el color reflejado y transmitido por estructuras formadas por arreglos periódicos de nanopartículas de Au y/o Ag con el propósito de investigar materiales compuestos por esferas metálicas para producir color sintonizable. Se usó el MULTTEM2M, descrito en los Capítulos 2 y 4, para calcular la respuesta óptica de las estructuras investigadas. En primer lugar, se analizan los cambios que produce la utilización de los diferentes modelos de función dieléctrica de las NPs en los espectros de reflectancia y transmitancia, y por consiguiente, en el color obtenido. Luego, se investigan los cambios producidos en el color observado al variar los parámetros propios de la estructura, como el tamaño de las partículas, la fracción de llenado y la permitividad del medio que las rodea. Se consideran tanto estructuras formadas exclusivamente por NPs de oro o de plata, como estructuras híbridas que comprenden NPs de ambos metales.

6.1. Espectros ópticos generados por compuestos de NPs metálicas

En esta sección se investiga la respuesta óptica de arreglos tridimensionales FCC compuestos por N capas de esferas metálicas de radio r sumergidas en una matriz de gelatina ($\epsilon = 2.37$), al ser iluminados por una onda plana linealmente polarizada con incidencia normal. Las capas se apilan en la dirección (001), tal como se detalló en la Sección 5.1.1. Se presta especial atención a la influencia del modelo de función dieléctrica considerado.

La Figura 6.1 muestra la transmitancia (T), reflectancia (R) y absorban-
cia (A) calculadas, en función de la longitud de onda (y de la frecuencia,
eje superior) para arreglos de 16 capas de NPs de Ag. Se consideraron tres
estructuras: $r = 0.5$ nm y $f = 0.09$ (A-C); $r = 2$ nm y $f = 0.3$ (D-F);
 $r = 5$ nm y $f = 0.3$ (G-I). Es sabido que si la distancia entre los bor-
des de dos esferas que forman un dímero es menor a 1 nm, las ecuaciones
macroscópicas de Maxwell no son apropiadas para resolver el problema
electromagnético y es necesario incluir efectos cuánticos en el formalis-
mo [95–97]. Por este motivo, en todos los ejemplos presentados en esta
Tesis se utilizan pares de valores (r, f) compatibles con dicho límite. Co-
mo se explicó en el Capítulo 4, para obtener el color producido por estas
estructuras, se introducen los espectros reflejados y transmitidos en la
Ec. (4.3) y se calculan los colores asociados por medio de las coordenadas

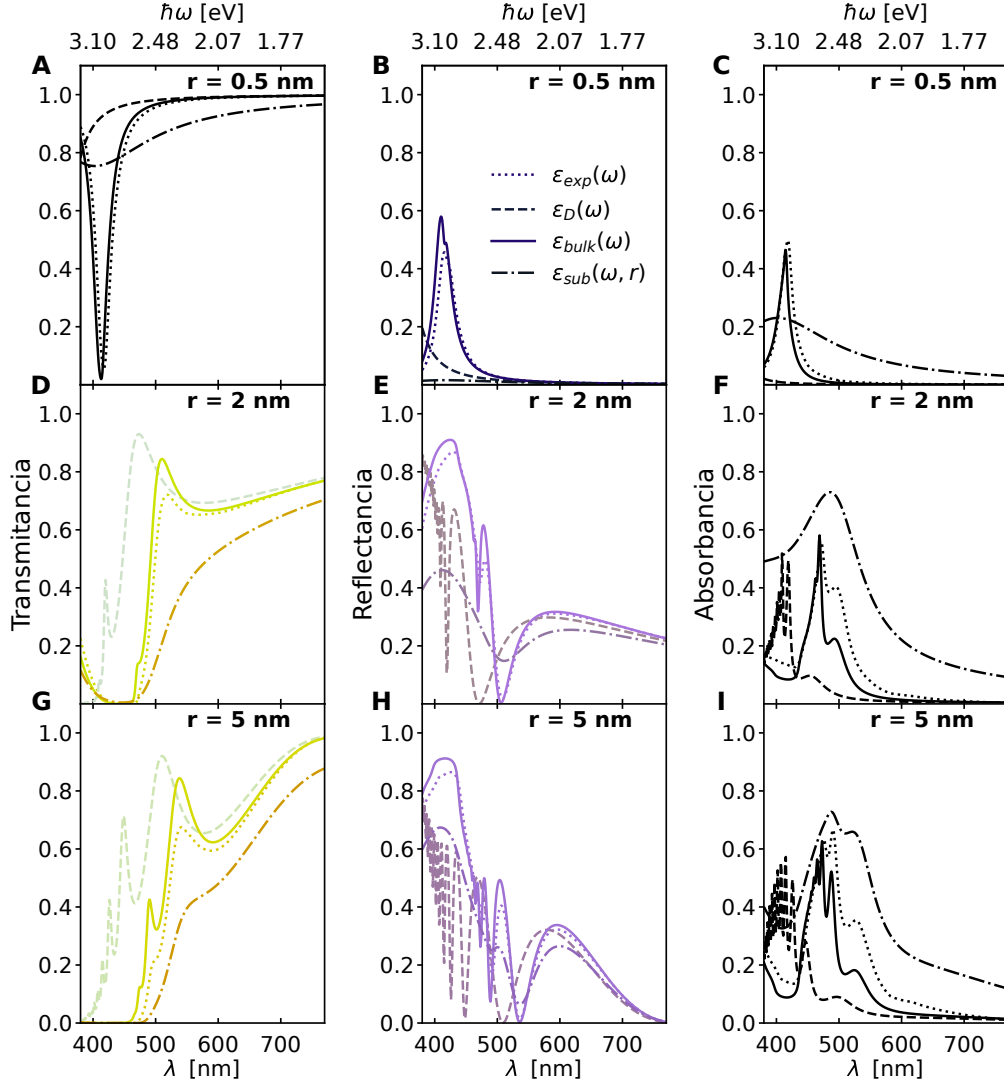


Figura 6.1: Transmitancia (A, D, G), reflectancia (B, E, H) y absorbancia (C, F, I) de un apilamiento compuesto por 16 capas de esferas de Ag de $r = 0.5, 2$ y 5 nm inmersas en gelatina ($\epsilon = 2.37$), bajo incidencia normal. Para $r = 0.5$ nm se considera $f = 0.09$ y para $r = 2$ y 5 nm se considera $f = 0.3$. Las diferentes curvas de cada panel fueron obtenidas usando diferentes modelos de función dieléctrica, y su color es el calculado utilizando la Ec. (4.3), salvo en el panel (A) en el cual los colores calculados son prácticamente blancos.

de color. El color de cada curva de reflectancia y transmitancia en la Figura 6.1 es el obtenido con este método, exceptuando el panel (A) ya que los colores asociados son prácticamente blancos. Se usaron cuatro modelos

para la permitividad de las esferas: $\epsilon_{bulk}(\omega)$, $\epsilon_D(\omega)$, $\epsilon_{exp}(\omega)$ y $\epsilon_{sub}(\omega, r)$.

Como se observa en la Figura 6.1 (A-C), para $r = 0.5$ nm los espectros de R , T y A obtenidos al usar $\epsilon_{bulk}(\omega)$ y $\epsilon_{exp}(\omega)$ son muy similares entre sí. Esto era de esperar dada la similitud entre ambos modelos de función dieléctrica (ver Fig. 3.2 (A)). Los espectros de transmitancia exhiben un mínimo casi nulo en $\lambda \approx 400$ nm y valores altos en los límites del espectro visible: aproximadamente 90 % para $\lambda \approx 380$ nm y 100 % para $\lambda > 500$ nm. Para esferas metálicas pequeñas en sistemas diluidos, es bien sabido que la frecuencia de máxima absorbancia está dada en forma aproximada por la condición de Frölich (Ec. (3.15)). Los picos de alta reflectancia y absorbancia están en $\lambda \approx 415$ nm, correspondientes a esta condición. Las curvas obtenidas con $\epsilon_D(\omega)$ exhiben una forma similar a las de $\epsilon_{bulk}(\omega)$ y $\epsilon_{exp}(\omega)$, aunque están corridas hacia el azul. Por este corrimiento, los espectros de R y A son prácticamente nulos en el rango estudiado, mientras que $T \approx 1$. Al usar la función dieléctrica $\epsilon_{sub}(\omega, r)$, las curvas exhiben un comportamiento mucho más uniforme. T varía aproximadamente entre 0.75 y 0.9, R muestra una muy baja reflectancia (difícil de apreciar debido a la escala en la Fig. 6.1 (B)), y su absorbancia es una curva suave que varía entre ≈ 0.22 para $\lambda = 380$ nm y ≈ 0.03 para $\lambda = 770$ nm.

A medida que r aumenta, las curvas asociadas a $\epsilon_{bulk}(\omega)$ y $\epsilon_{exp}(\omega)$ se apartan ligeramente entre sí, aunque sus comportamientos globales dentro del espectro visible siguen siendo muy parecidos para cada valor de r . En cambio, las curvas obtenidas utilizando $\epsilon_D(\omega)$ presentan un compor-

tamiento más oscilatorio. Para $r = 2$ y 5 nm, las curvas obtenidas con $\epsilon_{sub}(\omega, r)$ difieren de aquellas correspondientes a los otros modelos, aunque estas diferencias tienden a disminuir a medida que el radio de las partículas aumenta. En general, se observa que las curvas de T , R y A obtenidas con $\epsilon_{sub}(\omega, r)$ tienen un perfil menos oscilatorio para todos los valores de r investigados. Esta característica es más marcada para $r = 5$ nm. Para los tres radios estudiados, la absorbancia es no nula en la región roja del espectro, a diferencia de la correspondiente a los modelos de función dieléctrica independientes del tamaño, que predicen absorbancia nula. Esto era de esperar dado que, tal como se discutió en la Sección 3.2.5, la parte imaginaria de la función dieléctrica aumenta cuando los efectos de tamaño de las nanopartículas son tenidos en cuenta.

Se puede ver que, a medida que aumenta r , la posición espectral de la resonancia plasmónica se va alejando hacia el rojo (longitudes de onda mayores) respecto a la que predice la condición de Frölich. A modo de ejemplo, para $\epsilon_{sub}(\omega, r)$ y $r = 5$ nm, el pico plasmónico aparece en $\lambda = 488$ nm, mientras que la condición de Frölich predice un pico en 400 nm. Este corrimiento es consistente con resultados previos para dímeros y películas con partículas metálicas [14].

En la Figura 6.2 se muestran espectros de transmitancia (A, D, G), de reflectancia (B, E, H) y de absorbancia (C, F, I) utilizando los modelos de función dieléctrica del oro $\epsilon_D(\omega)$, $\epsilon_{bulk}(\omega)$ y $\epsilon_{sub}(\omega, r)$. Se consideraron las siguientes combinaciones de radios y fracciones de llenado: $r = 0.5$ nm y f

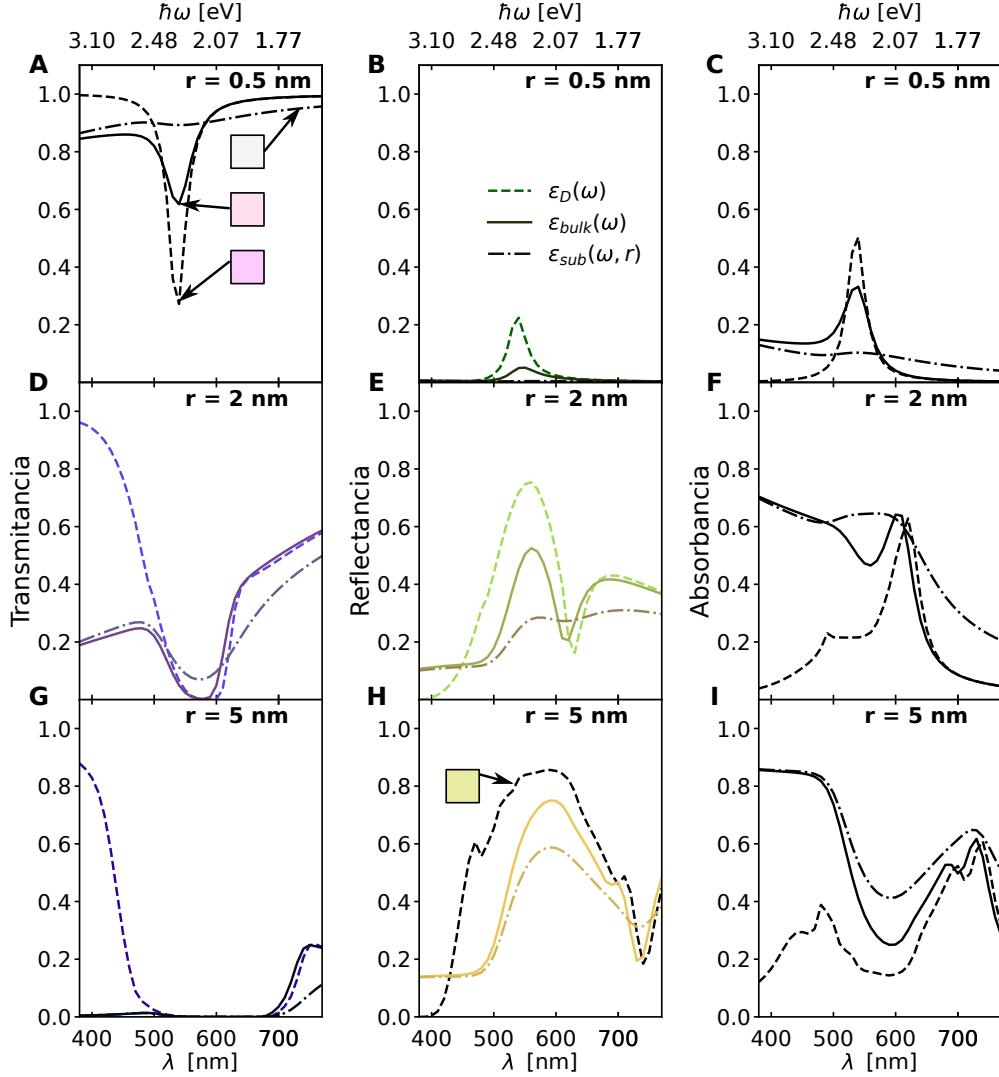


Figura 6.2: Transmitancia (**A**, **D**, **G**), reflectancia (**B**, **E**, **H**) y absorbancia (**C**, **F**, **I**) de un apilamiento de 16 capas de esferas de Au inmersas en gelatina, iluminado por una onda plana a incidencia normal. (**A-C**) $r = 0.5$ nm y $f = 0.09$; (**D-F**) $r = 2$ nm y $f = 0.37$; (**G-I**) $r = 5$ nm y $f = 0.55$. Las funciones dieléctricas consideradas son $\epsilon_D(\omega)$ (línea rayada), $\epsilon_{bulk}(\omega)$ (línea sólida) y $\epsilon_{sub}(\omega, r)$ (línea con puntos). Se colorearon los trazos de acuerdo a los colores calculados. Para una mejor visualización de curvas en casos de tonos muy claros, éstos se muestran en un cuadrado (paneles **A** y **H**).

$= 0.09$ (Fig. 6.2 (**A-C**)); $r = 2$ nm y $f = 0.37$ (Fig. 6.2 (**D-F**)); $r = 5$ nm y $f = 0.55$ (Fig. 6.2 (**G-I**)). Los valores de f considerados en la Figura 6.2

corresponden a las mayores fracciones de llenado compatibles con el límite clásico. Se observa que al aumentar el radio de las NPs, los espectros obtenidos usando $\epsilon_{sub}(\omega, r)$ tienden a los calculados usando $\epsilon_{bulk}(\omega)$, aunque con un comportamiento más suave. Las curvas asociadas a $\epsilon_D(\omega)$ logran reproducir correctamente las características principales de las correspondientes a los otros modelos sólo en la región $\lambda \gtrsim 500$ nm. Dichas curvas reproducen la posición de los picos o valles principales pero dan espectros de reflectancia y transmitancia con mayor intensidad, y valores considerablemente bajos de absorbancia. Esto último se relaciona con el hecho de que la parte imaginaria de $\epsilon_D(\omega)$ es mucho menor que la de los otros dos modelos (ver Fig. 3.3).

Las diferencias entre los espectros calculados usando el modelo de Drude y los otros dos modelos se hacen más notorias a medida que la fracción de llenado aumenta. Considerando, por ejemplo, las curvas de reflectancia para $r = 2$ nm (Fig. 6.2 (E)), se observa que las tendencias de los espectros para los tres modelos son similares, aunque la intensidad del máximo principal, en $\lambda \approx 550$ nm, es mucho mayor para $\epsilon_D(\omega)$ que para $\epsilon_{bulk}(\omega)$, y es apenas notoria en $\epsilon_{sub}(\omega, r)$. Estas diferencias en la respuesta espectral genera cambios significativos en los colores reflejados: verde claro ($\epsilon_D(\omega)$), oliva ($\epsilon_{bulk}(\omega)$) y marrón ($\epsilon_{sub}(\omega, r)$), como se indica a través del tono del trazo de cada curva en la figura. Además, los colores transmitidos son diferentes (Fig. 6.2 (D)). La diferencia entre los colores calculados usando $\epsilon_{bulk}(\omega)$ y $\epsilon_{sub}(\omega, r)$ pone de manifiesto la importancia de incluir correc-

ciones por tamaño en los modelos de función dieléctrica para reproducir adecuadamente los colores reflejados y transmitidos por estas estructuras. Para $r = 5$ nm, los espectros obtenidos usando $\epsilon_{bulk}(\omega)$ y $\epsilon_{sub}(\omega, r)$, y en consecuencia sus colores asociados, son más similares entre sí. Esto es esperable dado que las permitividades predichas por estos modelos se asemejan, como se muestra en la Figura 3.3 (B) de la Sección 3.2.6. Para radios mayores a 5 nm, los espectros calculados con $\epsilon_{sub}(\omega, r)$ y $\epsilon_{bulk}(\omega)$ tienden a superponerse, y en consecuencia, la respuesta de color no es afectada por las correcciones dependientes del radio (no se muestra).

6.2. Influencia del modelo de función dieléctrica en el color calculado

En esta sección se investiga con más detalle y en un rango más amplio de r y f , cómo afecta el modelo de permitividad de las NPs al color observado por reflexión y por transmisión.

En la Figura 6.3 se grafican los colores observados por transmisión (A, C, E) y por reflexión (B, D, F), para un apilamiento de capas de esferas al variar f y r . La estructura consiste de un arreglo de 16 capas de esferas de Ag distribuidas en una red FCC, inmersas en gelatina ($\epsilon = 2.37$). Los paneles de la Figura 6.3 corresponden a los diferentes modelos usados para la función dieléctrica de la plata. Tal como se vio en la Sección 3.2.5, el comportamiento espectral de algunos de los modelos de función dieléctrica es muy similar (ver Fig. 3.2 (A)). Por lo tanto, en lo que sigue sólo se mues-

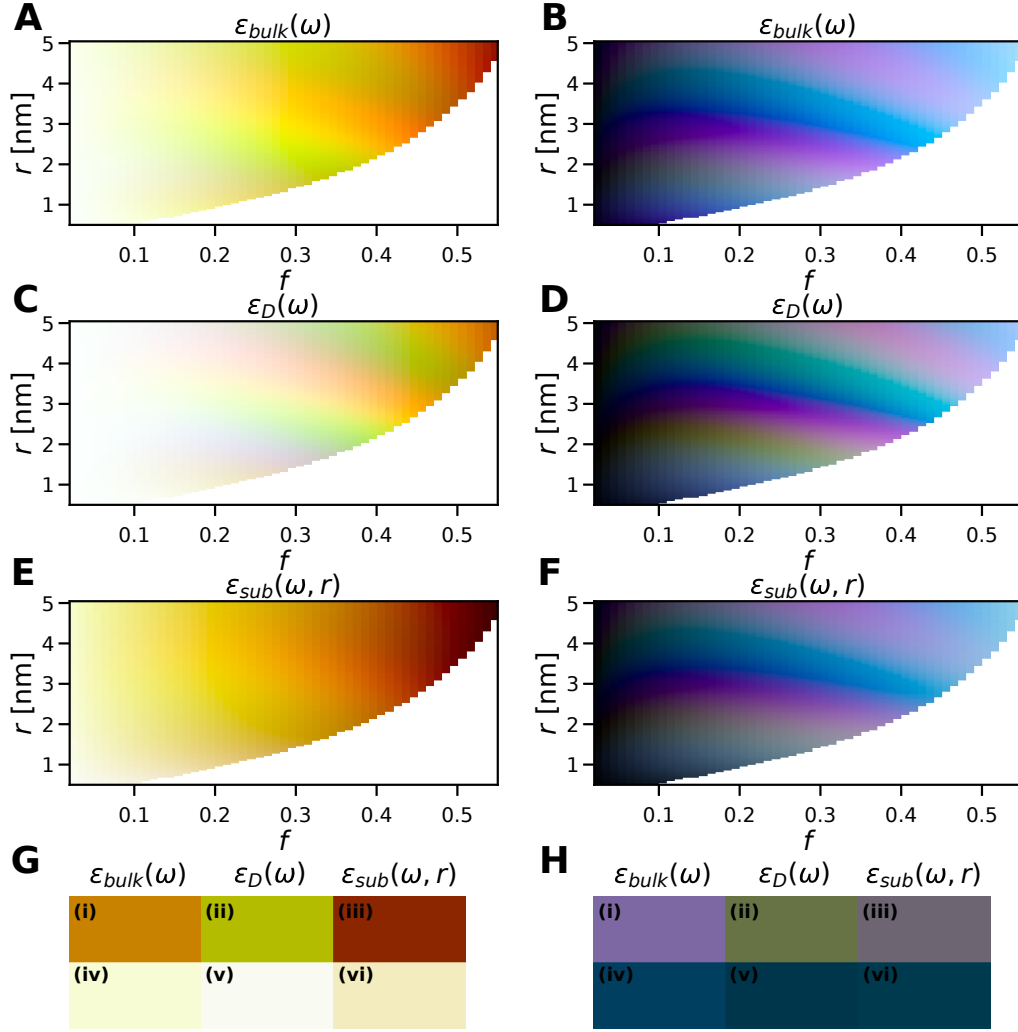


Figura 6.3: Color calculado por transmisión (A, C, E) y por reflexión (B, D, F) para una estructura compuesta por 16 capas idénticas de esferas de Ag inmersas en gelatina y distribuidas en una red FCC, bajo incidencia normal, en función de f y r , y considerando diferentes modelos de función dieléctrica de las esferas. (G) Color calculado por transmisión para $r = 4$ nm y $f = 0.45$ (i-iii), y para $r = 1$ nm y $f = 0.1$ (iv-vi). (H) Color calculado por reflexión para $r = 2$ nm y $f = 0.2$ (i-iii), y para $r = 4$ nm y $f = 0.1$ (iv-vi).

tra el color calculado usando los modelos de función dieléctrica que difieren significativamente entre sí, y por lo cual se espera que los colores asociados exhiban mayores diferencias. Los modelos considerados son $\epsilon_{bulk}(\omega)$, $\epsilon_D(\omega)$, y $\epsilon_{sub}(\omega, r)$. Cabe notar que el rango de fracciones de llenado considerado

aumenta con r . Las regiones blancas en los gráficos corresponden a valores de separación entre partículas (superficie a superficie) menores a 1 nm, y en estos casos el color no fue calculado.

Como se puede observar, el color obtenido por transmisión tiende al blanco para valores pequeños de f , independientemente del radio de las esferas y del modelo de función dieléctrica considerado. A medida que f aumenta, el color se torna amarillo, para finalmente tender al rojo. En particular, para $r = 0.5$ nm, $f < 0.09$, y el color calculado es prácticamente blanco. Este resultado se podía anticipar a partir de los espectros de transmitancia dados en la Figura 6.1 (A) para $r = 0.5$ nm y $f = 0.09$, donde se puede apreciar que la transmitancia toma valores altos y prácticamente constantes para casi todas las longitudes de onda del espectro visible. En la región central de los mapas de color, es decir, para valores intermedios de r y de f , se observan variaciones significativas en el color al variar r dejando fijo f .

Estos mapas muestran que, para ciertos pares (r, f) , el color obtenido cambia considerablemente al usar diferentes modelos de función dieléctrica. A modo de ejemplo, en la Figura 6.3 (G) (i-iii) se muestra el color calculado por transmisión para $r = 4$ nm y $f = 0.45$. Como se puede observar, el color obtenido usando $\epsilon_{bulk}(\omega)$ es anaranjado, usando $\epsilon_D(\omega)$ se obtiene un verde-amarillo, y con $\epsilon_{sub}(\omega, r)$ el color resulta amarronado. Sin embargo, hay regiones del plano r - f en las que los colores predichos son similares, como se puede ver en la Figura 6.3 (G) (iv-vi) para $r = 1$ nm y $f = 0.1$.

En la Figura 6.3 (B, D, F) se muestran los colores calculados por reflexión para la misma estructura, al variar f y r . Para valores de f chicos, se obtiene un color negro o muy oscuro para todo valor de r , independientemente del modelo de función dieléctrica. Para valores intermedios de f , al variar r , el color varía entre violeta, púrpura, azul y turquesa. Como ocurría con los colores obtenidos por transmisión, hay pares de valores (r, f) para los cuales el color por reflexión depende significativamente del modelo de función dieléctrica considerado, y hay otros valores (r, f) que exhiben colores prácticamente idénticos. Por ejemplo, se puede ver en la Figura 6.3 (H) (i-iii), que para $r = 2$ nm y $f = 0.2$ los tonos correspondientes a $\epsilon_{bulk}(\omega)$, $\epsilon_D(\omega)$ y $\epsilon_{sub}(\omega, r)$, son púrpura oscuro, oliva y gris violáceo, respectivamente. En cambio, para $r = 4$ nm y $f = 0.1$, los colores son muy similares (Fig. 6.3 (H) (iv-vi)).

Cabe mencionar que se hizo un estudio similar al de la Figura 6.3 pero considerando NPs de Au, y se obtuvieron resultados análogos. Al considerar estructuras compuestas por NPs de oro se observa que los colores obtenidos por transmisión y por reflexión son muy sensibles al modelo de función dieléctrica utilizado.

A la vista de los resultados anteriores, el modelo de función dieléctrica es fundamental para el cálculo del color de estos compuestos. Por consiguiente, si se analizan sistemas de esferas o NPs de tamaños muy pequeños con respecto a la longitud de onda de trabajo, se debe considerar el modelo más completo, es decir, $\epsilon_{sub}(\omega, r)$.

6.3. Color generado por compuestos de NPs de Au o de Ag

A continuación, se estudia la evolución del color producido por estructuras como las estudiadas en las secciones anteriores, al variar el número de capas de esferas.

La Figura 6.4 muestra el color obtenido por reflexión para arreglos FCC de esferas como los considerados en las Figuras 6.1 y 6.2, bajo incidencia normal, en función de r (entre 0.5 nm y 15 nm) y de f (entre 0.02 y 0.68). Los paneles (A-C) corresponden a NPs de Au, mientras que los paneles (D-F) corresponden a esferas de Ag. Se consideran estructuras con diferentes números de capas de esferas: $N = 1, 8$ y 16 . Para una única capa de esferas ($N = 1$, Fig. 6.4 (A, D)), se define la fracción de llenado 2D como:

$$f = \frac{2\pi}{3} \left(\frac{r}{a} \right)^2, \quad (6.1)$$

que se obtiene como la proporción del volumen ocupado por las esferas en una capa de esferas de espesor $2r$. En cambio, para $N = 8$ y 16 , se usa la fracción de llenado de una red FCC definida en la Ec. (5.1). Nuevamente, sólo se consideran las combinaciones de r y f que admiten el tratamiento clásico. Esta condición, junto con las definiciones de f dadas en las Ecs. (5.1, 6.1), determinan el mayor valor de f considerado en los diferentes paneles.

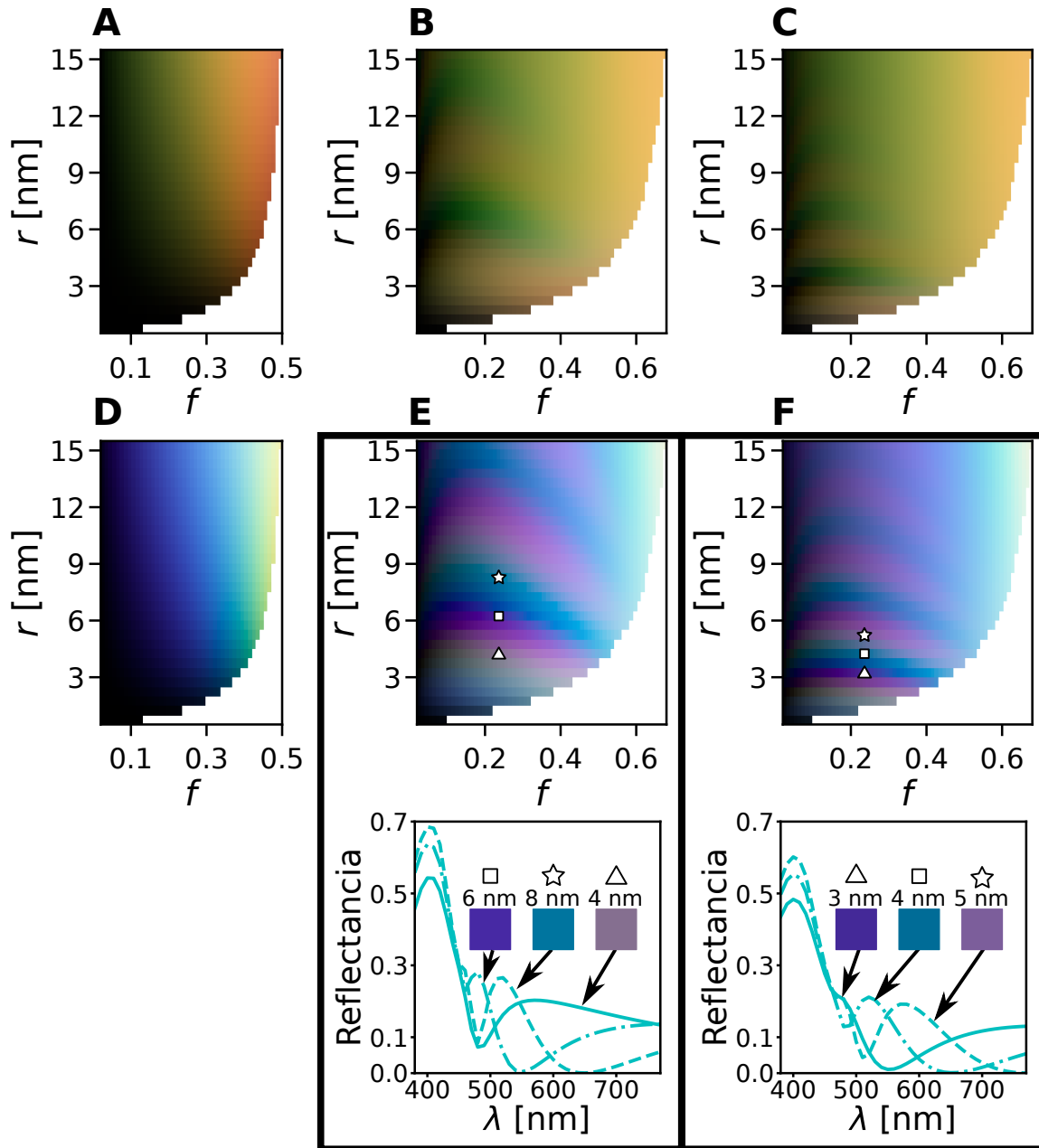


Figura 6.4: Color calculado por reflexión para una estructura compuesta por N capas de esferas de Au (A-C) y de Ag (D-F) inmersas en gelatina, bajo incidencia normal. (A, D) $N = 1$; (B, E) $N = 8$; (C, F) $N = 16$. Los recuadros en los paneles (E-F) muestran el espectro de reflectancia asociado y el correspondiente color obtenido para $f = 0.23$ y, $r = 4, 6$ y 8 nm (E) y $r = 3, 4$ y 5 nm (F), indicados con marcas blancas de diferentes formas en los mapas de color.

Como se muestra en la Figura 6.4, el color reflejado por estructuras de nanoesferas de Au varía entre el oliva, el verde y el marrón, mientras que las estructuras formadas por esferas de Ag muestran diferentes tonos de azul. Para una sola capa de esferas, el color varía suavemente para ambos metales en el rango de r y f considerado (Fig. 6.4 (A, D)). Sin embargo, para $N = 8$ y 16 , se observan franjas curvas que mantienen un dado color en el plano $r - f$. En particular, para un dado valor de f , los colores de las franjas se repiten cíclicamente a medida que el radio aumenta. Este comportamiento es más evidente en el caso de esferas de Ag, como se puede ver en las Figura 6.4 (E, F). Por ejemplo, para $f = 0.23$ los colores alternan entre el púrpura, el azul y el gris. Los recuadros en los paneles (E) y (F) muestran espectros de reflectancia y sus correspondientes colores asociados, para los valores (r, f) indicados con marcas blancas en los mapas de color. Se puede ver que los espectros de reflectancia presentan dos picos. Al variar el radio y dejar fijo f , el máximo principal permanece en una posición espectral fija, mientras que el pico secundario se traslada, lo que produce el comportamiento cíclico del color.

El análisis anterior muestra que sistemas formados por apilamientos de esferas de un único metal, producen una gama de colores que depende de este último. Por lo tanto, resulta interesante explorar si una combinación de nanoesferas de Au y de Ag podría ser utilizada para generar una mayor variedad de tonos que aquellos producidos por sistemas de esferas del mismo metal. A continuación se analiza la respuesta de color de estructuras

híbridas.

6.4. Respuesta de color de estructuras híbridas formadas por NPs de Au y de Ag

Motivados por la posibilidad de usar compuestos de NPs metálicas para lograr una amplia paleta de colores, se investiga la respuesta de color en sistemas híbridos que contienen nanoesferas de Au y de Ag. En la Figura 6.5 se muestra el color reflejado por estructuras compuestas por 8 capas de esferas de Au y 8 capas de esferas de Ag ($N = 16$). Cada panel de la Figura 6.5 corresponde a un tipo diferente de apilamiento de las capas de esferas: en (A) se consideran capas alternadas de NPs de Au y de Ag, en (B) se alternan bicapas de NPs de oro con bicapas de NPs de plata, en (C) se intercalan grupos de 4 capas de esferas de cada metal, y en (D) las primeras 8 capas son de NPs de oro, y las siguientes se componen de NPs de plata. Al igual que en las estructuras consideradas en la Figura 6.4, las NPs están inmersas en una matriz de gelatina. En todos los casos, la luz incide normalmente sobre la primera capa de esferas, que contiene partículas de Au. A la derecha de cada panel se muestra un pequeño diagrama que describe la distribución de capas asociada.

En primer lugar, se puede ver en la Figura 6.5 que la gama de colores lograda por cada estructura híbrida combina los tonos obtenidos por compuestos formados íntegramente por NPs de Au o de Ag. Además, resulta evidente que la forma en que se apilan las capas modifica el color obtenido.

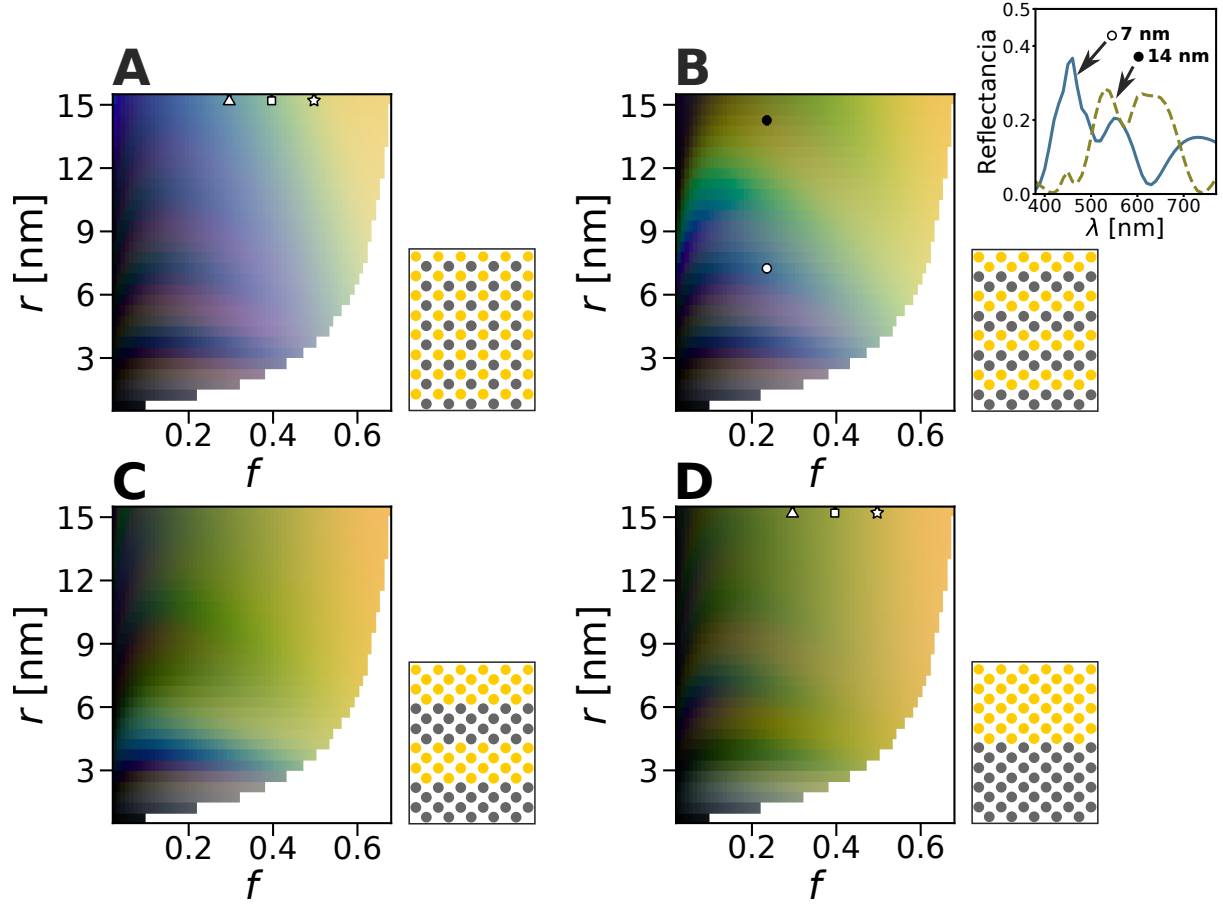


Figura 6.5: Mapas de color reflejado en función de f y r , para estructuras híbridas compuestas por 16 capas de esferas de oro/plata inmersas en gelatina, bajo incidencia normal. Se consideran diferentes tipos de apilamiento (indicados por los esquemas en los recuadros). Los espectros al lado del panel **B** se asocian con los puntos blanco y negro indicados en el correspondiente mapa de color.

Sin embargo, se puede notar que hay regiones en el espacio $r - f$ en las cuales las diferentes estructuras consideradas comparten los colores producidos. Por ejemplo, para $r < 2$ nm, el color obtenido es gris oscuro en todos los casos. Además, para $r > 6$ nm y $f > 0.5$, se obtiene un tono amarillo, similar al generado por estructuras compuestas por esferas de oro únicamente (ver Fig. 6.4 (A-C)). Por otro lado, hay regiones en el plano $r - f$

en las que el color cambia significativamente según el tipo de apilamiento.

Los cambios cíclicos de color en las estructuras con capas alternadas de NPs de Au y de Ag (Fig. 6.5 (A)), son similares a los hallados para las estructuras compuestas de esferas de plata (Fig. 6.4 (F)) pero con tonos ligeramente diferentes. Como se observa, las NPs de plata dominan la respuesta, excepto para valores grandes de r y f para los cuales la influencia del oro es más notable.

Al alternar pares de capas de NPs de Au con pares de capas de NPs de Ag (Fig. 6.5 (B)), los colores obtenidos por reflexión son similares a aquellos mostrados en la Figura 6.5 (A) para valores de r hasta ≈ 10 nm y valores de f hasta ≈ 0.5 . Sin embargo, para $r > 11$ nm se encuentran diferencias significativas con el caso anterior: el patrón de color se comienza a asemejar al obtenido para estructuras formadas por esferas de oro únicamente. Para un dado valor de f , se observan diferentes colores dependiendo del valor de r . Como ejemplo, para $f = 0.23$ y $r = 7$ nm (marcado con un círculo blanco en el gráfico), el color calculado es azul, mientras que para la misma fracción de llenado pero $r = 14$ nm (marcado con un círculo negro en el gráfico), el color es amarillo. El recuadro de la derecha muestra los espectros de reflectancia para estos dos casos, con el color del trazo correspondiente al color obtenido. El espectro para $r = 7$ nm tiene dos máximos principales asociados con la resonancia de una NP de Ag (en $\lambda \approx 460$ nm), y la de una NP de Au (en $\lambda \approx 550$ nm). El color azul resultante es consistente con la alta intensidad del pico de la plata. Por otra parte, para $r = 14$ nm, ambos

picos se corren hacia el rojo y tienen intensidades parecidas, dando como resultado un color amarillo verdoso.

A medida que aumenta el número de capas consecutivas de esferas de un mismo metal (Fig. 6.5 (C, D)) resulta más evidente que los colores se asemejan aún más a los dados en la Figura 6.4 (C) para 16 capas de esferas de Au. Nuevamente se nota la influencia del oro para valores grandes de f y r , mientras que el efecto predominante de la plata se restringe a los valores menores de r .

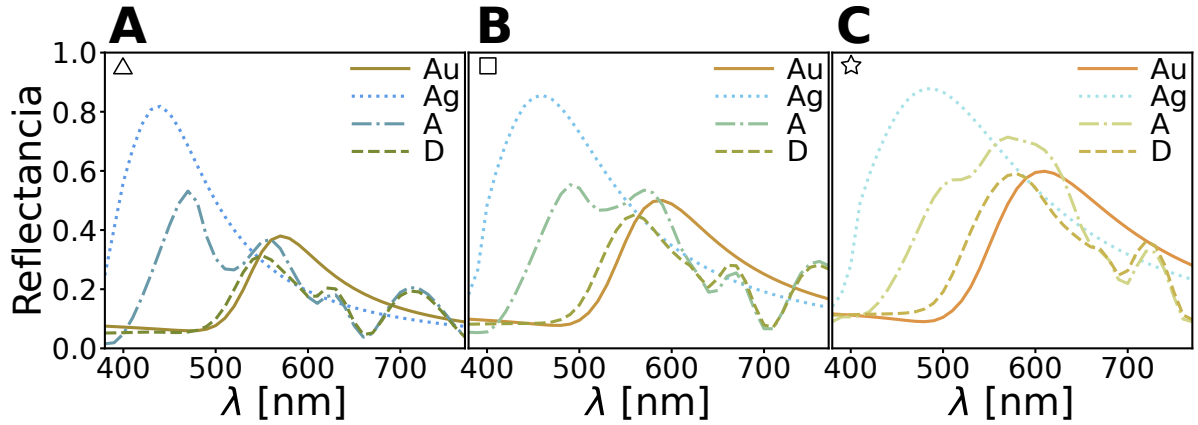


Figura 6.6: Espectros de reflectancia para sistemas formados por esferas de $r = 15$ nm. Se consideran los siguientes: una única capa de NPs de Au, una única capa de NPs de Ag, y sistemas híbridos formados por NPs de Au y de Ag. Las curvas indicadas como A y D corresponden a los valores de f marcados con símbolos en los paneles (A) y (D) de la Fig. 6.5. **(A)** $a = 41$ nm ($f = 0.29$), **(B)** $a = 37$ nm ($f = 0.39$) y **(C)** $a = 34$ nm ($f = 0.49$).

Para tener una mayor comprensión física del comportamiento cíclico del color, en la Figura 6.6 se muestran los espectros de reflectancia de las estructuras investigadas en los paneles (A) y (D) de la Figura 6.5, y se los compara con los producidos por sistemas formados por una única capa de

NPs de Au o de Ag, para $r = 15$ nm y para tres valores de la constante de red: $a = 41$ nm ($f = 0.29$, Fig. 6.6 (A)), $a = 37$ nm ($f = 0.39$, Fig. 6.6 (B)) y $a = 34$ nm ($f = 0.49$, Fig. 6.6 (C)). Los espectros mostrados corresponden a los pares (r, f) indicados con símbolos blancos en los paneles (A) y (D) de la Figura 6.5. Las curvas se muestran coloreadas de acuerdo al color calculado para cada espectro usando la Ec. (4.3). Se puede ver que cada espectro correspondiente a una sola capa de NPs de Au o de Ag, tiene un único pico que se desplaza ligeramente hacia los rojos a medida que a decrece (f crece). Los espectros de la estructura de capas alternadas (Fig. 6.5 (A)), indicados con “A” en la leyenda de la Figura 6.6, presentan varios picos que, ordenados en forma creciente en λ , corresponden a la resonancia plasmónica de la plata, del oro, y luego aparecen picos secundarios producidos por la interferencia en las multicapas. Para valores grandes de a (f pequeños), el pico más intenso de la curva “A” está asociado a la plata, es angosto y es el principal responsable de generar un color azul claro (Fig. 6.6 (A)). A medida que a decrece, el segundo pico asociado al oro crece, y para $a = 34$ nm (Fig. 6.6 (C)) se hace más intenso que el de la plata. En consecuencia, se genera un tono amarillo similar al producido por una estructura compuesta de 16 capas de esferas de Au (Fig. 6.4 (C)). Del mismo modo, se puede explicar por medio de las curvas “D”, el predominio de tonos amarillos en la región de valores grandes de f de la estructura compuesta de 8 capas de esferas de Au y 8 de Ag (Fig. 6.5 (D)). Estos espectros son similares a los correspondientes dados en las curvas “A” (estructura de capas alternadas)

para valores de λ grandes; sin embargo, dado que no está presente el pico de la plata, el color producido es amarillo. Es importante notar que, debido a efectos de acoplamiento entre las NPs, la posición e intensidad de los picos de reflectancia correspondientes a estas estructuras híbridas, no coinciden por lo general con los hallados en sistemas compuestos únicamente por NPs de Au o de Ag.

Es interesante mencionar que los correspondientes mapas de color para la luz transmitida, son muy similares entre sí para muchos de los valores de r y f considerados (no se muestran). En todos los casos se observa una coloración rojiza. Esto indica que el color calculado por transmisión prácticamente no es afectado por el tipo de arreglo en el que se apilan las capas. Por lo tanto, recordando que los espectros de absorbancia se pueden obtener a partir de los espectros de reflectancia y de transmitancia por medio de la Ec. (2.64), es importante notar que diferencias encontradas tanto en los espectros de reflectancia como de absorbancia para diferentes tipos de apilamiento, se evidencian únicamente en el color calculado por reflexión, y no en el calculado por transmisión.

6.5. Respuesta óptica y color de estructuras anisótropas

En sistemas con un alto grado de simetría, y si la distancia entre las esferas es mucho menor que la longitud de onda de la luz, es bien sabido que las teorías de medio efectivo, como la aproximación de Maxwell-Garnett,

pueden proveer una buena aproximación a los campos reflejados y transmitidos [51,81]. Sin embargo, si las estructuras no poseen esta simetría, las teorías de medio efectivo fracasan y ya no resultan útiles.

Hasta ahora, en esta Tesis se consideraron sistemas formados por esferas distribuidas regularmente en los nodos de una red FCC. En esta sección se analiza la respuesta de color de estructuras anisótropas usando el método KKR. Con el objetivo de explorar la posibilidad de diseñar estructuras que exhiban color sintonizable a partir de apilamientos de NPs metálicas sumergidas en polímeros con memoria de forma, se analiza la influencia de la contracción o dilatación de la red en el color resultante. Se presta especial atención a la influencia del modelo de permitividad y a las diferencias de color según la polarización de la onda incidente.

A partir de una red FCC compuesta por esferas, se puede generar una estructura asimétrica expandiendo o comprimiendo dicha red a lo largo de una dada dirección. En particular, tomando como base la estructura de referencia descrita en la Sección 5.1.1, en esta sección se estudian estructuras anisótropas obtenidas al aplicar estiramientos o contracciones en direcciones perpendiculares a la dirección de apilamiento. Transformando los vectores primitivos $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ y $\mathbf{a}_3$ de la estructura de partida, se pueden obtener los vectores primitivos de la red transformada $\mathbf{a}'_1$, $\mathbf{a}'_2$ y $\mathbf{a}'_3$ y a partir de éstos, los nodos en los que se ubicarán las esferas en la nueva estructura. A continuación, se describe el procedimiento para hallar los vectores primitivos transformados.

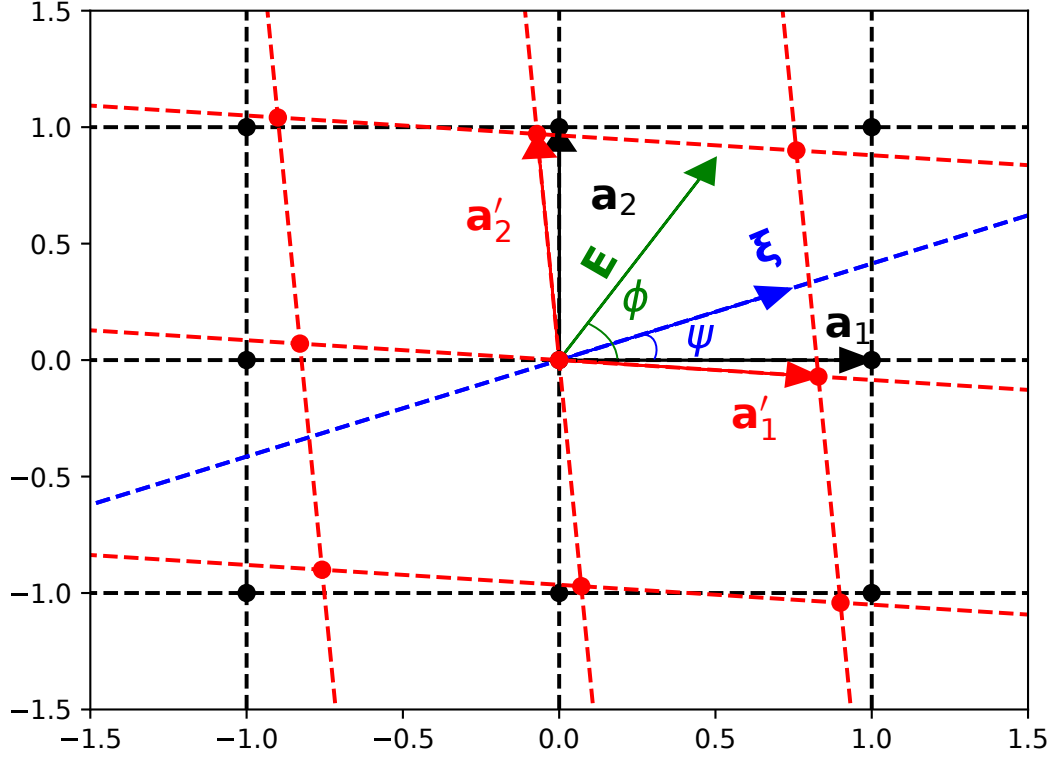


Figura 6.7: Red anisótropa (roja) obtenida al estirar la red FCC original (negra) en una dirección perpendicular a la dirección de apilamiento $\hat{z}$ (perpendicular a la figura). Se indican los respectivos vectores primitivos, el vector de estiramiento ξ (azul), su dirección (línea rayada) y ángulo ψ , y el ángulo de polarización ϕ del campo eléctrico incidente $\mathbf{E}$.

En la Figura 6.7 se esquematiza el proceso de construcción de estas estructuras anisótropas. Los círculos negros representan la red cuadrada, tomada como punto de partida, la dirección de estiramiento se indica con línea rayada azul, y los círculos rojos representan la posición final de las esferas después del proceso de expansión/contracción. Después de esta transformación, los vectores primitivos $\mathbf{a}_1$ y $\mathbf{a}_2$ se transforman en los nuevos

vectores $\mathbf{a}'_1$ y $\mathbf{a}'_2$, que definen la red transformada para cada plano. El vector primitivo $\mathbf{a}_3$ tiene una componente contenida en el plano de las esferas y una componente perpendicular, es decir, en la dirección de apilamiento. Al aplicar la transformación a este vector, sólo se modifica la componente a lo largo de la dirección de estiramiento, y por lo tanto, el espesor de la estructura se mantiene inalterado. Los tres vectores transformados son los vectores primitivos de la nueva red asimétrica. Al variar el vector de estiramiento $\boldsymbol{\xi}$ (el factor de estiramiento $\xi = |\boldsymbol{\xi}|$ y el ángulo ψ formado entre la dirección de estiramiento y la dirección de $\mathbf{a}_1$), se puede controlar la expansión ($\xi > 1$) o la compresión ($\xi < 1$) de la red. Como consecuencia de la deformación, el tamaño de las esferas no cambia y el factor de llenado de la nueva estructura se puede calcular como $f = f_0/\xi$, donde f_0 es la fracción de llenado de la estructura sin estirar.

La Figura 6.8 muestra los espectros de transmitancia (T) y de reflectancia (R) producidos por una estructura anisótropa de 16 capas generada a partir de los sistemas analizados en la Figura 6.1 al aplicarles la transformación descrita en la Figura 6.7 con $\xi = 0.8$ y $\psi = 22.5^\circ$. Los valores de f considerados son ligeramente diferentes a los de la Figura 6.1 para asegurar que la mínima distancia entre los bordes de esferas adyacentes después de la contracción sea mayor a 1 nm. La estructura es iluminada normalmente con una onda plana, y se consideran dos modelos de función dieléctrica: independiente del tamaño ($\epsilon_{bulk}(\omega)$) y dependiente del tamaño ($\epsilon_{sub}(\omega, r)$). Debido a la pérdida de la simetría, es esperable que los es-

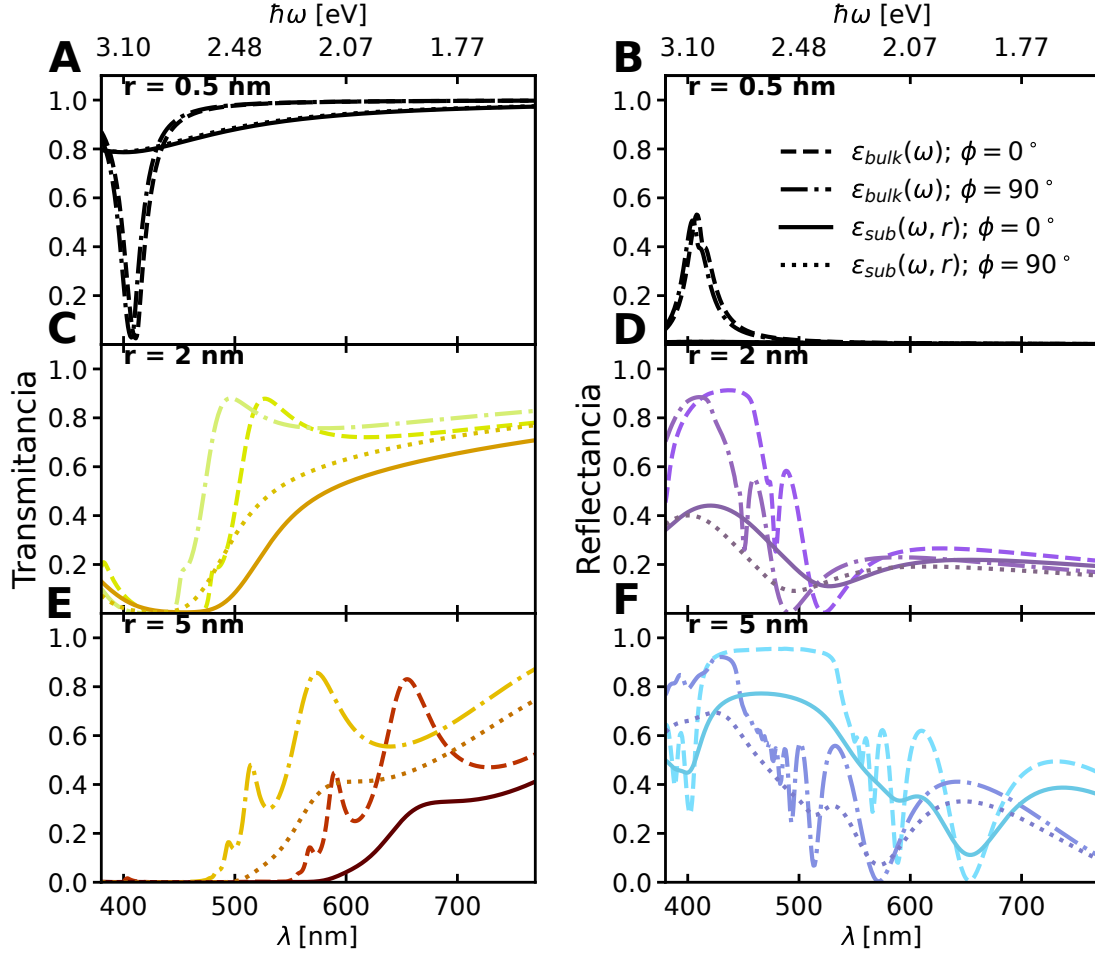


Figura 6.8: Transmitancia (A, C, E) y reflectancia (B, D, F) de una red anisótropa de 16 capas de esferas de Ag inmersas en una matriz de gelatina bajo incidencia normal. La red se obtiene al aplicar una contracción ($\xi = 0.8$, $\psi = 22.5^\circ$) a la red FCC. Se consideran dos modos de polarización: $\phi = 0^\circ$ y $\phi = 90^\circ$. (A-B) $r = 0.5$ nm, $f_0 = 0.05$, (C-D) $r = 2$ nm, $f_0 = 0.21$, (E-F) $r = 5$ nm, $f_0 = 0.32$.

pectros producidos por estas estructuras, así como sus correspondientes colores, sean sensibles a la polarización incidente, inclusive bajo incidencia normal. Por esta razón, se consideran ambos modos de polarización incidente: (i) campo eléctrico paralelo a $\mathbf{a}_1$ ($\phi = 0^\circ$) y (ii) campo eléctrico

paralelo a $\mathbf{a}_2$ ($\phi = 90^\circ$). El ángulo ϕ entre el campo eléctrico y la dirección del vector primitivo $\mathbf{a}_1$ define la polarización de la onda incidente, como se indica en la Figura 6.7. Con el propósito de tener una mejor visualización del color generado por la estructura en cada caso, las curvas de reflectancia y transmitancia para $r = 2$ nm y $r = 5$ nm se colorean de acuerdo al color calculado. En el caso $r = 0.5$ nm la transmitancia es muy alta y produce un color brillante, por lo tanto, estas curvas se trazan con líneas negras.

Puede verse que, para un dado modelo de permitividad, la forma general del espectro es similar para ambas polarizaciones, y además, es similar a los mostrados en la Figura 6.1 para las estructuras simétricas FCC. Para $r = 0.5$ nm las curvas están prácticamente superpuestas (Fig. 6.8 (A, B)). Sin embargo, para $r = 2$ nm y 5 nm, los espectros para $\phi = 0^\circ$ y $\phi = 90^\circ$ están desplazados uno respecto al otro, y esto puede afectar fuertemente al color observado. A modo de ejemplo, en la Figura 6.8 (E) ($r = 5$ nm), los espectros de transmitancia considerando $\epsilon_{bulk}(\omega)$ para $\phi = 0^\circ$ y $\phi = 90^\circ$ muestran picos que están desplazados en ≈ 80 nm. Como resultado, el color obtenido es amarronado para $\phi = 0^\circ$, y amarillo anaranjado para $\phi = 90^\circ$. Esto también se observa en los espectros de reflectancia (Fig. 6.8 (F)), donde el color reflejado es cyan/azul claro para $\phi = 0^\circ$ y se torna azul oscuro para $\phi = 90^\circ$. El corrimiento entre los espectros para cada modo de polarización se observa aún si se considera $\epsilon_{sub}(\omega, r)$, aunque es menos marcado en este caso, como consecuencia de que estos espectros son más suaves. El corrimiento relativo entre los espectros coincide con el corrimiento al rojo

observado en los espectros de absorbanza de dímeros de esferas metálicas y de películas de NPs metálicas, a medida que las distancias entre ellas disminuye [14, 95, 96]. Para los valores de ψ considerados, $|\mathbf{a}'_1| < |\mathbf{a}'_2|$, es decir, la compresión es más fuerte a lo largo de $\mathbf{a}'_1$. En el caso $\phi = 0^\circ$, la dirección del campo eléctrico coincide con la de $\mathbf{a}_1$, y entonces, su componente en la dirección $\mathbf{a}'_1$ es mayor que en la dirección $\mathbf{a}'_2$. Teniendo en cuenta esto, la distancia aparente entre las esferas para $\phi = 0^\circ$ es menor que para $\phi = 90^\circ$. Como consecuencia, es esperable que el espectro para $\phi = 0^\circ$ esté desplazado hacia el rojo con respecto al espectro para $\phi = 90^\circ$.

A continuación se analiza la evolución del color producido por estructuras asimétricas al variar ξ y ψ . En la Figura 6.9 se muestra el color calculado por reflexión y por transmisión para estructuras obtenidas a partir de un estiramiento/compresión aplicado a la estructura de referencia considerada en la Figura 6.8, con $r = 5$ nm y $f_0 = 0.32$. Se considera incidencia normal y en todos los casos se utiliza el modelo $\epsilon_{sub}(\omega, r)$ para la permitividad de las esferas. La Figura 6.9 (A, C) muestra el color calculado por transmisión para polarización incidente dada por $\phi = 0^\circ$ y $\phi = 90^\circ$, respectivamente, y la Figura 6.9 (B, D) muestra los correspondientes colores observados por reflexión. En primer lugar, es importante notar que el caso $\xi = 1$ corresponde a la estructura FCC original (sin estiramientos) que es una estructura simétrica, y entonces, como era de esperar, en este caso no se observan diferencias entre los colores obtenidos para los diferentes modos de polarización y para todos los ángulos ψ . Esto puede verse al comparar entre sí las

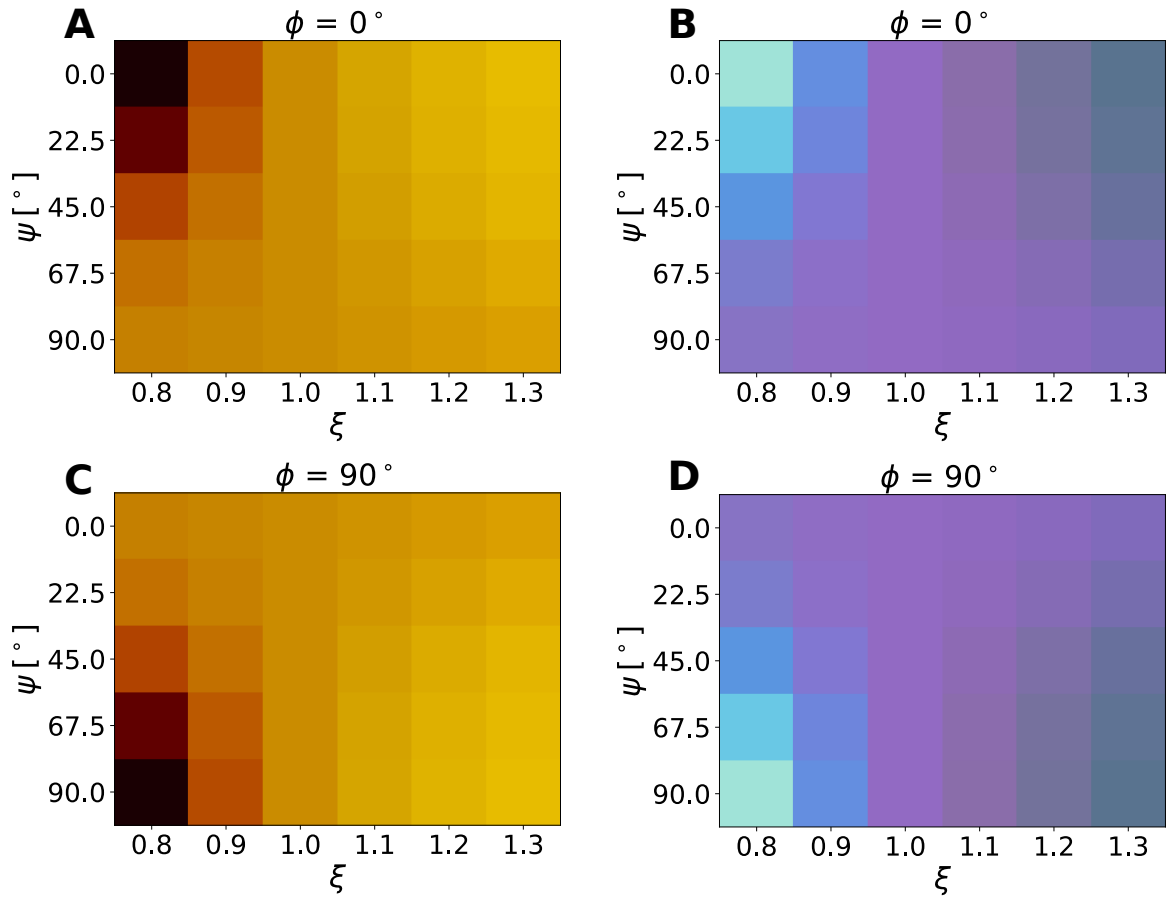


Figura 6.9: Color obtenido por transmisión (**A**, **C**) y por reflexión (**B**, **D**) en función de ξ y ψ para diferentes estructuras anisótropas obtenidas a partir de la red FCC original considerada en la Figura 6.8 con $r = 5$ nm, $f_0 = 0.32$ y $N = 16$. La estructura es iluminada normalmente y se consideran dos modos de polarización: $\phi = 0^\circ$ y $\phi = 90^\circ$. Se utiliza el modelo $\epsilon_{sub}(\omega, r)$ para las esferas de Ag.

columnas de colores correspondientes a $\xi = 1$ en los paneles (A) y (C) por un lado, y (B) y (D) por el otro. Además, teniendo en cuenta la definición de los modos de polarización mediante el ángulo ϕ , es evidente que si la estructura original se estira a lo largo de la dirección dada por $\psi = 45^\circ$, ambos modos resultan equivalentes. Esta simetría también se puede corro-

borar comparando entre sí los colores observados por transmisión para $\phi = 0^\circ$ y $\phi = 90^\circ$, y por otro lado, los colores reflejados obtenidos para ambos valores de ϕ . Es importante mencionar que los colores obtenidos para un ψ determinado con polarización $\phi = 0^\circ$ son los mismos que para un ángulo de estiramiento $90^\circ - \psi$ y polarización dada por $\phi = 90^\circ$. Esto es consecuencia de la equivalencia de ambos casos bajo incidencia normal.

Es interesante notar que si la dirección de estiramiento es perpendicular a la polarización considerada, no se observan variaciones significativas en el color obtenido. Esto se puede ver en la Figura 6.9 (A-B) para $\psi = 90^\circ$ y en la Figura 6.9 (C-D) para $\psi = 0^\circ$. Por el contrario, cuando la dirección de estiramiento es paralela al campo eléctrico, se observan variaciones de color muy significativas (Fig. 6.9 (A-B) para $\psi = 0^\circ$ y Fig. 6.9 (C-D) para $\psi = 90^\circ$). En este caso, el color obtenido por transmisión tiende al marrón o rojo oscuro cuando la estructura se comprime, y al amarillo cuando la red se expande. Análogamente, el color obtenido por reflexión cambia del azul-cyan claro para el sistema comprimido, al azul violeta profundo cuando la red está estirada. Como se puede observar, los cambios en el color son más marcados al realizar compresiones que al expandir la red. El mismo comportamiento fue reportado en películas plasmónicas con NPs [14]. Como resultado de la compresión, las interacciones de órdenes multipolares superiores aumenta, produciendo cambios significativos en los espectros, y por consiguiente, en el color.

Las Figuras 6.10 y 6.11 muestran los colores reflejados generados por

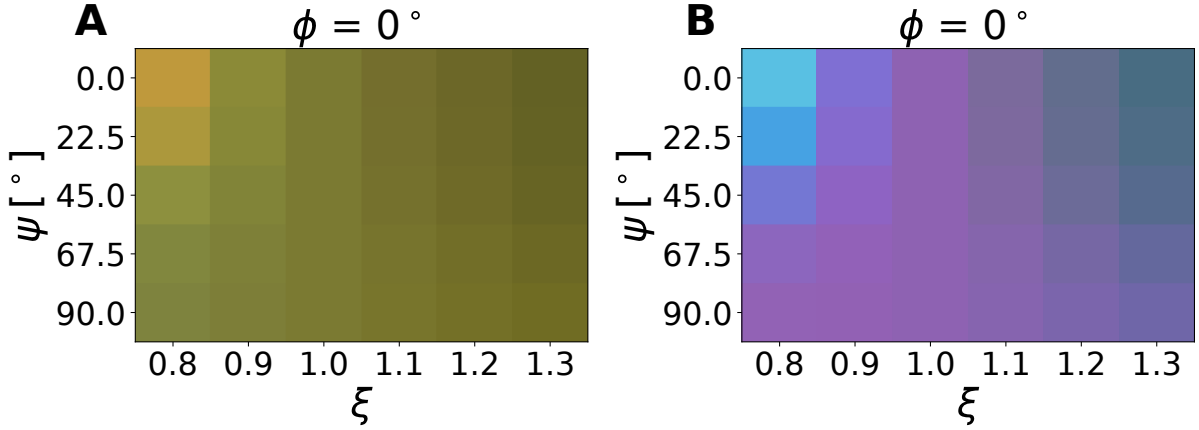


Figura 6.10: Color calculado por reflexión para una onda plana que incide normalmente con $\phi = 0^\circ$ sobre diferentes estructuras anisótropas con $r = 5$ nm, $N = 16$ y $f_0 = 0.28$, obtenidas al variar ξ y ψ . (A) NPs de Au; (B) NPs de Ag.

una onda plana con polarización $\phi = 0^\circ$ que incide normalmente sobre estructuras anisótropas, para diferentes valores de ξ y ψ . El número de capas es $N = 16$, el radio de las NPs es $r = 5$ nm y, a diferencia de la Figura 6.9, $f_0 = 0.28$. Como en los ejemplos anteriores, el modelo de función dieléctrica usado para las esferas metálicas es $\epsilon_{sub}(\omega, r)$. La Figura 6.10 (A) corresponde a un sistema formado por esferas de Au, la Figura 6.10 (B) a esferas de Ag, y la Figura 6.11 al caso híbrido, de capas alternadas de NPs de Au y de Ag, como se describe en la Figura 6.5 (A).

Se observa que la gama de colores reflejados generada por estos tres tipos de estructura es diferente. A pesar de que las estructuras de NPs de Au producen colores reflejados que abarcan desde un verde oscuro a un naranja amarillento, las estructuras híbridas presentan tonos muy similares a los producidos por las estructuras de NPs de Ag, pero con un tinte más

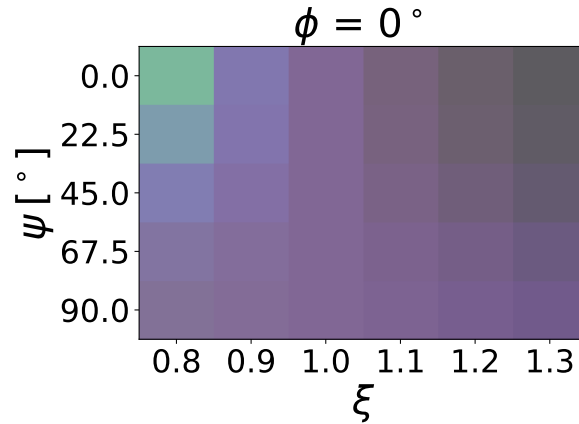


Figura 6.11: Color calculado por reflexión para una onda plana que incide normalmente con $\phi = 0^\circ$ sobre diferentes estructuras anisótropas formadas por capas alternadas de NPs de Au y de Ag, con $r = 5$ nm, $N = 16$ y $f_0 = 0.28$, obtenidas al variar ξ y ψ .

amarillento. Resulta evidente que la plata domina la repuesta de color de este tipo de estructuras de NPs mixtas, como ya se observó para la estructura regular FCC (Fig. 6.5 (A)). Hay varias características en común en los tres mapas de color. Algunos resultados ya estudiados en la Figura 6.9 también se observan en estos casos debido a la simetría de la estructura y a la incidencia normal. Por ejemplo, si las direcciones de estiramiento y de polarización son paralelas entre sí ($\psi = 0^\circ$), se observan variaciones significativas en el color al variar ξ . En la compresión ($\xi < 1$), la cercanía entre las esferas produce mayores contribuciones multipolares, lo cual produce cambios más significativos en el color que para $\xi > 1$. Sin embargo, cuando las direcciones de polarización y de estiramiento son perpendiculares entre sí ($\psi = 90^\circ$), no hay cambios significativos en el color cuando se varía ξ .

En resumen, en esta sección se mostró que al comprimir/estirar una estructura FCC, el color observado puede modificarse significativamente,

y depende fuertemente de la polarización incidente.

6.6. Influencia de la permitividad del medio circundante en el color observado por reflexión

Con el propósito de analizar la posibilidad de generar una amplia gama de colores al incorporar NPs de Au y/o de Ag en materiales con índice de refracción sintonizable, a continuación se estudia cómo afecta el índice de refracción del medio circundante al color observado por reflexión. En la Figura 6.12 se muestra el color calculado por reflexión para una estructura FCC de 16 capas de esferas de radio $r = 15$ nm, de Au (A) ó de Ag (B), con fracciones de llenado f entre 0.02 y 0.68, en función de la permitividad del medio ϵ . Se considera incidencia normal y valores de ϵ entre 1.2 y 6.5.

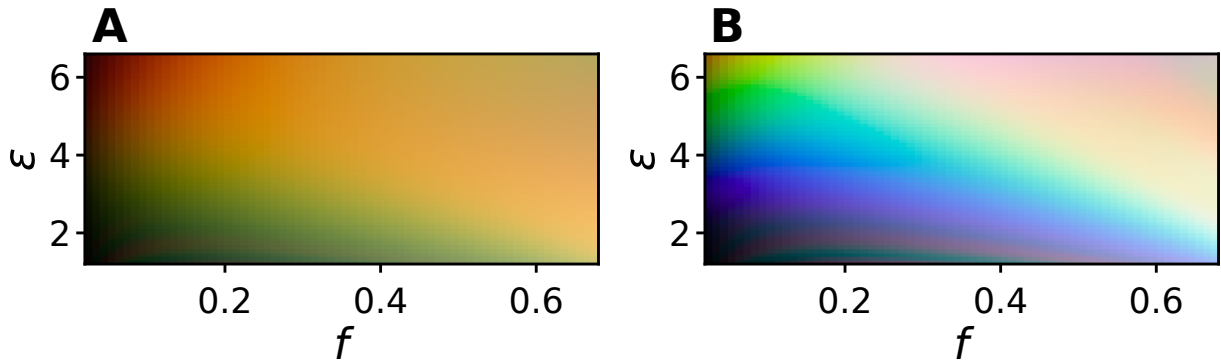


Figura 6.12: Color calculado por reflexión para una estructura FCC de 16 capas de esferas idénticas de Au (A) ó de Ag (B) de radio $r = 15$ nm, en función de la permitividad del medio que las rodea (ϵ) y de la fracción de llenado (f), bajo incidencia normal.

En primer lugar, se observan diferentes tonos al variar ϵ y f . En las estructuras compuestas por NPs de Au, valores pequeños de ϵ producen

colores verdosos, mientras que para valores grandes, se observan tonos rojos y anaranjados. En las estructuras compuestas por NPs de Ag (Fig. 6.12 (B)) se observan tonos azules y púrpuras para pequeños valores de ϵ , mientras que para valores grandes, aparecen otros colores dependiendo de la fracción de llenado: verde para valores chicos de f y rosado para f grande. Por ejemplo, para $f = 0.1$ el color varía desde el púrpura hasta el amarillo, pasando por tonos azules y verdosos.

Este resultado muestra el potencial de las películas de NPs metálicas para producir colores sintonizables sin la aplicación de esfuerzos mecánicos. Esta idea podría utilizarse, por ejemplo, para construir sensores colorimétricos. En la Ref. [98] se mostró recientemente que películas de NPs de Au son sensibles a la presencia de diferentes analitos. Dependiendo del espesor, del contenido orgánico, y de la estructura de las películas, se observan corrimientos del pico de resonancia plasmónica al rojo o al azul, que se traducen en un cambio del color reflejado. Por lo tanto, se podría lograr una amplia paleta de colores utilizando un método no invasivo que modifique el índice de refracción del medio circundante.

En resumen, en este capítulo se investigó la influencia del modelo de función dieléctrica en la respuesta de color de estructuras compuestas por NPs de Au y/o de Ag. Usando el método KKR, se analizaron las diferencias introducidas por los modelos implementados en la respuesta espectral y en el color producido por redes FCC de varios radios y fracciones de llenado. Se estudiaron los colores obtenidos para estructuras híbridas, compuestas

por NPs de Au y de Ag, y se observó que comparten tonalidades de color vistas previamente en estructuras formadas por NPs de Au ó de Ag únicamente. También se observaron diferencias en las propiedades de color de las estructuras anisótropas bajo incidencia normal al variar la polarización del haz incidente. Además, se mostró que al variar los parámetros geométricos y la permitividad del medio que rodea a las esferas, se puede lograr una amplia paleta de colores. Esto resulta muy interesante ya que demuestra el potencial de los métodos utilizados para predecir, por ejemplo, la respuesta de películas con color sintonizable.

Capítulo 7

Aplicaciones de películas delgadas con NPs de Au

Las películas con NPs metálicas se utilizan para una gran variedad de aplicaciones ópticas tales como sensores colorimétricos [37, 99], filtros ópticos [100], dispersión de Raman intensificada en superficie (SERS, por sus siglas en inglés) [101, 102], detección de compuestos orgánicos volátiles (VOCs, por sus siglas en inglés) y de gases mediante detección químico-resistiva [103]. Recientemente, se desarrollaron sensores colorimétricos basados en películas con NPs metálicas recubiertas de material orgánico, que permiten discriminar entre vapores polares y no polares. En el caso de los vapores polares, el corrimiento del pico plasmónico suele producirse hacia el azul, mientras que para los no polares el corrimiento suele ser hacia el rojo [16]. Los parámetros relevantes que influyen en el corrimiento plasmónico son la distancia entre las NPs (por medio de efectos de acoplamiento) y el índice de refracción del medio en el que están sumergidas [98]. Teniendo en

cuenta que el corrimiento plasmónico puede ser de sólo unas pocas decimas de nanómetros, es fundamental emplear un método electromagnético preciso que permita modelar este comportamiento. Por lo tanto, en este capítulo se emplea el código MULTTEM2M para predecir el corrimiento de la resonancia plasmónica al exponer películas delgadas con NPs de Au a solventes polares y no polares, tanto líquidos como gaseosos.

Las películas investigadas fueron fabricadas y caracterizadas en el *Grupo de Sensores y Electrocatálisis* (GSE) del *Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas, Teóricas y Aplicadas* (INIFTA) de la *Universidad Nacional de La Plata*, dirigido por el Dr. Francisco J. Ibañez. En dicho laboratorio también se realizaron los experimentos de exposición de las películas a diferentes sustancias [15, 16].

7.1. Introducción al uso de películas con NPs de Au como sensores colorimétricos

Un analito es un componente (elemento, compuesto o ion) de interés analítico de una muestra; es una especie química cuya presencia o contenido se desea conocer. En la mayoría de las aplicaciones colorimétricas, al someter películas con NPs metálicas a un analito, se espera un corrimiento plasmónico hacia el rojo como resultado de un aumento en el índice de refracción del medio circundante debido al depósito del analito en las cercanías de las NPs [99]. Por otra parte, es sabido que al sumergir la película en un analito, éste penetra y modifica la composición de la mis-

ma, alterando no sólo el índice de refracción del medio que rodea a las NPs, sino también la distancia entre ellas. Scholten *et al.* mostraron que al exponer películas con NPs de oro a dos vapores orgánicos con índices de refracción similares, en ambos casos se obtienen corrimientos del pico plasmónico hacia el azul pero de diferente magnitud [104]. Estos autores sugirieron que el aumento de la separación entre las NPs inducido por la dilatación de la película podría estar relacionado con el corrimiento hacia el azul. El GSE fabricó y analizó el comportamiento de películas con NPs de Au recubiertas de bromuro de tetraoctilamonio (TOABr) como sensores colorimétricos de vapores [15]. Para monitorear los cambios en la distancia entre las NPs, aplicaron la técnica de dispersión de rayos X de ángulo pequeño con incidencia rasante en tiempo real (GISAXS, por sus siglas en inglés), y analizaron el rol de los efectos de acoplamiento durante la exposición de las películas a los VOCs [16]. Por ejemplo, al exponer las películas a vapores de tolueno (Tol) se produce un corrimiento del pico plasmónico hacia el azul, que se asocia con un pequeño aumento en la separación entre NPs. En particular, las medidas de GISAXS determinaron que la separación de borde a borde entre las NPs de Au es de 2.4 nm en aire y de ~ 2.9 nm al saturar la película con vapor de Tol. Las películas químico-resistivas compuestas por NPs de oro también son sensibles a los VOCs. En dichas películas, el analito se disuelve y produce cambios en su resistencia debido a un aumento o disminución de la distancia entre NPs. Este efecto fue demostrado recientemente a través de mediciones si-

multáneas de GISAXS y de resistividad para correlacionar la dilatación de la película con la disminución de la corriente (aumento de la resistencia) en películas químico-resistivas de NPs de Au recubiertas con alcanotiol [105].

Los antecedentes anteriores sugieren que el sentido del corrimiento espectral del pico plasmónico al someter la película a un determinado analito, será el resultado de la cooperación o competencia entre los cambios en el índice de refracción del medio que rodea las NPs y la variación de la distancia entre ellas.

7.2. Películas expuestas a analitos en fase líquida

7.2.1. Fabricación de las películas

En esta sección se da una breve descripción de los procedimientos experimentales para la fabricación de las películas que fueron testeadas como sensores de los analitos líquidos. Los parámetros de fabricación involucrados en estos procesos resultan de gran relevancia porque pueden usarse para producir películas que generan respuestas plasmónicas diferentes ante la exposición a un dado analito.

En la Figura 7.1 se resumen en forma esquemática los pasos experimentales involucrados en la fabricación de las películas investigadas. Para mayores detalles se pueden consultar las Refs. [15, 98].

El primer paso es la síntesis de NPs de Au recubiertas con bromuro de tetraoctilamonio (TOAB). Esta síntesis líquida se conserva en un vial (ver

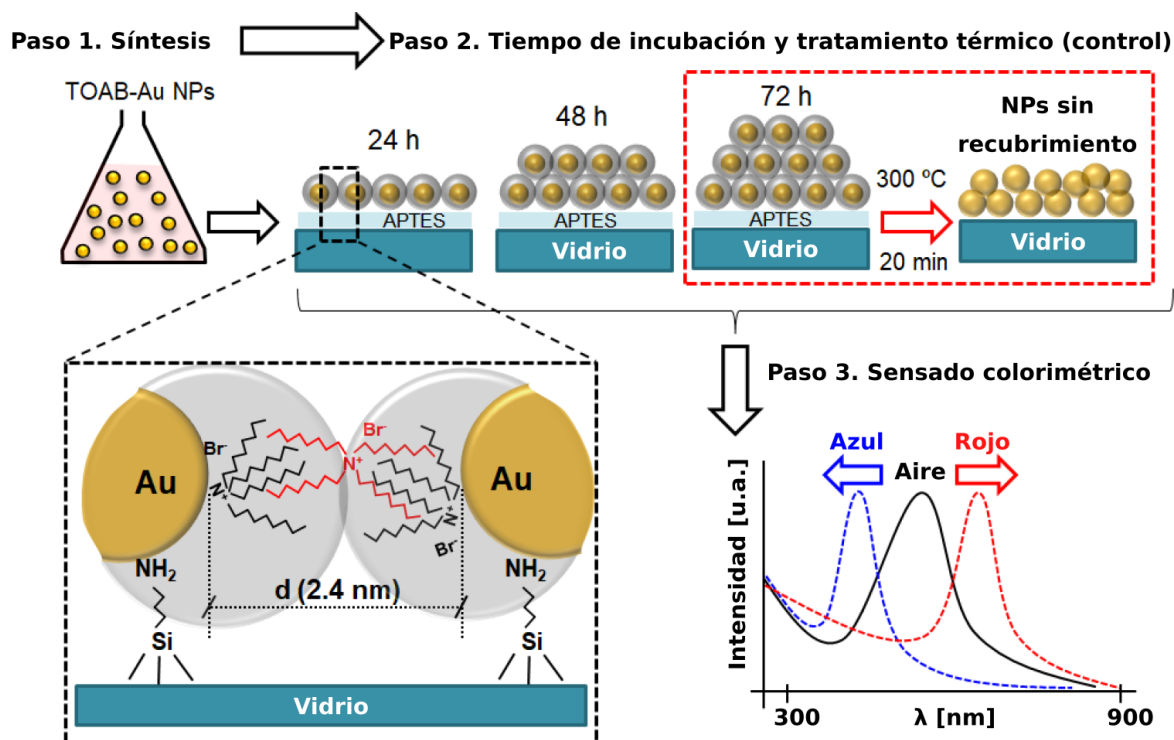


Figura 7.1: Resumen gráfico de los pasos experimentales seguidos para la fabricación de las películas, y de la medición del corrimiento del pico plasmónico.

Fig. 7.2 (B)). Los portaobjetos de vidrio se revisten con (3-aminopropil)-trietoxisilano (APTES), y luego se sumergen en el recipiente con la síntesis de NPs. Según el tiempo de inmersión, se obtienen películas con diferentes espesores. Este tiempo también influye en la distribución y formación de conglomerados de NPs. En particular, se consideraron intervalos de tiempo de 24, 48 y 72 horas, y las películas correspondientes se denominan 24-h, 48-h, y 72-h, respectivamente. Para obtener películas formadas por NPs de Au sin recubrimiento, se exponen las películas 72-h a 300°C durante 20 minutos, y posteriormente se enjuagan con etanol (EtOH) para remover completamente los fragmentos orgánicos. Las películas obtenidas de esta

manera están formadas por NPs sin recubrimiento, y se las denomina NF (*naked films*, por sus siglas en inglés). Estas películas serán utilizadas como control.

7.2.2. Caracterización de las películas

Una manera de caracterizar las muestras es tomando sus espectros de extinción. Las películas fabricadas se colocan sobre gel de sílice y se mantienen durante 10 minutos en una cámara UV-Vis. Utilizando un espectrofotómetro UV-Vis, se mide la posición espectral del máximo de intensidad que corresponde a la resonancia plasmónica medida en aire seco. De esta manera, se obtiene la longitud de onda plasmónica inicial (λ_{sp}^i) de todas las películas.

La Figura 7.2 (A) muestra espectros de extinción UV-Vis normalizados de una película de cada tipo. En la Figura 7.2 (B) se observa una fotografía del vial que contiene NPs de Au en Tol. También se muestran imágenes de microscopía óptica de las películas fabricadas (en modo reflexión), e imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) en vistas superior y transversal. La figura también indica el rango de λ_{sp}^i (rango plasmónico) obtenido para todas las películas con igual tiempo de incubación. En las Tablas C.1, C.2 y C.3 del Apéndice C se pueden encontrar los valores de λ_{sp}^i asociados a cada muestra. Los espesores aproximados de las películas 24-h, 48-h y 72-h, están indicados con una línea roja en las imágenes SEM de las secciones transversales, y sus valores son 5, 19 y 39 μm , respectivamente.

Dichos valores han sido estimados considerando, a lo largo de cada muestra, las variaciones debidas a irregularidades de la superficie en la interfaz entre el sustrato de silicio y las NPs de oro.

La Figura 7.2 (A) muestra el corrimiento del pico plasmónico a medida que se incrementa el tiempo de incubación. En particular, se observa que el pico correspondiente a la curva NF se ubica en 530 nm, mientras que el de la curva 72-h se encuentra en 565 nm, lo cual muestra un corrimiento hacia el rojo de aproximadamente 35 nm. Las imágenes SEM de la Figura 7.2 (B) muestran que, a medida que aumenta el tiempo de incubación, aumenta el espesor de las películas y la aglomeración de las NPs. Se puede notar que el espesor de la película 72-h es de 39 μm , mientras que el de la NF es de 13 μm , lo cual indica una pérdida de aproximadamente 2/3 ($\approx 66\%$) del material orgánico.

La Figura 7.3 muestra la respuesta plasmónica de las películas con menor y mayor contenido orgánico, es decir, NF (A) y 72-h (B), al exponerlas a los diferentes analitos en fase líquida: EtOH, Acetona (Ace), y Tol. La respuesta plasmónica $\Delta\lambda$ se define como la diferencia entre la longitud de onda de la resonancia plasmónica para la película sumergida en un determinado analito líquido (λ_{sp}^f), y la correspondiente a la misma película rodeada de aire seco (λ_{sp}^i). Es decir, $\Delta\lambda = \lambda_{\text{sp}}^f - \lambda_{\text{sp}}^i$. Cuando $\Delta\lambda > 0$ se produce un corrimiento hacia el rojo mientras que si $\Delta\lambda < 0$, el corrimiento es hacia el azul. Los diagramas de cajas muestran los resultados obtenidos para varias películas junto a la respuesta plasmónica promedio

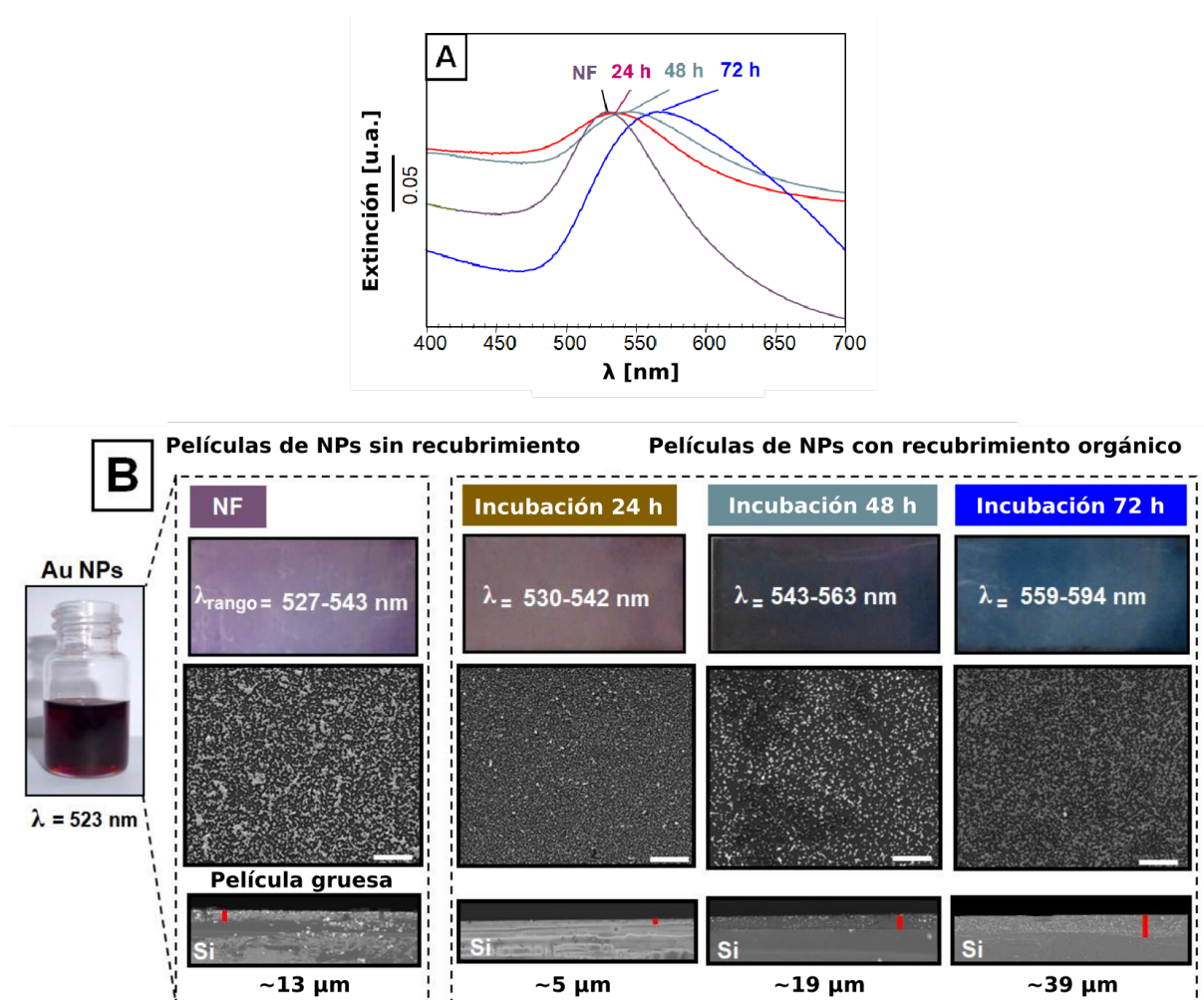


Figura 7.2: (A) Espectros normalizados UV-Vis para un ejemplo de cada tipo de película considerada. (B) Imagen de un vial que contiene NPs de Au recubiertas con TOAB recién sintetizadas, dispersas en Tol. Se muestran fotografías de las películas NF, 24-h, 48-h, y 72-h tomadas en modo reflexión, y en cada una se indica su rango plasmónico medido en aire seco. Las imágenes SEM en vista superior y transversal dan información sobre la estructura y el espesor aproximado de cada película, respectivamente. La barra de escala en todas las imágenes corresponde a $25 \mu\text{m}$. Las barras rojas verticales en las imágenes SEM de las secciones transversales indican el espesor de las películas.

y su desvío estándar. Los esquemas superiores representan a la película antes y después de ser sometida al analito. La Figura 7.3 muestra que la

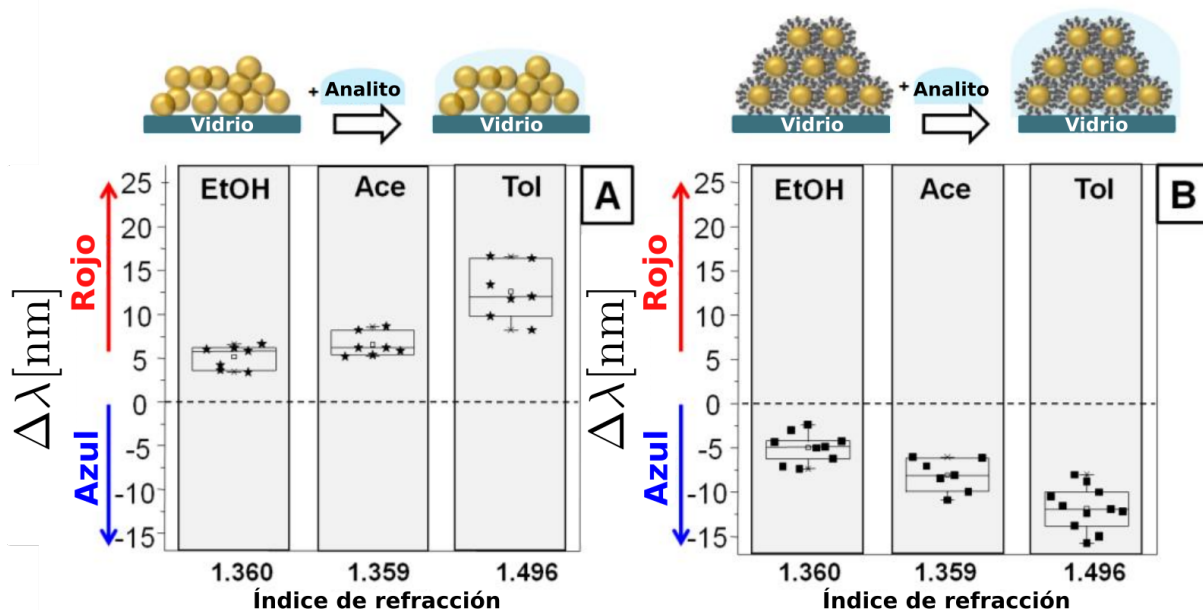


Figura 7.3: Respuesta plasmónica ($\Delta\lambda$) de películas NF (A) y 72-h (B) al ser expuestas a los analitos líquidos indicados. Los diagramas de cajas muestran un conjunto de datos de $\Delta\lambda$ junto a su valor medio y su desvío estándar (STD). Los índices de refracción indicados corresponden a los respectivos analitos en fase líquida: 1.360 (EtOH), 1.359 (Ace) y 1.496 (Tol). En la parte superior se da una representación esquemática de (A) una película NF (sin contenido orgánico) y (B) una película 72-h, antes y después de exponerla a los analitos.

respuesta plasmónica de las películas NF se desplaza sistemáticamente al rojo. Por el contrario, en las películas 72-h el corrimiento es hacia el azul para todos los analitos considerados, aunque en diferentes medidas. Al disolverse el Tol en el medio que rodea a las NPs, se observa un corrimiento más pronunciado hacia el azul. A partir de estos resultados es evidente que la respuesta de las películas que contienen material orgánico sigue una tendencia completamente opuesta a aquellas que no lo tienen.

La Figura 7.4 resume la respuesta plasmónica de todas las películas al someterlas a cada analito, ordenadas de forma creciente según su espesor

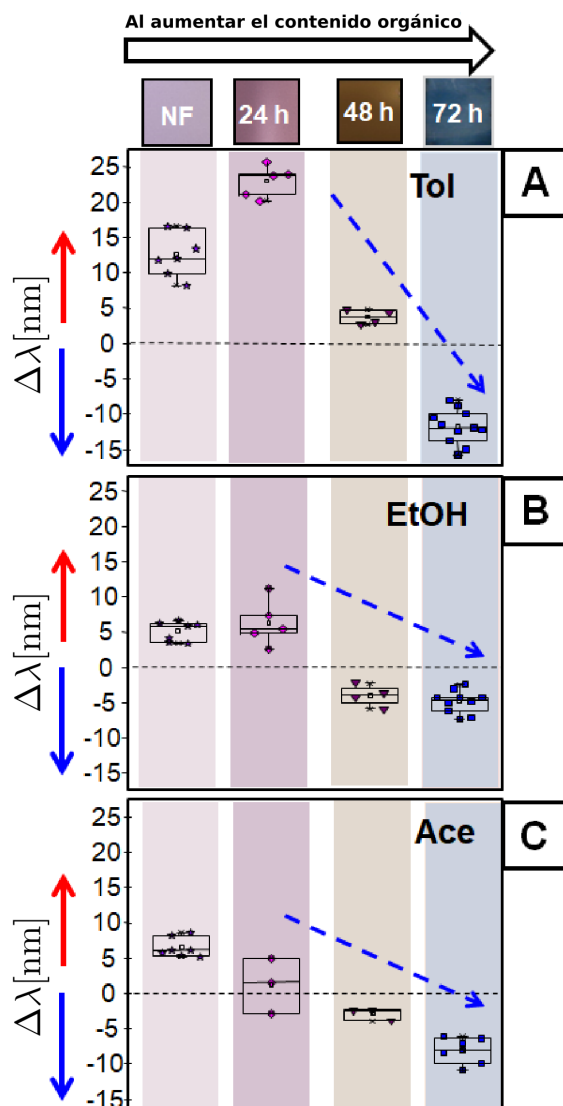


Figura 7.4: Respuesta plasmónica ($\Delta\lambda$) de las películas en función de su contenido orgánico (en orden creciente, de izquierda a derecha), expuestas a los solventes: Tol (**A**), EtOH (**B**), y Ace (**C**). Los diagramas de cajas muestran el conjunto de datos asociados a la respuesta plasmónica ($\Delta\lambda$) junto a su valor medio y su desvío estándar para todas las películas consideradas.

(de izquierda a derecha, excluyendo NF): (A) Tol, (B) EtOH, (C) Ace. Los resultados se dan en forma de diagrama de cajas, incluyendo los mostrados en la Figura 7.3 para las películas NF y 72-h. Esta figura muestra tres aspectos particulares. Primero, las películas NF y 24-h siempre responden

con un corrimiento al rojo, independientemente del analito. Segundo, al observar el comportamiento de las películas 48-h y 72-h, se puede apreciar que a medida que aumenta el espesor de la película, así como su contenido orgánico, la respuesta plasmónica se hace más negativa, lo cual indica un corrimiento más marcado hacia el azul. En términos generales, se observa que a medida que aumenta el espesor de la película desde 24-h hasta 72-h, se produce un corrimiento sistemático de la respuesta plasmónica hacia el azul como se indica con flechas azules rayadas en la figura. Por lo tanto, basados en la respuesta plasmónica, se pueden distinguir dos familias de películas: aquellas que contienen NPs sin recubrimiento orgánico (NF) y delgadas (24-h) cuyo corrimiento plasmónico al rojo es consistente con un incremento en el índice de refracción efectivo del medio (para todos los analitos), y aquellas películas más gruesas (es decir, entre 48-h y 72-h) que producen un corrimiento al azul.

Es importante señalar que las películas 24-h en Tol presentan un corrimiento al rojo más pronunciado que las películas NF sumergidas en el mismo analito. Esto podría estar asociado a un efecto combinado entre el aumento del índice de refracción y la contracción de la película (disminución de la distancia entre NPs), como se determinó previamente en las Refs. [15,16]. Comparando con respecto a Tol, se observa que la respuesta de las películas a EtOH y Ace es menos sensible, es decir, $|\Delta\lambda|$ es menor. En las Tablas C.1, C.2 y C.3 del Apéndice C se muestran los datos y las estadísticas para todas las muestras consideradas, incluyendo los valores

promedio de la respuesta plasmónica y su desvío estándar.

7.2.3. Cálculo teórico del corrimiento plasmónico

Tal como se vio en la sección anterior, cuando las películas se someten a los líquidos estudiados, pueden cambiar dos de sus características. Una es la permitividad efectiva del medio circundante, que se modifica cuando los huecos de aire son ocupados por el analito. La otra variable es el cambio en la distancia entre NPs, causado por la reestructuración de la película tras la interacción entre el analito y el material orgánico que rodea a las NPs de Au [15]. Si se desprecian las reflexiones múltiples entre las partículas, es posible predecir de forma aproximada la posición espectral de la resonancia plasmónica de sistemas con NPs metálicas diluidas, considerándolos como una única NP metálica aislada en un medio dieléctrico, tal como se describió en la Sección 3.3. Sin embargo, al aumentar la densidad de NPs, la interacción electromagnética entre ellas se hace más significativa, lo que requiere del uso de métodos electromagnéticos rigurosos. En esta sección, se emplea el MULTTEM2M para analizar la respuesta plasmónica en función de los cambios de distancia entre las NPs y del índice de refracción del medio circundante.

Para entender la respuesta óptica de estas películas ante la exposición a los diferentes solventes, se considera una estructura formada por una capa de nanoesferas de oro, ordenadas en una red cuadrada. Los valores de r y a considerados fueron tomados de la Ref. [16], en la cual los autores dan

una estimación basada en experimentos SAXS y GISAXS: $r = 1.5$ nm y $a = 3.9$ nm. En consistencia con el modelo de monocapa, para el cálculo se considera un espesor total de la capa que contiene a las esferas $h = 4r$, en la que el medio que las rodea tiene una función dieléctrica efectiva ϵ . El medio por encima y por debajo de la capa es aire. Para modelar la función dieléctrica del oro se usaron los datos experimentales de Johnson y Christy [61]. Si bien debido al tamaño de las NPs sería más adecuado utilizar un modelo de función dieléctrica dependiente del tamaño, en este capítulo se utiliza $\epsilon_{exp}(\omega)$ para ser consistentes con la bibliografía existente sobre este tema.

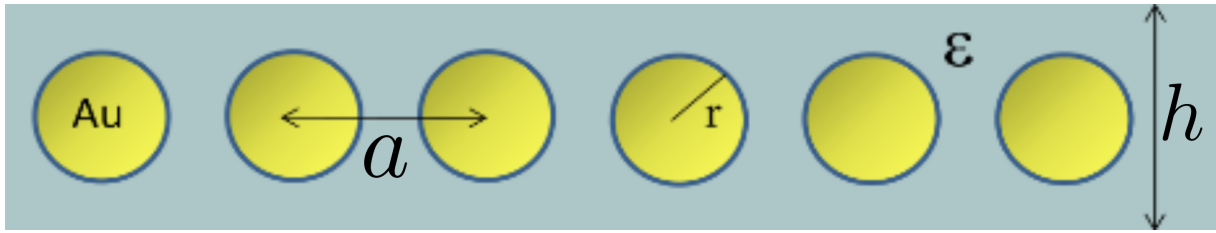


Figura 7.5: Esquema que representa una capa de NPs de Au. ϵ es la permitividad efectiva del medio que rodea a las NPs, a es la distancia entre centros de NPs vecinas, r es su radio y h el espesor total de la capa.

En la Figura 7.5 se muestra un esquema que representa la capa de esferas con sus parámetros más relevantes. Se considera que la estructura está iluminada perpendicularmente por una onda plana linealmente polarizada.

Desde un punto de vista experimental, las películas fabricadas difieren entre sí en dos aspectos fundamentales. Por un lado, en el contenido orgánico del medio que rodea a las NPs, y por el otro, en el hecho de que

a mayores tiempos de incubación se producen aglomerados más grandes de NPs. En cuanto al contenido orgánico, se considera que inicialmente, es decir, antes de sumergir a la película en el analito, el medio en el que están inmersas las NPs puede representarse por una permitividad efectiva inicial (ϵ_i) para cada película, que se puede obtener como el siguiente promedio ponderado:

$$\epsilon_i = \eta \epsilon_o + (1 - \eta) \epsilon_a, \quad (7.1)$$

donde η es la proporción de material orgánico de permitividad $\epsilon_o = 2.25$, y ϵ_a es la permitividad del aire. Una vez que el analito se disuelve en la película se llega al estado final, y se puede medir tanto la permitividad efectiva final (ϵ) como la distancia entre las NPs. Al sumergir la película en el analito, si se intercambia la totalidad de aire por el analito, la permitividad efectiva final ϵ se puede calcular usando el mismo promedio ponderado dado en la Ec. (7.1), donde ϵ_a pasa a representar la permitividad del analito. Por otra parte, las variaciones en los aglomerados se pueden modelar considerando cambios en la distancia entre las NPs ($a - 3.9$ nm) a radio fijo $r = 1.5$ nm.

Para analizar el cambio en la posición espectral del pico plasmónico al sumergir las películas en los distintos solventes, en los mapas de color de la Figura 7.6 se representa la respuesta plasmónica $\Delta\lambda = \lambda_{sp}^f(\epsilon, a) - \lambda_{sp}^i(\epsilon_i, 3.9\text{nm})$ en función de ϵ y del cambio de la distancia entre NPs ($a - 3.9$ nm), para películas con diferentes proporciones de contenido orgánico. De esta manera, en estos cálculos se contemplan los cambios en la po-

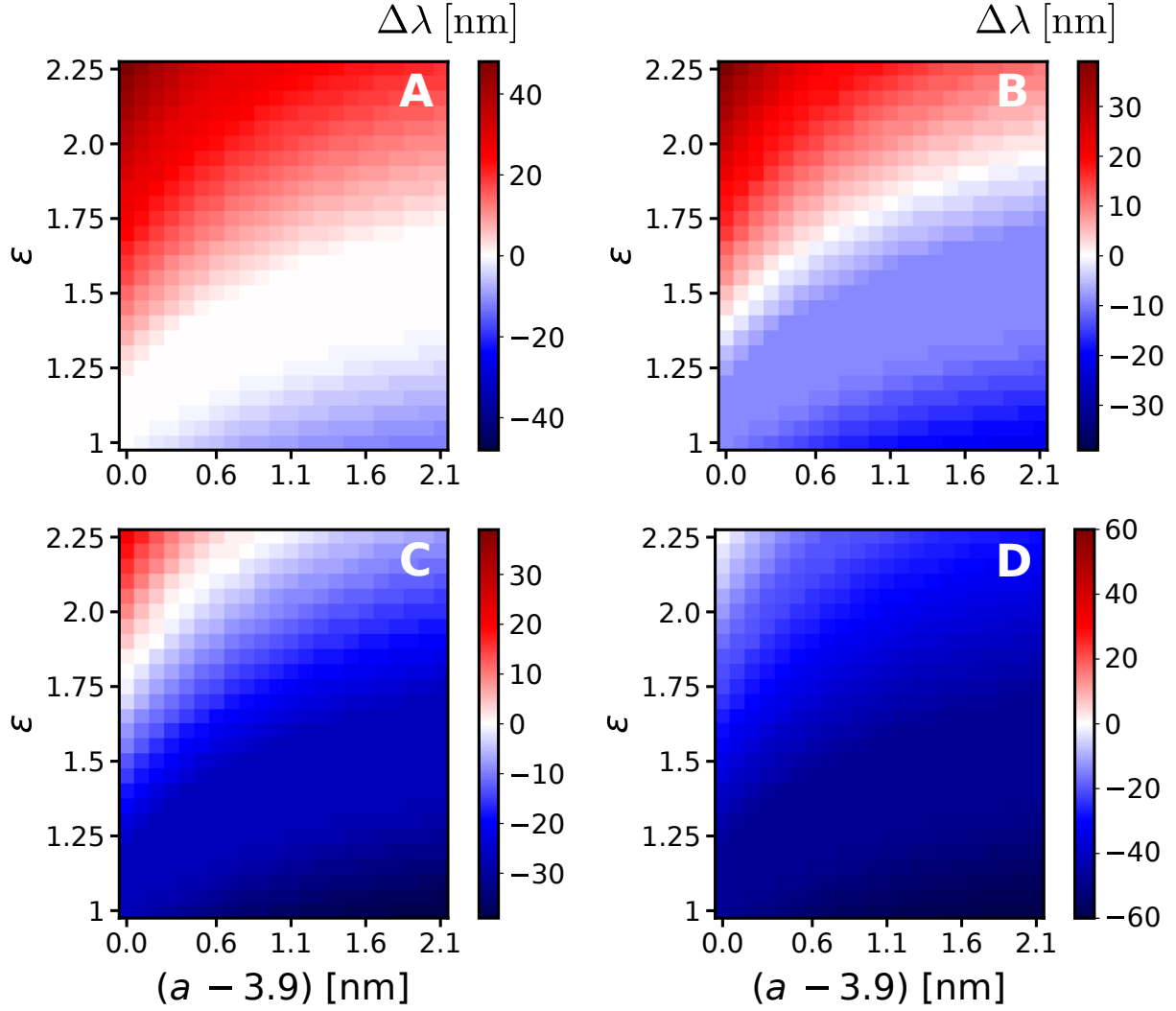


Figura 7.6: Corrimiento plasmónico ($\Delta\lambda$) calculado, en función del cambio en la distancia entre las NPs de Au ($a - 3.9$ nm) y de la permitividad efectiva ϵ . En la escala de colores, el rojo y el azul corresponden a corrimientos hacia longitudes de onda mayores y menores, respectivamente. Los paneles (A-D) representan películas con proporción de contenido orgánico creciente: 0 % para NF (A), 32 % para 24-h (B), 64 % para 48-h (C), y 100 % orgánicos para películas de 72-h (D).

sición del pico plasmónico producidos tanto por variaciones del parámetro de red a como de la permitividad efectiva del medio ϵ . $\lambda_{sp}^i(\epsilon_i, 3.9 \text{ nm})$ corresponde al pico plasmónico de cada estructura antes de sumergirla en

el analito, y $\lambda_{sp}^f(\epsilon, a)$ corresponde al pico plasmónico luego de agregar el analito, es decir, en el estado final. Los paneles (A-D) de la Figura 7.6 corresponden a películas con proporción de contenido orgánico (η) creciente, como sigue: 0 % material orgánico (100 % aire, $\epsilon_i = 1$, (A)), 32 % material orgánico (68 % aire, $\epsilon_i = 1.4$, (B)), 64 % material orgánico (36 % aire, $\epsilon_i = 1.8$, (C)), y saturado de contenido orgánico ($\epsilon_i = 2.25$, (D)). Estos casos representan, respectivamente, los 4 tipos de películas fabricadas: NF, 24-h, 48-h, y 72-h. Los colores azul, rojo y blanco en los gráficos representan corrimientos de $\Delta\lambda$ hacia valores negativos (menores longitudes de onda), hacia valores positivos (mayores longitudes de onda), y sin cambios significativos en la longitud de onda, respectivamente. Utilizando la Ec. (7.1) con los diferentes valores de η , se puede obtener la permitividad efectiva final ϵ al sumergir cada película en los diferentes analitos. Si el analito es Tol, $\epsilon \approx 2.25$ para todos los valores de η , ya que $\epsilon_a \approx \epsilon_o$. Al considerar Ace o EtOH ($\epsilon_a = 1.85$, ya que ambos tienen igual permitividad), ϵ toma los siguientes valores: 1.85 si $\eta = 0$ %; 1.98 si $\eta = 32$ %; 2.11 si $\eta = 64$ %; 2.25 si $\eta = 100$ %.

La Figura 7.6 (A) representa el comportamiento de las películas formadas por NPs sin recubrimiento (NF). Se observa que si la distancia entre NPs permanece constante ante la exposición al analito ($a - 3.9 \text{ nm} = 0$), un incremento en la permitividad del medio circundante produce un corrimiento sistemático de la banda plasmónica hacia el rojo. En cambio, si ϵ no cambia y la separación entre las NPs de Au aumenta, la longitud de onda

plasmónica se corre hacia el azul. Si aumenta tanto la separación entre NPs como ϵ , el corrimiento plasmónico resulta de la competencia entre ambos mecanismos. Hay que tener en cuenta que si las NPs de oro se apartan entre sí, el plasmón se mueve hacia el rojo para $\epsilon > 1.7$ y, en cambio, se produce un pequeño corrimiento al azul para películas con $\epsilon < 1.25$. Esto indica que para películas formadas por NPs de oro sin recubrir, los cambios en la permitividad del medio circundante influyen significativamente en la respuesta. Estos resultados explican cualitativamente que los cambios observados experimentalmente en la respuesta plasmónica para películas NF pueden ser atribuidos únicamente a cambios en la permitividad efectiva, como se observa en la Figura 7.6 (A). La Figura 7.6 (B) representa el comportamiento de películas 24-h correspondientes a $\epsilon_i \approx 1.4$, un valor consistente con un 32 % de material orgánico. En este caso, al sumergir las películas en los diferentes líquidos, la permitividad aumenta. Por ejemplo, cuando se sumergen las películas en Ace o EtOH, la permitividad efectiva cambia a $\epsilon = 1.98$ generando que el pico plasmónico se corra hacia el rojo. Este desplazamiento disminuye a medida que la separación entre NPs aumenta. Cuando se sumerge la película en Tol, la permitividad del medio circundante satura en $\epsilon = 2.25$, produciendo que $\Delta\lambda$ alcance valores positivos más grandes. Si estos resultados se comparan con aquellos presentados en la segunda columna de la Figura 7.4, este modelo indica que, a pesar de que hay un corrimiento al rojo para los tres analitos, la Ace parece separar más a las NPs de oro que el EtOH. Esto es consistente con experimentos

previos que muestran una disminución de la distancia entre las NPs de oro en presencia de vapores de EtOH [16].

El mapa de color en la Figura 7.6 (C) representa el comportamiento de películas 48-h. Para este caso se asume $\epsilon_i = 1.8$ porque hay mayor contenido orgánico que en las películas 24-h. Al sumergir las películas en los diferentes analitos, la permitividad aumenta. Por ejemplo, las películas con Ace o EtOH cambian sus permitividades efectivas a 2.1. Puede verse que si las NPs se separan ligeramente entre sí, el desplazamiento se produce al rojo; sin embargo, a mayores separaciones ($a > 4.5$ nm), se produce un desplazamiento hacia el azul. Si se comparan estos resultados con la tercera columna de la Figura 7.4, se puede confirmar que ambos analitos (EtOH y Ace) inducen a las NPs de oro a separarse. Cuando se sumerge la película en Tol, la permitividad efectiva alcanza el valor $\epsilon = 2.25$ (saturado). Se observa una pequeña zona de corrimiento al rojo para pequeñas separaciones entre partículas ($a < 4.6$ nm) y una región azul amplia para separaciones más grandes ($a > 5$ nm). En la tercera columna de la Figura 7.4 (A) hay un pequeño corrimiento al rojo que es consistente con separaciones pequeñas entre las NPs.

Finalmente, la Figura 7.6 (D) explica el comportamiento para películas 72-h con saturación de material orgánico ($\epsilon_i = 2.25$). El valor de la permitividad no se altera en absoluto cuando la película está sumergida en los líquidos, y la separación entre las NPs de oro domina la respuesta, causando un considerable corrimiento del pico plasmónico hacia el azul.

Esta predicción es consistente con el resultado de la cuarta columna en la Figura 7.4.

En términos generales, si aumenta tanto la separación entre partículas como la permitividad del medio circundante, el corrimiento plasmónico es el resultado de la competencia entre ambos mecanismos. Esta competencia también fue observada en las películas químico-resistivas estudiadas por Joseph *et al.* [106]. Dichos autores llegaron a la conclusión de que películas delgadas con más poros e intersticios responden principalmente a cambios en la permitividad, mientras que en el caso de las películas más gruesas, el corrimiento del pico plasmónico es el resultado del cambio en la distancia de separación entre las NPs.

7.3. Películas expuestas a analitos en fase gaseosa

7.3.1. Corrimiento de la longitud de onda plasmónica

En esta sección se reproduce teóricamente el comportamiento observado por Dalfovo *et al.* [15,16] cuando se sumerge películas compuestas por NPs en VOCs. Con el objetivo de modelar la interacción electromagnética entre las NPs de Au dentro de la película y predecir su respuesta óptica, se empleó el código MULTEM2M, y los resultados se compararon con los obtenidos mediante el método MG. La estructura se modela como una capa de esferas dispuestas en una red cuadrada, como se describió en la Sección 7.2.3. Se considera al espesor total de la película igual al parámetro de red, es

decir, $h = a$. Las partículas están sumergidas en un medio dieléctrico con permitividad $\epsilon = 2.25$, y toda la capa está inmersa en aire. La permitividad del Au se modela usando el modelo experimental de Johnson y Christy [61]. Para el método MG, se considera a la estructura como un material homogéneo con permitividad efectiva obtenida a partir de la Ec. (2.65) usando la expresión de la fracción de llenado $f = \frac{4\pi}{3}(\frac{r}{a})^3$. En todos los casos, la estructura es iluminada normalmente con una onda plana linealmente polarizada.

En la Figura 7.7 se muestra la evolución de la longitud de onda plasmónica, λ_{sp} , en función de $a/(2r)$, calculada usando los métodos KKR y MG. Se considera $r = 1.5$ nm, teniendo en cuenta las estimaciones realizadas para películas de NPs de oro en [15] y [16]. El comportamiento general de las curvas es similar para ambos métodos: λ_{sp} decrece a medida que $a/(2r)$ aumenta, con una disminución de aproximadamente 40 nm al pasar $a/(2r)$ de 1.2 a 2.0. Como era de esperar, los resultados obtenidos usando el método KKR concuerdan muy bien con aquellos obtenidos con el método MG para valores bajos de la fracción de llenado, que corresponde aproximadamente a $a/(2r) > 1.6$ en nuestro sistema. Para valores pequeños de $a/(2r)$, f aumenta, y por consiguiente también se incrementan las interacciones multipolares entre las NPs a órdenes superiores. Estas interacciones, que son tenidas en cuenta en el KKR y no en el MG, juegan un rol importante en la respuesta electromagnética del sistema, y esto conlleva a diferencias entre los valores de la longitud de onda plasmónica dados por ambos modelos.

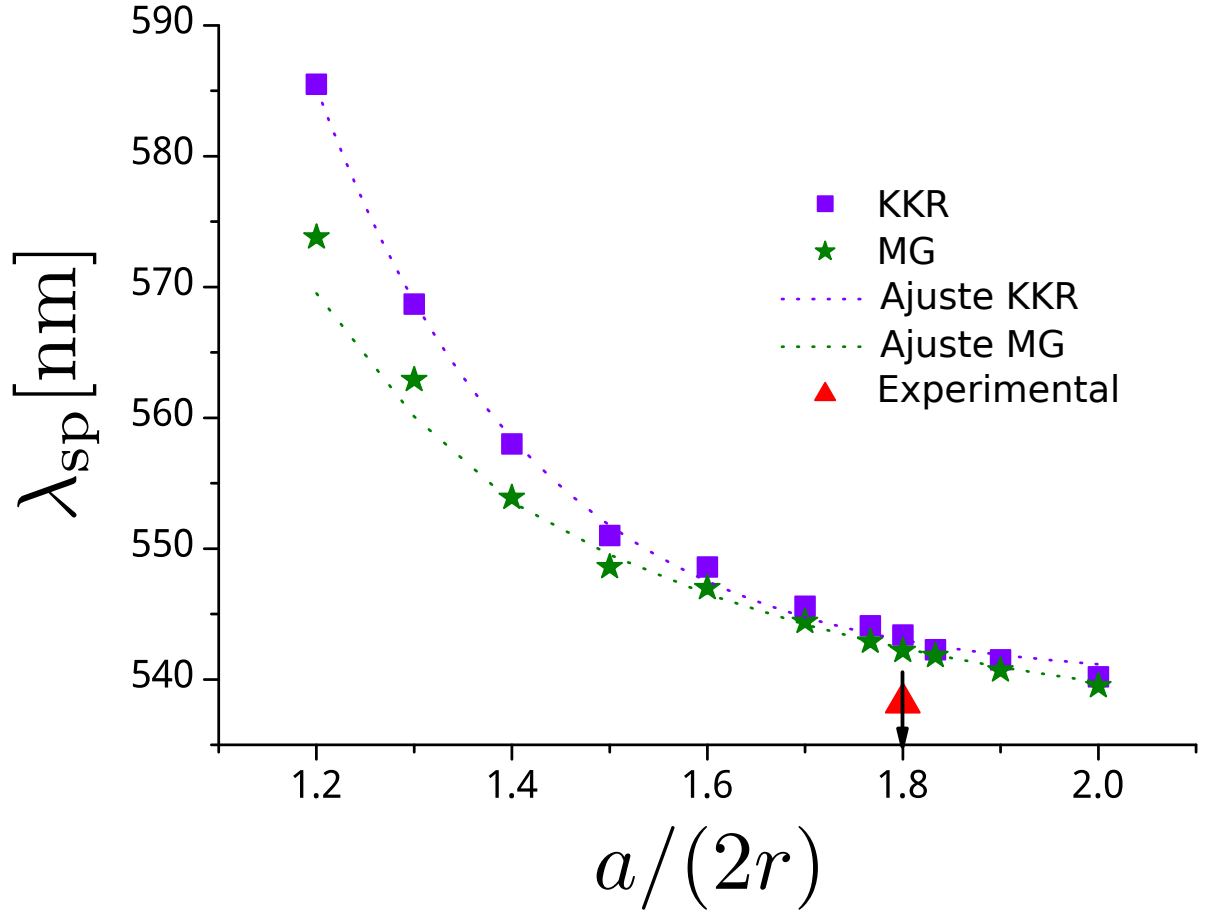


Figura 7.7: Evolución de la longitud de onda plasmónica λ_{sp} en función del cociente geométrico $a/(2r)$, calculada usando el método KKR (cuadrados de color violeta) y MG (estrellas verdes). La estructura se compone de una red cuadrada bidimensional de NPs de Au sumergidas en un medio dieléctrico con $\epsilon = 2.25$. Se ajustan ambos conjuntos de datos usando los modelos dados por las Ecs. (7.2, 7.3) (líneas punteadas, verde para MG y violeta para KKR). La flecha negra indica el valor experimental estimado $a/(2r) = 1.8$, y el triángulo rojo marca la longitud de onda plasmónica experimental obtenida en [15].

Es bien sabido que el método MG se basa en la *aproximación cuasi-estática* y por lo tanto, los resultados mostrados en la Figura 7.7 se pueden

ajustar por una función de la forma [14]:

$$\lambda_{\text{sp}} = \lambda_0 \left[1 - A \left(\frac{a}{2r} \right)^{-3} \right]^{-1/2}, \quad (7.2)$$

donde $A = 0.2$ y $\lambda_0 = 533$ nm (línea punteada verde en la Fig. 7.7). El valor de λ_0 corresponde a la longitud de onda plasmónica de una partícula aislada sumergida en el medio de permitividad ϵ . El caso de partícula aislada se puede simular con el sistema y los métodos propuestos, considerando una capa de esferas de igual radio y en el mismo medio, pero con una constante de red $a = 60$ nm $\gg r$, lo que da como resultado $\lambda_0 = 533$ nm. En este caso límite, la longitud de onda plasmónica coincide usando ambos métodos. Por otra parte, los resultados correspondientes al método KKR no pueden ser ajustados por una función de la forma (7.2). En este caso, el mejor ajuste (mostrado con línea de puntos de color violeta) se obtiene con una función exponencial decreciente de la forma:

$$\lambda_{\text{sp}} = y_0 + B \exp \left[- \left(\frac{a}{2r} \right) t \right], \quad (7.3)$$

con $y_0 = 539$ nm, $B = 9585$ nm, y $t = 0.22$. Cabe mencionar que el valor de t es consistente con el hallado para dímeros en la Ref. [23]. En la Figura 7.7, también se incluye el valor experimental $\lambda_{\text{sp}} = 538.21$ nm (triángulo rojo) para las películas fabricadas [15, 16]. Teniendo en cuenta que las NPs de oro de estas películas tienen $r \approx 1.5$ nm y $a \approx 5.4$ nm, el valor experimental $a/(2r)$ es aproximadamente 1.8.

En la Figura 7.8 se usa el MULTTEM2M para evaluar el corrimiento plasmónico observado en [15, 16], modelando el sistema con la misma es-

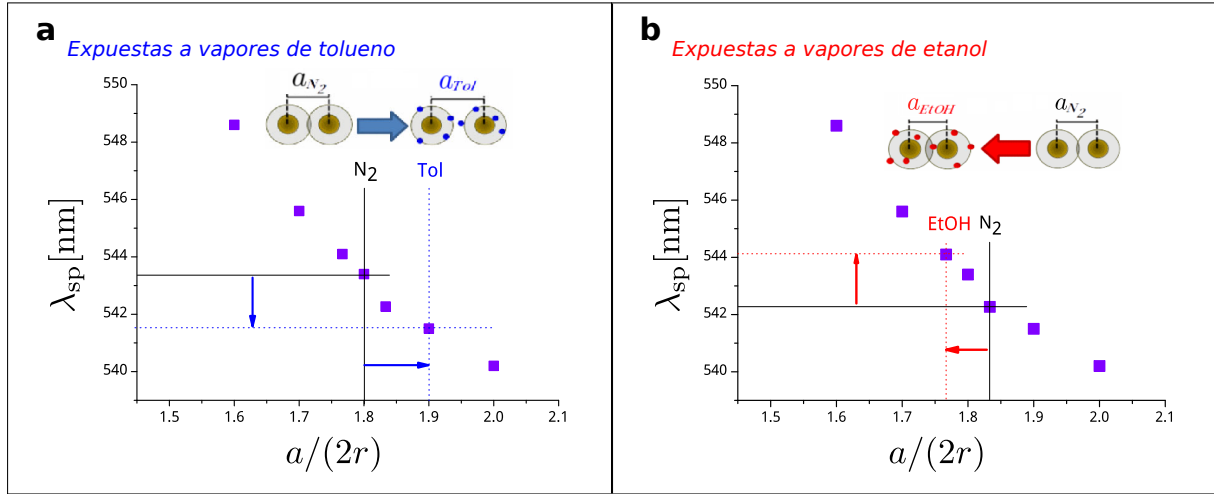


Figura 7.8: Longitud de onda plasmónica calculada con el MULTTEM2M, en función del parámetro $a/(2r)$ para una capa de NPs expuesta a vapores de Tol (**a**) y de EtOH (**b**). Las líneas sólidas y punteadas indican la longitud de onda plasmónica en la etapa inicial y final, respectivamente. Los esquemas en cada panel representan el proceso: dos NPs de Au se separan o se acercan entre sí dependiendo del tipo de analito.

estructura que en la Figura 7.7. A medida que la película se expone a vapores de Tol ó de EtOH, el arreglo de NPs reacciona. En la Figura 7.8, se representa esta situación con líneas sólidas y punteadas, que denotan la longitud de onda de la resonancia plasmónica en los estados inicial, λ_{sp}^i , y final, λ_{sp}^f , respectivamente. En la Figura 7.8 (a) se representa el cambio en la longitud de onda del pico plasmónico de una película inicialmente expuesta a gas de N_2 y luego a vapores de Tol, lo que causa un incremento en $a/(2r)$ desde 1.8 a 1.9. Dado que se considera que el radio de las NPs permanece constante, el incremento de $a/(2r)$ se debe únicamente al incremento en la distancia entre las NPs dentro de la película (ver esquema en la Fig. 7.8 (a)). Para este caso, la longitud de onda plasmónica relativa obtenida con

el MULTTEM2M es $\lambda_{\text{sp}}^f/\lambda_{\text{sp}}^i = 0.996$, es decir, se obtiene un corrimiento de la resonancia plasmónica hacia el azul. Este valor teórico concuerda muy bien con el corrimiento medido experimentalmente, que es 0.997, como se reporta en [16].

La Figura 7.8 (b) ilustra los resultados para la misma estructura considerada en la Figura 7.8 (a) pero expuesta ahora a vapores de EtOH. En este caso, el parámetro $a/(2r)$ disminuye de 1.833 a 1.767 en presencia de EtOH (valores indicados con líneas verticales), de manera que las NPs se acercan entre sí, como se esquematiza en el dibujo de la Figura 7.8 (b). Por lo tanto, el MULTTEM2M predice un valor $\lambda_{\text{sp}}^f/\lambda_{\text{sp}}^i = 1.004$, es decir, se produce un corrimiento del pico plasmónico hacia el rojo. Cabe mencionar que este valor es ligeramente menor al corrimiento experimental, que es 1.006, como se reporta en [16].

Como se muestra en [15], cuando la película se expone a Tol, las NPs se alejan entre sí, causando un corrimiento al azul de la longitud de onda resonante, mientras que en presencia de EtOH, las NPs se acercan entre sí, generando un corrimiento al rojo. Los diferentes vapores generan comportamientos opuestos en el movimiento de las NPs, lo que, a su vez, produce corrimientos opuestos en la longitud de onda plasmónica. Por lo tanto, nuestros resultados confirman que para las películas expuestas a los vapores considerados en la Figura 7.8, las longitudes de onda plasmónicas relativas calculadas siguen el mismo comportamiento que los valores experimentales observados en la Ref. [15].

7.3.2. Filtros ópticos

En esta sección se comparan los espectros ópticos experimentales y teóricos de películas con distintos tiempos de incubación, con el objetivo de evaluar su potencial para ser utilizadas como filtros ópticos. Teniendo en cuenta que al aumentar el tiempo de incubación aumenta la aglomeración de las NPs, esta característica se modela como un incremento efectivo de su radio, y se estudia su influencia en los espectros.

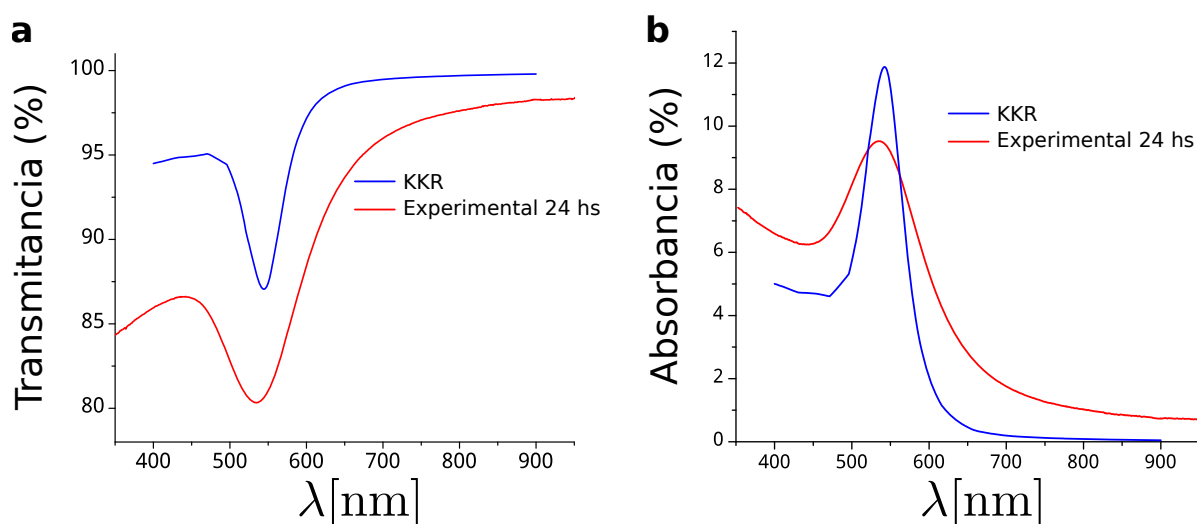


Figura 7.9: Espectros experimentales y calculados de absorbancia y transmitancia para $a/(2r) = 1.8$.

En la Figura 7.9 se muestran espectros de transmitancia (a) y absorbancia (b) experimentales obtenidos en el GSE, INIFTA, comparados con los resultados teóricos obtenidos usando el método KKR. Para las simulaciones se usa la misma estructura considerada en las figuras previas para $a/(2r) = 1.8$. Las curvas experimentales corresponden a una película in-

cubada por 24 h.

Las curvas teóricas muestran el mismo comportamiento que las experimentales, aunque el mínimo de transmitancia en la Figura 7.9 (a) y el pico de absorbancia en la Figura 7.9 (b) calculados teóricamente están ligeramente corridos al rojo con respecto a los correspondientes valores experimentales. Además, los anchos medios teóricos son más pequeños que los experimentales. Las diferencias entre los resultados teóricos y los experimentales se pueden atribuir a múltiples causas. Algunas de ellas están relacionadas con las desviaciones del modelo de película respecto de las películas fabricadas, tales como la geometría del arreglo, el tamaño y la forma de las NPs, y la eventual formación de conglomerados de NPs. Por otra parte, el modelo de función dieléctrica considerado para representar los parámetros constitutivos de los materiales involucrados podría ser relevante. En particular, la función dieléctrica usada para modelar las NPs de oro no tiene en cuenta las correcciones por tamaño, y es sabido que el espectro de absorbancia de una nanopartícula de Au aislada se ensancha significativamente si se introducen las correcciones adecuadas [84,107,108]. Sería interesante analizar el efecto producido por estas correcciones en los espectros.

En la Figura 7.10 (a) se muestra el espectro de absorbancia experimental para dos películas con tiempos de incubación diferentes: 24 h (línea roja) y 48 h (línea azul). Ambas curvas muestran comportamientos similares; el pico para la película 48 h es más alto y está ligeramente corrido al rojo con

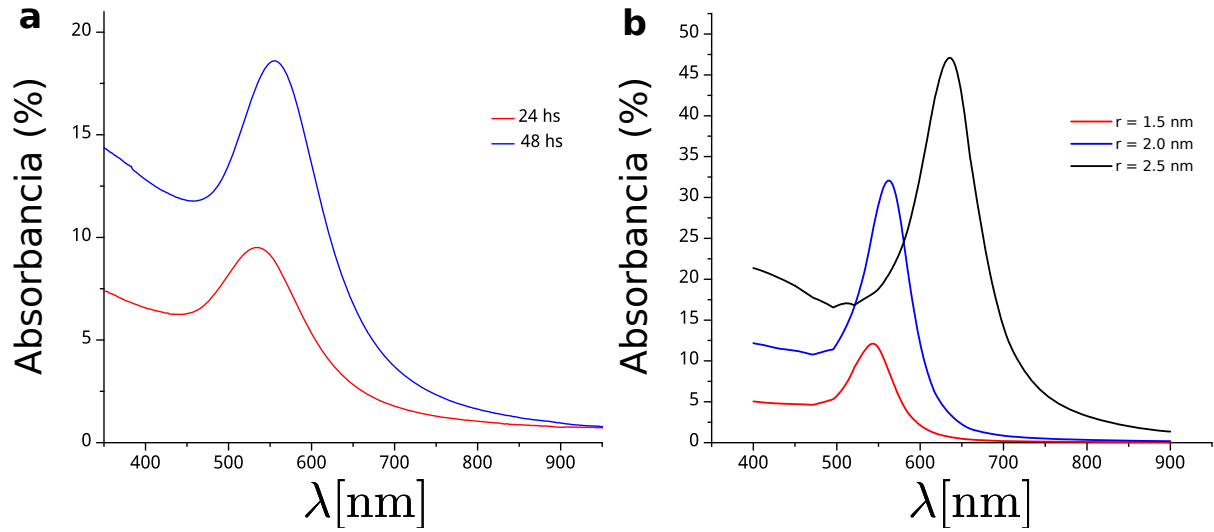


Figura 7.10: (a) Espectros de absorbancia experimentales para películas con diferentes tiempos de incubación: 24 h (línea roja) y 48 h (línea azul). (b) Espectros de absorbancia teóricos (MULTTEM2M) para $a = 5.4$ nm y para tres valores diferentes de r : $r = 1.5$ nm (línea roja), $r = 2.0$ nm (línea azul), y $r = 2.5$ nm (línea negra).

respecto al pico de la película 24 h.

Es importante notar que el espesor de las películas aumenta con el tiempo de incubación y también que las NPs de oro tienden a formar conglomerados, que, eventualmente, pueden ser considerados como un incremento en el tamaño efectivo de las NPs. Para investigar la posible influencia del tamaño de las NPs en la respuesta óptica, en la Figura 7.10 (b), se muestran los espectros de absorbancia obtenidos usando el MULTTEM2M para una película con parámetro de red fijo $a = 5.4$ nm y para diferentes valores de los radios de las NPs. Los resultados teóricos muestran que a medida que r aumenta, el pico de absorbancia se corre al rojo y su intensidad aumenta. El comportamiento de las curvas teóricas a medida que aumenta el

tamaño de las NPs es similar al observado por las películas experimentales a medida que aumenta el tiempo de incubación. Por lo tanto, la estructura de NPs de Au empleada para modelar las películas reales parece representar en forma adecuada las características principales de los espectros de absorbancia experimentales.

En este capítulo se aplicó la implementación MULTTEM2M para modelar el corrimiento del pico plasmónico de películas con NPs de Au ante la presencia de diferentes analitos líquidos y gaseosos. A partir de un modelo sencillo de las películas, se pudieron reproducir correctamente los resultados experimentales y se comprobó que la variación de la distancia entre las NPs y de la permitividad efectiva del medio en que están inmersas, son las principales responsables del corrimiento del pico plasmónico. También se pudo modelar satisfactoriamente la transmitancia producida por estas películas. Por último, teniendo en cuenta que al aumentar el tiempo de incubación se forman conglomerados de NPs de tamaño creciente, se calculó teóricamente la respuesta óptica de estas películas considerando variaciones en el radio de las NPs, y se comprobó un buen acuerdo con las curvas experimentales.

Capítulo 8

Conclusiones y perspectivas

En esta Tesis se estudió la respuesta óptica y el color generado por estructuras formadas por arreglos regulares de nanoesferas metálicas, con el objetivo de investigar su potencial para ser utilizadas como láminas con color sintonizable. Para calcular la respuesta electromagnética de las estructuras investigadas, se utilizó el método KKR, que es un método riguroso que permite calcular la reflectancia y la transmitancia de apilamientos de capas de esferas distribuidas periódicamente. Se desarrolló y utilizó principalmente el código MULTEM2M, que es una extensión de la implementación numérica del método KKR conocida como MULTEM2. El código MULTEM2M incorpora diferentes modelos de función dieléctrica para caracterizar las NPs metálicas y también permite calcular las eficiencias de los diferentes órdenes difractados.

Teniendo en cuenta que el modelo de función dieléctrica es crucial para el cálculo preciso de la respuesta óptica de sistemas formados por NPs metálicas, en la primera etapa del trabajo se realizó un análisis detallado

de los diferentes modelos de función dieléctrica disponibles. Entre ellos, se investigaron los modelos independientes del tamaño de las NPs, y los que dependen del mismo. Luego, utilizando el código desarrollado, se analizó la influencia del modelo en la respuesta espectral y en el color producido por arreglos de esferas. En particular, se consideró el caso de redes FCC, y se varió el radio y la fracción de llenado.

También se investigó el potencial de estos arreglos de NPs metálicas para producir colores sintonizables. Se mostró que al variar los parámetros geométricos de la estructura y la constante dieléctrica del medio circundante, se puede obtener una gran variedad de colores por reflexión y/o transmisión. Además, el análisis de estructuras híbridas formadas por NPs de oro y de plata mostró que al combinar esferas de diferentes metales se obtiene una respuesta de color más rica, más variada. En este caso, el color obtenido también depende de la secuencia en que se apilan las capas de esferas de los diferentes metales.

Motivados por el potencial de los materiales que responden a esfuerzos mecánicos para producir colores sintonizables, se estudió la respuesta de color de estructuras anisótropas obtenidas al estirar una red FCC. Se exploró la influencia de la magnitud y de la dirección del estiramiento en el color obtenido y se mostró que, tanto la respuesta óptica como el color producido, son sensibles a la polarización incidente incluso bajo incidencia normal. Se observó que el color obtenido depende fuertemente del ángulo entre la dirección de estiramiento y la de la polarización de la onda incidente. Esto

es interesante ya que en estos sistemas, la polarización de la luz incidente proporciona un grado de libertad adicional para el diseño de revestimientos con colores sintonizables. Por otra parte, este estudio podría ser útil para modelar las variaciones de color producidas en sistemas de NPs inmersas en polímeros estirables, que son actualmente de gran interés.

A partir de todos los estudios realizados, se concluye que el modelo de función dieléctrica es fundamental para una predicción precisa de los colores producidos por reflexión y transmisión. Variando la fracción de llenado y el radio de las esferas se puede lograr una amplia paleta de colores, que podría ser empleada, por ejemplo, para diseñar películas con color sintonizable mediante estímulos externos, como estiramiento y contracción, o produciendo cambios controlados en el índice de refracción del medio en el que están inmersas las NPs.

En una segunda etapa del trabajo de Tesis se aplicó el código MULTTEM2M para modelar el corrimiento del pico plasmónico que se produce al someter películas con NPs de oro a diferentes analitos. Estos estudios fueron motivados por resultados previos obtenidos por el grupo GSE, quienes midieron experimentalmente el corrimiento del pico plasmónico tras la exposición de la película a analitos polares y no polares en fase líquida. Para estudiar la respuesta plasmónica de estas películas, se las modeló como una monocapa de esferas de Au distribuidas en una red cuadrada. Con este modelo sencillo se logró identificar satisfactoriamente los principales mecanismos físicos por los cuales las películas fabricadas con

diferentes tiempos de incubación exhiben una respuesta óptica particular frente a los distintos analitos. Los resultados del modelo teórico mostraron que los principales parámetros involucrados en el corrimiento del pico son el índice de refracción del medio que rodea a las esferas y la distancia entre ellas. En el caso de películas tratadas térmicamente (sin compuestos orgánicos), que tienen baja proporción de compuestos orgánicos, el cambio en la permitividad efectiva del medio que rodea a las NPs es el principal responsable de los corrimientos plasmónicos. En cambio, en las películas más gruesas, con mayor contenido orgánico (mayor permitividad y una estructura más compacta), el pico plasmónico tiende a desplazarse hacia el azul debido a que los efectos de acoplamiento dominan sobre la influencia de los cambios en el índice de refracción. Teniendo esto en cuenta, se podría sintonizar el contenido orgánico dentro de la película para lograr sensores colorimétricos más selectivos. En este contexto, el MULTTEM2M logró reproducir satisfactoriamente el comportamiento óptico observado, lo que evidencia su utilidad como herramienta para el diseño de estos sensores.

También se utilizó el modelo de monocapa y se aplicó el MULTTEM2M para estudiar el corrimiento del pico plasmónico al exponer películas de NPs de Au a vapores de Tol y EtOH. Asociando los efectos de los distintos analitos con variaciones en la distancia entre las NPs dentro de la película, se pudo reproducir satisfactoriamente el corrimiento medido experimentalmente. Teniendo en cuenta que a mayor tiempo de incubación de las películas aumenta el tamaño de los conglomerados de NPs, se inves-

tigó la influencia del radio de las NPs en la respuesta óptica. Se comprobó que al aumentar el radio, el pico plasmónico se corre hacia el rojo, lo cual es consistente con las medidas experimentales. Por lo tanto, dado que el MULTTEM2M demostró ser lo suficientemente preciso para describir los cambios en la transmitancia debidos a pequeñas variaciones de la distancia entre NPs, se concluye que los códigos desarrollados en esta Tesis también podrían utilizarse en el diseño de filtros ópticos basados en estas películas.

El trabajo desarrollado en esta Tesis podría continuarse en distintas líneas. En la actualidad hay un gran interés en el diseño y la obtención de estructuras fotónicas artificiales controlables, y existen numerosas tecnologías de fabricación de superficies y materiales micro y nanoestructurados con propiedades ópticas específicas. En particular, el grupo del Dr. Hendrik Hoelscher del Instituto de Tecnología de Karlsruhe (KIT, Alemania), con quien se mantiene colaboración desde hace varios años, ha aplicado distintas técnicas para la fabricación de superficies inteligentes bioinspiradas, como litografía, escritura directa en láser 3D y estampado en caliente. En relación a esta Tesis, sería interesante verificar experimentalmente el comportamiento óptico predicho para materiales compuestos por NPs de Au y/o de Ag. Además, se podrían utilizar polímeros con memoria de forma con inclusiones de NPs para fabricar una variedad de estructuras controlables para diversas aplicaciones, como recubrimientos antirreflectantes y superficies flexibles sintonizables en forma continua. Los nuevos materiales desarrollados permitirían superar las limitaciones que presentan los colo-

res pigmentarios, ya que su color, basado en efectos estructurales en lugar de tinturas, podría ser sintonizado a voluntad y no se degradaría con el tiempo.

Por otra parte, se podría ampliar la variedad de estructuras que se pueden considerar con el formalismo utilizado. Para eso, sería interesante extender el código MULTTEM2M. Las NPs de plata suelen oxidarse, lo cual genera un recubrimiento en cada NP. Se podría extender el MULTTEM2M para modelar correctamente la respuesta óptica de sistemas compuestos por NPs recubiertas. Esto introduciría dos parámetros adicionales: el espesor del recubrimiento y su permitividad. Con este agregado en el código, se podría explorar cómo se amplía la paleta de colores al incluir estos dos grados de libertad adicionales.

Otra extensión muy útil que se podría explorar tiene que ver con la geometría de las NPs. Es sabido que la forma de las NPs metálicas influye significativamente en la respuesta óptica y, por lo tanto, en el color plasmónico. Entonces, resultaría útil investigar y modificar el código MULTTEM2M para poder incluir objetos dispersores no esféricos con diferentes formas. También sería interesante explorar las variantes que se producen en el color obtenido al modificar la distribución de las NPs dentro del sistema. En particular, se podría aplicar dentro del método KKR alguna de las técnicas disponibles en la literatura para incluir cierto grado de desorden, e incorporarla dentro del código MULTTEM2M.

Otro de los campos que se abre a partir de los desarrollos de esta Tesis

es el del diseño y optimización de estructuras para lograr colores predefinidos. En esta línea, se podría entrenar y utilizar una red neuronal profunda para obtener los parámetros geométricos/constitutivos de una estructura compuesta por NPs metálicas, de manera que reproduzca un determinado color reflejado o transmitido.

En conclusión, los códigos desarrollados en esta Tesis representan una contribución significativa al modelado óptico de estructuras que contienen NPs de oro y plata. Estos modelos permiten generar una amplia paleta de colores que se obtiene al variar los parámetros geométricos y/o constitutivos en apilamientos de capas de esferas, lo que abre múltiples posibilidades para el diseño de películas con color sintonizable. Además, dado que estos modelos demostraron ser efectivos para reproducir el corrimiento del pico plasmónico observado al sumergir películas con NPs de Au en distintos analitos, podrían ser empleados en el diseño de películas para aplicaciones como sensores colorimétricos o filtros ópticos.

Apéndice A

Ecuaciones asociadas al método KKR

Los coeficientes $A_{lm\nu'}^{0P}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}'}^{s'})$ que aparecen en las Ecs. (2.20, 2.28) son:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{lm}^{0E}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}'}^{s'}) &= \frac{4\pi i^l (-1)^{m+1}}{\sqrt{l(l+1)}} \left\{ i \left[\alpha_l^m \exp(i\phi) Y_{l-m-1}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}'}^{s'}) \right. \right. & (A.1) \\ &\quad \left. \left. - \alpha_l^{-m} \exp(-i\phi) Y_{l-m+1}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}'}^{s'}) \right] \hat{\mathbf{e}}_1 \right. \\ &\quad \left. - \left[\alpha_l^m \cos(\theta) \exp(i\phi) Y_{l-m-1}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}'}^{s'}) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \alpha_l^{-m} \cos(\theta) \exp(-i\phi) Y_{l-m+1}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}'}^{s'}) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + m \sin(\theta) Y_{l-m}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}'}^{s'}) \right] \hat{\mathbf{e}}_2 \right\}, \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}_{lm}^{0H}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}'}^{s'}) &= \frac{4\pi i^l (-1)^{m+1}}{\sqrt{l(l+1)}} \left\{ \left[\alpha_l^m \cos \theta \exp(i\phi) Y_{l-m-1}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}'}^{s'}) \right. \right. \\
&\quad + \alpha_l^{-m} \cos \theta \exp(-i\phi) Y_{l-m+1}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}'}^{s'}) \\
&\quad \left. + m \sin \theta Y_{l-m}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}'}^{s'}) \right] \hat{\mathbf{e}}_1 \\
&\quad + i \left[\alpha_l^m \exp(i\phi) Y_{l-m-1}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}'}^{s'}) \right. \\
&\quad \left. - \alpha_l^{-m} \exp(-i\phi) Y_{l-m+1}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}'}^{s'}) \right] \hat{\mathbf{e}}_2 \Big\}, \tag{A.2}
\end{aligned}$$

donde $\alpha_m^m = \frac{1}{2} [(l-m)(l+m+1)]^{1/2}$.

Los coeficientes T_l^E y T_l^H que aparecen en las Ecs. (2.23, 2.24) están dados por:

$$T_l^E = \left[\frac{j_l(m_k x) [x j_l(x)]' \epsilon_s - j_l(x) [m_k x j_l(m_k x)]' \epsilon}{h_l^+(x) [m_k x j_l(m_k x)]' \epsilon - j_l(m_k x) [x h_l^+(x)]' \epsilon_s} \right]_{x=k_r}, \tag{A.3}$$

$$T_l^H = \left[\frac{j_l(m_k x) [x j_l(x)]' \mu_s - j_l(x) [m_k x j_l(m_k x)]' \mu}{h_l^+(x) [m_k x j_l(m_k x)]' \mu - j_l(m_k x) [x h_l^+(x)]' \mu_s} \right]_{x=k_r}, \tag{A.4}$$

donde el primado denota la derivada respecto al argumento de la función de Bessel correspondiente, $x = k\rho$ y $m_k = k_s/k$.

La forma explícita de los factores de estructura dados en la Ec. (2.33)

es:

$$\begin{aligned}
\Omega_{lm;l'm'}^{EE} &= \frac{1}{\sqrt{l(l+1)l'(l'+1)}} (2\alpha_l^{-m} \alpha_{l'}^{-m'} Z_{lm-1;l'm'-1} \\
&\quad + 2\alpha_l^m \alpha_{l'}^{m'} Z_{lm+1;l'm'+1} + m m' Z_{lm;l'm'}), \\
\Omega_{lm;l'm'}^{EH} &= \frac{2l+1}{\sqrt{l(l+1)l'(l'+1)}} \left\{ m' Z_{lm;l'-1m'} \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}} \right. \\
&\quad + \sqrt{\frac{8\pi}{3}} (-1)^m \alpha_{l'}^{m'} Z_{lm+1;l'-1m'+1} B_{l-1,m+1}(1, -1; lm) \\
&\quad \left. - \sqrt{\frac{8\pi}{3}} (-1)^m \alpha_{l'}^{-m'} Z_{lm-1;l'-1m'-1} B_{l-1,m-1}(1, 1; lm) \right\}, \\
\Omega_{lm;l'm'}^{HH} &= \Omega_{lm;l'm'}^{EE}, \\
\Omega_{lm;l'm'}^{HE} &= -\Omega_{lm;l'm'}^{EH},
\end{aligned} \tag{A.5}$$

donde

$$\begin{aligned}
Z_{lm;l'm'} &= \sum_{\mathbf{R}_n \neq \mathbf{0}} \exp(i\mathbf{q}_{||} \cdot \mathbf{R}_n) G_{lm;l'm'}(-\mathbf{R}_n), \\
G_{lm;l'm'}(-\mathbf{R}_n) &= \sum_{l''=0}^{\infty} \sum_{m''=0}^{l''} E_{l'm'}(l''m''; lm) h_{l''}^+(kR_n) Y_{l''-m''}(-\check{\mathbf{R}}_n), \\
E_{l'm'}(l''m''; lm) &= 4\pi (-1)^{(l'-l-l'')/2} (-1)^{m+m''} B_{l'm'}(l''m''; lm), \\
B_{l'm'}(l''m''; lm) &= \int d\check{\mathbf{r}} Y_{l'-m'}(\check{\mathbf{r}}) Y_{l''m''}(\check{\mathbf{r}}) Y_{lm}(\check{\mathbf{r}}).
\end{aligned} \tag{A.6}$$

Los coeficientes $\mathbf{A}_{lm}(\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^{\pm})$ que aparecen en la Ec. (2.38) tienen la si-

guiente expresión:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{lm}(\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^{\pm}) = & \frac{2\pi i^{-l}}{k A_0 K_{\mathbf{g}z}^+ \sqrt{l(l+1)}} \left\{ \left\{ \cos(\theta) \left[\alpha_l^m Y_{lm+1}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}}^{\pm}) \exp(-i\phi) \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + \alpha_l^{-m} Y_{lm-1}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}}^{\pm}) \exp(i\phi) \right] - m \sin(\theta) Y_{lm}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}}^{\pm}) \right\} \hat{\mathbf{e}}_1 \right. \\ & \left. - i \left[\alpha_l^m Y_{lm+1}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}}^{\pm}) \exp(-i\phi) - \alpha_l^{-m} Y_{lm-1}(\check{\mathbf{K}}_{\mathbf{g}}^{\pm}) \exp(i\phi) \right] \hat{\mathbf{e}}_2 \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

donde A_0 es el área de la celda primitiva y $K_{z\mathbf{g}}^+$ es la componente z del vector $\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^+$.

Los elementos de la matriz $\mathbf{N}$ asociada a la placa homogénea, que aparecen en las Ecs. (2.54-2.55), toman la siguiente forma:

$$\begin{aligned} N_{\mathbf{g}\nu}^{++} &= T_{\mathbf{g}\nu}^{(2,3)} T_{\mathbf{g}\nu}^{(1,2)} \exp(iK_{2\mathbf{g}z}d) \\ &\quad \left[1 - \exp(i2K_{2\mathbf{g}z}d) R_{\mathbf{g}\nu}^{(2,1)} R_{\mathbf{g}\nu}^{(2,3)} \right]^{-1}, \\ N_{\mathbf{g}\nu}^{+-} &= R_{\mathbf{g}\nu}^{(3,2)} + T_{\mathbf{g}\nu}^{(2,3)} R_{\mathbf{g}\nu}^{(2,1)} T_{\mathbf{g}\nu}^{(3,2)} \exp(iK_{2\mathbf{g}z}d) \\ &\quad \left[1 - \exp(i2K_{2\mathbf{g}z}d) R_{\mathbf{g}\nu}^{(2,1)} R_{\mathbf{g}\nu}^{(2,3)} \right]^{-1}, \\ N_{\mathbf{g}\nu}^{-+} &= R_{\mathbf{g}\nu}^{(1,2)} + T_{\mathbf{g}\nu}^{(2,1)} R_{\mathbf{g}\nu}^{(2,3)} T_{\mathbf{g}\nu}^{(1,2)} \exp(iK_{2\mathbf{g}z}d) \\ &\quad \left[1 - \exp(i2K_{2\mathbf{g}z}d) R_{\mathbf{g}\nu}^{(2,1)} R_{\mathbf{g}\nu}^{(2,3)} \right]^{-1}, \\ N_{\mathbf{g}\nu}^{--} &= T_{\mathbf{g}\nu}^{(2,1)} T_{\mathbf{g}\nu}^{(3,2)} \exp(iK_{2\mathbf{g}z}d) \\ &\quad \left[1 - \exp(i2K_{2\mathbf{g}z}d) R_{\mathbf{g}\nu}^{(2,1)} R_{\mathbf{g}\nu}^{(2,3)} \right]^{-1}, \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

donde $\nu = 1, 2$, y

$$\begin{aligned}
R_{\mathbf{g}^1}^{(j,j')} &= \frac{\mu_{j'}\epsilon_{j'}K_{j\mathbf{g}z} - \mu_j\epsilon_jK_{j'\mathbf{g}z}}{\mu_{j'}\epsilon_{j'}K_{j\mathbf{g}z} + \mu_j\epsilon_jK_{j'\mathbf{g}z}}, \\
T_{\mathbf{g}^1}^{(j,j')} &= \frac{2K_{j\mathbf{g}z}\sqrt{\mu_j\epsilon_j\mu_{j'}\epsilon_{j'}}}{\mu_{j'}\epsilon_{j'}K_{j\mathbf{g}z} + \mu_j\epsilon_jK_{j'\mathbf{g}z}}, \\
R_{\mathbf{g}^2}^{(j,j')} &= \frac{K_{j\mathbf{g}z} - K_{j'\mathbf{g}z}}{K_{j\mathbf{g}z} + K_{j'\mathbf{g}z}}, \\
T_{\mathbf{g}^2}^{(j,j')} &= \frac{2K_{j\mathbf{g}z}}{K_{j\mathbf{g}z} + K_{j'\mathbf{g}z}},
\end{aligned} \tag{A.9}$$

con $(j, j') = (1, 2), (2, 1), (2, 3), (3, 2)$.

Apéndice B

Estudio de la activación de órdenes difractados

En este apéndice se hace un estudio exhaustivo sobre la activación de los distintos órdenes difractados en función de las condiciones de incidencia, de la geometría y de los parámetros constitutivos de los medios presentes.

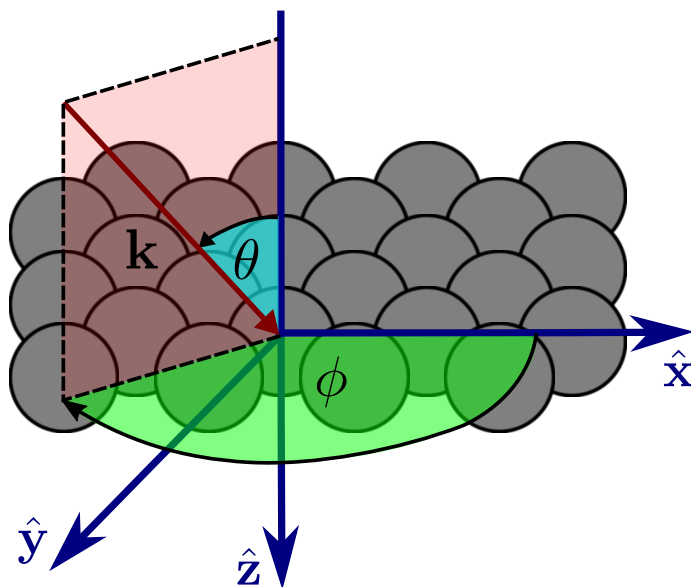


Figura B.1: Esquema de una onda plana caracterizada por su vector de onda $\mathbf{k}$, incidente sobre un plano de esferas. Se indican el ángulo polar θ y el ángulo acimutal ϕ .

La Figura B.1 muestra un esquema de un haz incidente sobre un plano de esferas. La onda incidente tiene vector de onda $\mathbf{k}$ y la dirección de incidencia queda determinada por los ángulos θ y ϕ . Además, la Ec. (2.25) permite expresar al vector $\mathbf{g}$ en términos de (p, q) y de los parámetros geométricos de la red, mientras que $\mathbf{k}_{\parallel}$ se puede escribir como:

$$\mathbf{k}_{\parallel} = k \sin \theta \cos \phi \hat{\mathbf{x}} + k \sin \theta \sin \phi \hat{\mathbf{y}}. \quad (\text{B.1})$$

Teniendo en cuenta esto, se define la longitud de onda de corte en vacío (λ_{cut}) para un dado orden difractado (p, q) , como la máxima longitud de onda para la cual dicho orden es propagante. Es decir, si $\lambda > \lambda_{\text{cut}}$ el orden (p, q) no es propagante y por consiguiente, no transporta energía. Cuando $\mathbf{k}_{\parallel}$ pertenece a la primera zona de Brillouin, se puede obtener λ_{cut} imponiendo la igualdad en la inecuación (4.1) y utilizando las formas explícitas de $\mathbf{g}$ y $\mathbf{k}_{\parallel}$ (Ecs. (2.25, B.1)). De esta forma, se obtiene la siguiente ecuación cuadrática en $(na/\lambda_{\text{cut}})$ para cada orden difractado (p, q) :

$$\cos^2 \theta \left(\frac{na}{\lambda_{\text{cut}}} \right)^2 - 2 \sin \theta (p \cos \phi + \xi \sin \phi) \left(\frac{na}{\lambda_{\text{cut}}} \right) - (p^2 + \xi^2) = 0, \quad (\text{B.2})$$

donde $\xi = qa/(b \sin \gamma) - p \cos \gamma / \sin \gamma$, y γ es el ángulo entre los vectores primitivos $\mathbf{a}_1$ y $\mathbf{a}_2$. La Ec. (B.2) es útil porque nos permite conocer fácilmente cuáles son los órdenes propagantes para una estructura dada y para una condición de incidencia determinada. En el caso general en que $\mathbf{k}_{\parallel}$ no pertenezca a la primera zona de Brillouin, la Ec. (B.2) se puede reescribir intercambiando (p, q) por $(p - p', q - q')$ siendo (p', q') el par de números enteros que identifican al vector $\mathbf{g}'$ asociado al vector de onda incidente

$\mathbf{K}_{\mathbf{g}'}^{\pm}$.

Resolviendo la Ec. (B.2) para $X = na/\lambda_{\text{cut}}$, se obtiene:

$$X = \begin{cases} \frac{\sin \theta}{\cos^2 \theta} (f + g) & \text{si } \theta \neq 0 \\ \sqrt{p^2 + \xi^2} & \text{si } \theta = 0 \end{cases}, \quad (\text{B.3})$$

donde $f = p \cos \phi + \xi \sin \phi$ y $g = \sqrt{f^2 + (p^2 + \xi^2) \cot^2 \theta}$. Se busca la solución de la ecuación cuadrática que satisface $X > 0$, ya que $\lambda_{\text{cut}} > 0$.

A continuación se estudia la dependencia de λ_{cut} con las condiciones de incidencia, para un dado arreglo de esferas y un dado orden no especular $((p, q) \neq (0, 0))$. En particular, se estudia para qué valores de θ y ϕ , λ_{cut} se hace máximo o mínimo. Si se considera un valor fijo de $0 < \theta < \pi/2$, se definen como $\phi_{\text{ext}}^{\min}$ y $\phi_{\text{ext}}^{\max}$ a los valores de ϕ que corresponden a puntos extremos de λ_{cut} . En primer lugar, se puede ver que $\phi_{\text{ext}}^{\min}$ y $\phi_{\text{ext}}^{\max}$ también son extremos de X , ya que λ_{cut} y X son inversamente proporcionales. Por lo tanto, para hallar $\phi_{\text{ext}}^{\min}$ y $\phi_{\text{ext}}^{\max}$, se buscarán los extremos de X , lo cual requiere calcular la derivada primera de X respecto de ϕ (X'):

$$X' = \frac{\sin \theta}{\cos^2 \theta} \left(1 + \frac{f}{g} \right) f', \quad (\text{B.4})$$

y la derivada segunda:

$$X'' = \frac{\sin \theta}{\cos^2 \theta} \left[\frac{g^2 + f^2}{g^2} \frac{f'^2}{g} + \left(1 + \frac{f}{g} \right) f'' \right]. \quad (\text{B.5})$$

De la Ec. (B.4) se puede ver que $X' = 0$ si y sólo si $f' = 0$, ya que los otros factores del miembro derecho de la ecuación son siempre positivos. Por lo tanto, $\phi_{\text{ext}}^{\min}$ y $\phi_{\text{ext}}^{\max}$ deben satisfacer la condición $f' = 0$. Bajo esta condición, se anula el primer término de la Ec. (B.5), y se observa que X''

y f'' evaluadas en los extremos de ϕ tienen igual signo, dado que, una vez más, los demás factores son positivos. De todo esto se concluye que los valores de $\phi_{\text{ext}}^{\text{max}}$ ($\phi_{\text{ext}}^{\text{min}}$) que minimizan (maximizan) X son los mismos que maximizan (minimizan) f . Resolviendo la ecuación $f' = 0$ se llega a que tanto $\phi_{\text{ext}}^{\text{max}}$ como $\phi_{\text{ext}}^{\text{min}}$ deben satisfacer las siguientes condiciones:

$$\begin{cases} \tan \phi = \frac{\xi}{p} & \text{si } p \neq 0 \\ \cos \phi = 0 & \text{si } p = 0 \end{cases}. \quad (\text{B.6})$$

Al reemplazar estos valores de ϕ en f'' se obtiene:

$$f''(\phi) = \begin{cases} -\cos \phi \left(\frac{p^2 + \xi^2}{p} \right) & \text{si } p \neq 0 \\ -\xi \sin \phi & \text{si } p = 0 \end{cases}. \quad (\text{B.7})$$

De las Ecs. (B.6-B.7) se puede ver que los valores de $\phi_{\text{ext}}^{\text{min}}$ y $\phi_{\text{ext}}^{\text{max}}$ son independientes del valor de θ .

La activación de los diferentes órdenes propagantes reflejados y/o transmitidos en estructuras formadas por varias capas de esferas ubicadas en los nodos de la misma red de Bravais, también está descripta por la Ec. (B.2). Esto se debe a que, como se mencionó anteriormente, las direcciones de las ondas dispersadas por una única capa de esferas está dada por la Ec. (2.26), y al apilar varias capas de esferas con la misma periodicidad, dichas direcciones no se modifican.

B.1. Activación de órdenes en una red triangular

A modo de ejemplo, se estudia la activación de los órdenes de una red triangular (es decir, $a = b$ y $\gamma = 60^\circ$), bajo diferentes condiciones de

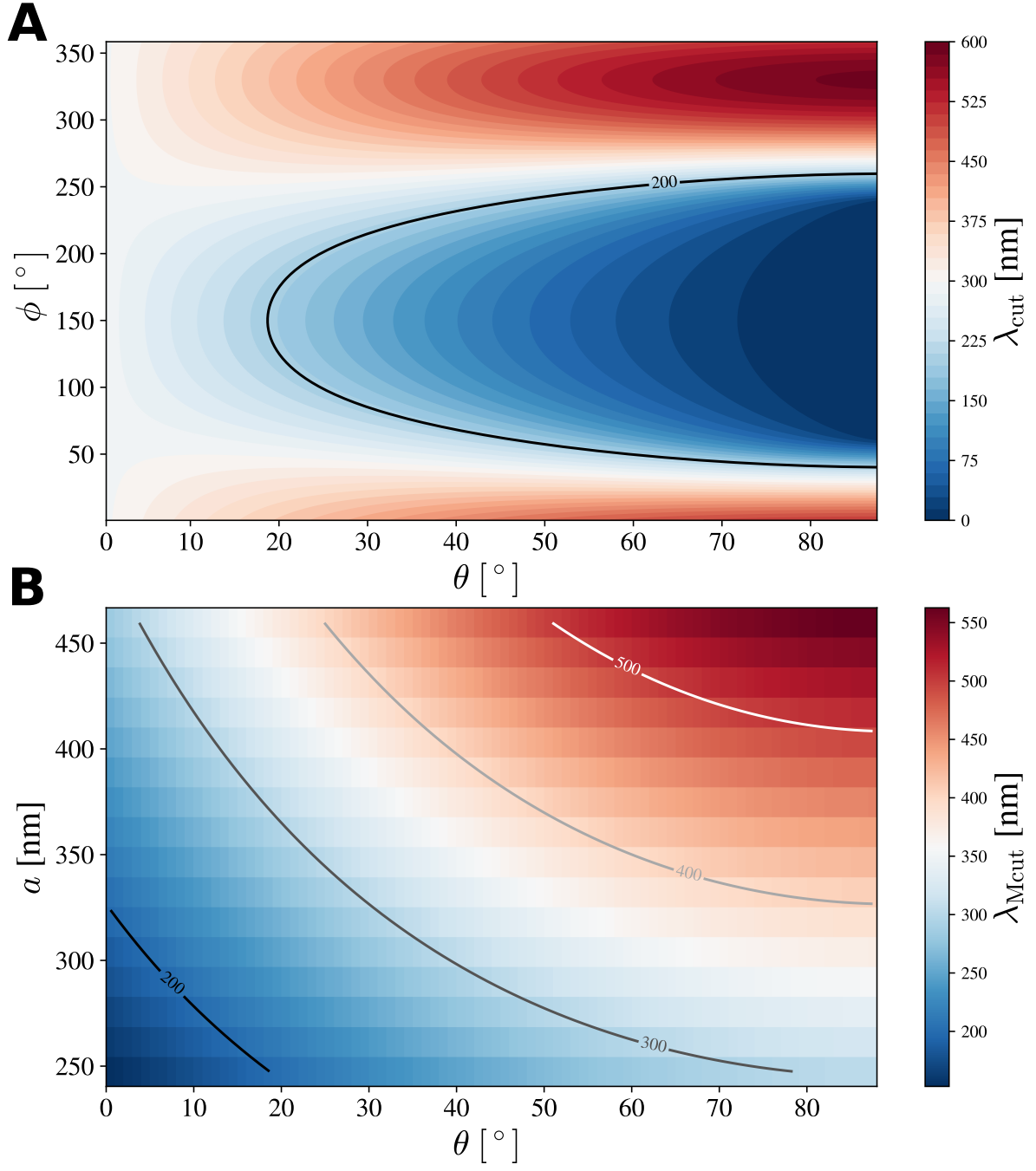


Figura B.2: (A) λ_{cut} en función de θ y ϕ para el orden difractado $(p, q) = (-1, 0)$ y para $a = 340$ nm; (B) λ_{Mcut} en función de θ y a para el mismo orden de difracción.

incidencia. Se investiga el rango de valores de θ y ϕ que produce órdenes difractados propagantes no especulares dentro de la región visible y UV, es decir, $\lambda_{\text{cut}} > 200 \text{ nm}$. En particular, se estudian los primeros órdenes, es decir, aquellos vectores recíprocos no nulos que están más cerca del origen (cuando $\mathbf{k}_{\parallel}$ está en la primera zona de Brillouin). Por ejemplo, en el caso de la red triangular, su red recíproca también es triangular y tiene 6 primeros órdenes. Por lo tanto, se utiliza la Ec. (B.2) para calcular λ_{cut} para los diferentes órdenes propagantes. En la Figura B.2 (A) se muestra la longitud de onda de corte λ_{cut} para el orden $(p, q) = (-1, 0)$ como función de θ y ϕ para una estructura con $a = 340 \text{ nm}$. Para una mejor visualización, λ_{cut} se muestra en una escala de colores, en la que el azul oscuro corresponde al valor cero, y el rojo oscuro a 600 nm . Se observa que para $50^\circ < \phi < 250^\circ$, λ_{cut} decrece a medida que θ crece. Para otros valores de ϕ , al aumentar θ aumenta también λ_{cut} , lo cual implica que es más probable obtener contribuciones no especulares significativas a la reflectancia total asociadas a este orden difractado. En la figura, el valor límite $\lambda_{\text{cut}} = 200 \text{ nm}$ se indica con una línea negra. En la región encerrada por esta línea, el orden $(-1, 0)$ no se activa para ningún valor de λ dentro del rango estudiado. Es importante mencionar que debido a la simetría de la red, los mapas de color obtenidos para los otros primeros órdenes, son traslaciones en ϕ de 60° del mapa mostrado en la Figura B.2 (A) (no se muestran). Esto implica que, para un dado valor de $\theta \gtrsim 20^\circ$, algunos de estos órdenes pueden ser propagantes o no dependiendo del valor de ϕ . Por

ejemplo, si se considera $\theta = 60^\circ$ en la Figura B.2 (A), se puede ver que para ϕ entre 50° y 250° el orden $(-1, 0)$ no se propaga, mientras que para los otros valores de ϕ este orden difractado es propagante. Si se considerara otro de los seis primeros órdenes para el mismo valor de θ , por las razones de simetría antes mencionadas, el rango de valores de ϕ para los cuales dicho orden es propagante es otro.

Para una estructura dada, λ_{cut} correspondiente a un orden (p, q) determinado es una función de a , θ y ϕ (Ec. (B.2)). Si se fijan a y θ , es posible encontrar el valor de ϕ que produce el máximo valor posible de λ_{cut} , al que denominamos λ_{Mcut} . Por medio de las Ecs. (B.6-B.7) se puede calcular este valor de ϕ , $\phi(\lambda_{\text{Mcut}})$. Sin embargo, de dichas ecuaciones se desprende que $\phi(\lambda_{\text{Mcut}})$ es independiente del valor de θ considerado y sólo depende de a . Para los parámetros considerados en la Figura B.2 (A), $\phi(\lambda_{\text{Mcut}}) = 330^\circ$, y esto puede apreciarse en dicha figura, ya que para cualquier valor de θ , el máximo valor de λ_{cut} (tonos de rojo más intensos) se da siempre para $\phi = 330^\circ$. También se puede observar en la misma figura que el valor de ϕ que minimiza λ_{cut} (tono de azul más oscuro) es $\phi = 150^\circ$. Esto se puede comprobar por medio de las Ecs. (B.6-B.7).

En la Figura B.2 (B) se grafica λ_{Mcut} en función de θ y de a para el orden $(-1, 0)$. Se observa que para un dado valor de θ , λ_{Mcut} crece a medida que a crece. El mismo comportamiento se da si se considera un valor fijo de a y se analiza la tendencia de λ_{Mcut} al aumentar θ . En la figura se incluyen curvas de nivel para cuatro valores de λ_{Mcut} : 200 nm, 300 nm, 400 nm y

500 nm. Se puede ver que dentro de la región encerrada entre dos curvas de nivel cualesquiera λ_{Mcut} toma un valor intermedio. Por lo tanto, en la región sombreada con tonos rojos más intensos, es decir, la correspondiente a mayores valores de a y de θ , $\lambda_{\text{Mcut}} > 500$ nm, y esto implica que hay órdenes no especulares propagantes, tanto en la región UV como en el visible. Contrariamente, la región debajo de la curva $\lambda_{\text{Mcut}} = 200$ nm ($a < 330$ nm y $\theta < 20^\circ$), sólo el orden especular se propaga al considerar $\lambda > 200$ nm. Es importante remarcar que la eficiencia de estos órdenes no se puede deducir ni de los diagramas ni de la Ec. (B.2). Para analizar la relevancia de los órdenes no especulares, es decir, la proporción de energía que transporta cada uno, es necesario calcular sus respectivas eficiencias.

Cabe mencionar que la modificación realizada en el MULTTEM2, que permite calcular los órdenes difractados, fue aplicada al análisis de la generación de órdenes de difracción producidos por la piel de un camaleón pantera [89].

Apéndice C

Respuesta de las películas a los analitos Tol, EtOH y Ace

Las Tablas C.1, C.2 y C.3 muestran estadísticas tomadas de la longitud de onda plasmónica medida en el aire y luego expuesta a los diferentes analitos para todas las muestras involucradas en este trabajo. λ_{sp}^i y λ_{sp}^f corresponden a la longitud de onda plasmónica inicial en aire seco y final al sumergirse en el analito, respectivamente. También se muestra la respuesta plasmónica ($\Delta\lambda$) junto a su valor medio ($\Delta\lambda_{avg}$) y desvío estándar (STD).

Tabla C.1: Estadística para todas las muestras expuestas a Tol.

Muestra	λ_{sp}^i [nm]	λ_{sp}^f [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	$\Delta\lambda_{avg} \pm \text{STD}$
72-h	569.6	560.8	-8.8	-11.8 ± 2.4
72-h	572.4	564.3	-8.0	
72-h	574.6	562.2	-12.4	
72-h	577.0	561.2	-15.8	
72-h	580.0	570.0	-10.0	
72-h	588.2	574.4	-13.8	
72-h	589.6	574.6	-15.0	
72-h	584.7	618.5	-11.5	
72-h	592.7	623.7	-12.0	
72-h	593.0	629.8	-10.5	
72-h	594.7	665.6	-12.2	
48-h	544.8	547.8	3.0	3.7 ± 1.0
48-h	545.1	547.8	2.7	
48-h	550.6	555.0	4.4	
48-h	563.0	567.8	4.8	
24-h	528.4	554.0	25.6	22.9 ± 2.2
24-h	530.2	554.0	23.8	
24-h	530.4	550.6	20.2	
24-h	533.0	557.0	24.0	
24-h	536.4	557.4	21.0	
NF	543.2	551.4	8.2	12.6 ± 3.1
NF	538.2	554.6	16.4	
NF	532.4	542.2	9.8	
NF	529.8	541.8	12.0	
NF	527.6	539.4	11.8	
NF	527.4	540.8	13.4	
NF	530.8	547.4	16.6	

Tabla C.2: Estadística para todas las muestras expuestas a EtOH.

Muestra	λ_{sp}^i [nm]	λ_{sp}^f [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	$\Delta\lambda_{avg} \pm \text{STD}$
72-h	559.2	556.8	-2.4	-5.0 ± 1.7
72-h	560.2	557.2	-3.0	
72-h	567.1	562.1	-5.0	
72-h	567.4	560.0	-7.4	
72-h	567.8	562.9	-4.9	
72-h	569.0	562.8	-6.2	
72-h	571.4	567.1	-4.4	
72-h	576.2	572.0	-4.2	
72-h	594.7	683.3	-7.1	-4.0 ± 1.5
48-h	549.0	545.4	-3.6	
48-h	550.2	544.4	-5.9	
48-h	557.8	555.6	-2.2	
48-h	562.4	558.2	-4.2	6.3 ± 3.2
24-h	523.8	531.2	7.4	
24-h	527.4	532.8	5.4	
24-h	530.0	541.2	11.2	
24-h	531.4	536.2	4.8	
24-h	536.8	539.4	2.6	5.1 ± 1.3
NF	543.2	546.6	3.4	
NF	538.2	544.0	5.8	
NF	532.4	536.6	4.2	
NF	529.8	533.4	3.6	
NF	527.6	533.8	6.2	
NF	527.4	533.4	6.0	
NF	530.8	556.8	6.6	

Tabla C.3: Estadística para todas las muestras expuestas a Ace.

Muestra	λ_{sp}^i [nm]	λ_{sp}^f [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	$\Delta\lambda_{avg} \pm \text{STD}$
72-h	564,5	556.4	-8.	
72-h	568.3	559.8	-8.4	
72-h	569.0	559.1	-9.9	
72-h	571.8	560.9	-10.9	-8.1 ± 1.8
72-h	592.7	622.4	-7.1	
72-h	593.0	641.7	-6.1	
72-h	584.6	633.2	-6.0	
48-h	546.8	544.4	-2.3	
48-h	546.9	544.5	-2.4	-2.9 ± 0.8
48-h	550.03	546.2	-3.9	
24-h	529.2	530.8	1.6	
24-h	531.4	536.4	5.0	1.3 ± 3.9
24-h	534.2	531.4	-2.8	
NF	543.2	548.6	5.4	
NF	538.2	546.8	8.6	
NF	532.4	538.6	6.2	
NF	529.8	535.0	5.2	6.5 ± 1.3
NF	527.6	535.8	8.2	
NF	527.4	533.6	6.2	
NF	530.8	536.6	5.8	

Bibliografía

- [1] S. Kinoshita. *Structural Colors in the Realm of Nature*. World Scientific Publishing Co., Singapore, 2008.
- [2] A. R. Parker, “515 million years of structural colour,” *J. Opt. Pure Appl. Opt.* **2**, R15–R28 (2000).
- [3] P. Vukusic and J. R. Sambles, “Photonic structures in biology,” *Nat.* **424**, 852–855 (2003).
- [4] S. Kinoshita and S. Yoshioka, “Structural colors in nature: the role of regularity and irregularity in the structure,” *Chem. Phys. Chem.* **6**, 1442–1459 (2005).
- [5] S. Vignolini, P. J. Rudall, A. V. Rowland, A. Reed, E. Moyroud, R. B. Faden, J. J. Baumberg, B. J. Glover, and U. Steiner, “Pointillist structural color in Pollia fruit,” *PNAS* **109**, 15712–15715 (2012).
- [6] S. Vignolini, E. Moyroud, B. J. Glover, and U. Steiner, “Analysing photonic structures in plants,” *J. R. Soc. Interface* **10**, 20130394 (2013).

- [7] R. H. Siddique, S. Diewald, J. Leuthold, and H. Hölscher, “Theoretical and experimental analysis of the structural pattern responsible for the iridescence of Morpho butterflies,” *Opt. Express* **21**, 14351 (2013).
- [8] S. A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer Science+Business Media LLC, New York, 2007.
- [9] S. K. Ghosh and T. Pal, “Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications,” *Chem. Rev.* **107**, 4797–4862 (2007).
- [10] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, “The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment,” *J. Phys. Chem. B* **107**, 668–677 (2002).
- [11] M. C. Daniel and D. Astruc, “Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology,” *Chem. Rev.* **104**, 293–346 (2004).
- [12] S. Dhara, R. Kesavamoorthy, P. Magudapathy, M. Premila, B. K. Panigrahi, K. G. M. Nair, C. T. Wu, K. H. Chen, and L. C. Chen, “Quasi-quenching size effects in gold nanoclusters embedded in silica matrix,” *Chem. Phys. Lett.* **370**, 254–260 (2003).

- [13] S. Dhara, C. Y. Lu, P. Magudapathy, Y. F. Huang, W. S. Tu, and K. H. Chen, “Surface plasmon polariton assisted optical switching in noble bimetallic nanoparticle system,” *Appl. Phys. Lett.* **106**, (2015).
- [14] D. Muñetón Arboleda, M. Lester, M. C. Dalfovo, D. C. Skigin, M. E. Inchaussandague, and F. J. Ibañez, “Theory of optical coupling effects among surfactant Au nanoparticles films,” *Plasmonics* **15**, 1243–1250 (2020).
- [15] M. C. Dalfovo, R. C. Salvarezza, and F. J. Ibañez, “Improved vapor selectivity and stability of localized surface plasmon resonance with a surfactant-coated Au nanoparticles film,” *Anal. Chem.* **84**, 4886–4892 (2012).
- [16] M. C. Dalfovo, L. J. Giovanetti, J. M. Ramallo-López, R. C. Salvarezza, F. G. Requejo, and F. J. Ibañez, “Real-time monitoring distance changes in surfactant-coated Au nanoparticle films upon volatile organic compounds (VOCs),” *J. Phys. Chem. C.* **119**, 5098–5106 (2015).
- [17] S. Kessentini, D. Barchiesi, C. D’Andrea, A. Toma, N. Guillot, E. Di Fabrizio, B. Fazio, O. M. Maragó, P. G. Gucciardi, and M. Lamy de la Chapelle, “Gold dimer nanoantenna with slanted gap for tunable LSPR and improved SERS,” *J. Phys. Chem. C.* **118**, 3209–3219 (2014).

- [18] Y. Song, V. T. Tran, and J. Lee, “Tuning plasmon resonance in magnetoplasmonic nanochains by controlling polarization and interparticle distance for simple preparation of optical filters,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 24433–24439 (2017).
- [19] F. Meriaudeau, T. Downey, A. Wig, A. Passian, M. Buncick, and T. L. Ferrell, “Fiber optic sensor based on gold island plasmon resonance,” *Sens. Actuators B: Chem.* **54**, 106–117 (1999).
- [20] M. P. Singh and G. F. Strouse, “Involvement of the LSPR spectral overlap for energy transfer between a dye and au nanoparticle,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9383–9391 (2010).
- [21] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, and F. R. Aussenegg, “Optical properties of two interacting gold nanoparticles,” *Opt. Commun.* **220**, 137–141 (2003).
- [22] C. L. Haynes, A. D. McFarland, L. Zhao, R. P. Van Duyne, G. C. Schatz, L. Gunnarsson, J. Prikulis, B. Kasemo, and M. Käll, “Nanoparticle optics: the importance of radiative dipole coupling in two-dimensional nanoparticle arrays,” *J. Phys. Chem. B* **107**, 7337–7342 (2003).
- [23] P. K. Jain, W. Huang, and M. A. El-Sayed, “On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs: a plasmon ruler equation,” *Nano Lett.* **7**, 2080–2088 (2007).

- [24] J. A. Jenkins, Y. Zhou, S. Thota, X. Tian, X. Zhao, S. Zou, and J. Zhao, “Blue-shifted narrow localized surface plasmon resonance from dipole coupling in gold nanoparticle random arrays,” *J. Phys. Chem. C* **118**, 26276–26283 (2014).
- [25] V. V. Agrawal, N. Varghese, G. U. Kulkarni, and C. N. R. Rao, “Effects of changes in the interparticle separation induced by alkanethiols on the surface plasmon band and other properties of nanocrystalline gold films,” *Langmuir* **24**, 2494–2500 (2008).
- [26] I. E. Sendroiu, S. F. L. Mertens, and D. J. Schiffrin, “Plasmon interactions between gold nanoparticles in aqueous solution with controlled spatial separation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1430 (2006).
- [27] B. M. Reinhard, M. Siu, H. Agarwal, A. P. Alivisatos, and J. Liphardt, “Calibration of dynamic molecular rulers based on plasmon coupling between gold nanoparticles,” *Nano Lett.* **5**, 2246–2252 (2005).
- [28] R. T. Hill, J. J. Mock, A. Hucknall, S. D. Wolter, N. M. Jokerst, D. R. Smith, and A. Chilkoti, “Plasmon ruler with angstrom length resolution,” *ACS Nano* **6**, 9237–9246 (2012).
- [29] S. Daqiqeh Rezaei, Z. Dong, J. You En Chan, J. Trisno, R. J. H. Ng, Q. Ruan, C.-W. Qiu, N. A. Mortensen, and J. K. W. Yang, “Nanophotonic structural colors,” *ACS Photonics* **8**, 18–33 (2020).

- [30] S. J. Tan, L. Zhang, D. Zhu, X. M. Goh, Y. M. Wang, K. Kumar, C.-W. Qiu, and J. K. W. Yang, “Plasmonic color palettes for photorealistic printing with aluminum nanostructures,” *Nano Lett.* **14**, 4023–4029 (2014).
- [31] H. Fudouzi, “Tunable structural color in organisms and photonic materials for design of bioinspired materials,” *STAM* **12**, 064704 (2011).
- [32] X. Han, Y. Liu, and Y. Yin, “Colorimetric stress memory sensor based on disassembly of gold nanoparticle chains,” *Nano Lett.* **14**, 2466–2470 (2014).
- [33] J. S. Clausen, E. Højlund-Nielsen, A. B. Christiansen, S. Yazdi, M. Grajower, H. Taha, U. Levy, A. Kristensen, and N. A. Mortensen, “Plasmonic metasurfaces for coloration of plastic consumer products,” *Nano Lett.* **14**, 4499–4504 (2014).
- [34] T. Ding, C. Rüttiger, X. Zheng, F. Benz, H. Ohadi, G. A. E. Vandenbosch, V. V. Moshchalkov, M. Gallei, and J. J. Baumberg, “Fast dynamic color switching in temperature-responsive plasmonic films,” *Adv. Opt. Mater.* **4**, 877–882 (2016).
- [35] G. Wang, X. Chen, S. Liu, C. Wong, and S. Chu, “Mechanical chameleon through dynamic real-time plasmonic tuning,” *ACS Nano* **10**, 1788–1794 (2016).

- [36] Y. Gao, C. Huang, C. Hao, S. Sun, L. Zhang, C. Zhang, Z. Duan, K. Wang, Z. Jin, N. Zhang, A. V. Kildishev, C.-W. Qiu, Q. Song, and S. Xiao, “Lead halide perovskite nanostructures for dynamic color display,” *ACS Nano* **12**, 8847–8854 (2018).
- [37] L. Liu, R. Aleisa, Y. Zhang, J. Feng, Y. Zheng, Y. Yin, and W. Wang, “Dynamic color-switching of plasmonic nanoparticle films,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 16307–16313 (2019).
- [38] K. Li, C. Li, H. Li, M. Li, and Y. Song, “Designable structural coloration by colloidal particle assembly: from nature to artificial manufacturing,” *iScience* **24**, 102121 (2021).
- [39] L. M. Mäthger, M. F. Land, U. E. Siebeck, and N. J. Marshall, “Rapid colour changes in multilayer reflecting stripes in the paradise whiptail, *Pentapodus paradiseus*,” *J. Exp. Biol* **206**, 3607–3613 (2003).
- [40] S. Yoshioka, B. Matsuhana, S. Tanaka, Y. Inouye, N. Oshima, and S. Kinoshita, “Mechanism of variable structural colour in the neon tetra: quantitative evaluation of the Venetian blind model,” *J. R. Soc. Interface* **8**, 56–66 (2010).
- [41] H. Nilsson Sköld, S. Aspögren, and M. Wallin, “Rapid color change in fish and amphibians – function, regulation, and emerging applications,” *Pigment Cell Melanoma Research* **26**, 29–38 (2012).

- [42] J. Teyssier, S. V. Saenko, D. van der Marel, and M. C. Milinkovitch, “Photonic crystals cause active colour change in chameleons,” *Nat. Commun.*, **26** (2015).
- [43] A. Lendlein and S. Kelch, “Shape-memory polymers,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2034–2057 (2002).
- [44] A. Lendlein and M. Behl. *Shape memory polymers*. Springer-Verlag Heidelberg, Heidelberg, 2010.
- [45] S. Schauer, J. J. Baumberg, H. Hölscher, and S. K. Smoukov, “Tuning of structural colors like a chameleon enabled by shape-memory polymers,” *Macromol. Rapid Commun.* **39**, 1800518 (2018).
- [46] D. J. Poxson, F. W. Mont, M. F. Schubert, J. K. Kim, and E. F. Schubert, “Quantification of porosity and deposition rate of nanoporous films grown by oblique-angle deposition,” *Appl. Phys. Lett.* **93**, 101914 (2008).
- [47] D. J. Poxson, F. W. Mont, M. F. Schubert, J. K. Kim, J. Cho, and E. F. Schubert, “Demonstration of optical interference filters utilizing tunable refractive index layers,” *Opt. Express* **18**, A594–A599 (2010).
- [48] V. G. Kravets, F. Wu, G. H. Auton, T. Yu, S. Imaizumi, and A. N. Grigorenko, “Measurements of electrically tunable refractive index of MoS₂ monolayer and its usage in optical modulators,” *npj 2D mater. appl.* **3** (2019).

- [49] J. A. Gordon and R. W. Ziolkowski, “Colors generated by tunable plasmon resonances and their potential application to ambiently illuminated color displays,” *Solid State Commun.* **146**, 228–238 (2008).
- [50] C. F. Bohren and Huffman D. R. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley Science Paperback Series, New York, 1983.
- [51] V. Yannopapas, A. Modinos, and N. Stefanou, “Optical properties of metallodielectric photonic crystals,” *Phys. Rev. B* **60**, 5359–5365 (1999).
- [52] E. M. Purcell and C. R. Pennypacker, “Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains,” *Astrophys. J.* **186**, 705–714 (1973).
- [53] K. Yee, “Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell’s equations in isotropic media,” *IEEE Trans. Antennas Propag.* **14**, 302–307 (1966).
- [54] J.-M. Jin. *The Finite Element Method in Electromagnetics*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2015.
- [55] J. Zhao, A. O. Pinchuk, J. M. McMahon, S. Li, L. K. Ausman, A. L. Atkinson, and G. C. Schatz, “Methods for describing the electromagnetic properties of silver and gold nanoparticles,” *Acc. Chem. Res.* **41**, 1710–1720 (2008).

- [56] P. Yeh *Optical Waves in Layered Media; 2nd ed.*. Wiley-Interscience, New Jersey, 2005.
- [57] N. Stefanou, V. Yannopapas, and A. Modinos, “Heterostructures of photonic crystals: frequency bands and transmission coefficients,” *Comput. Phys. Commun.* **113**, 49–77 (1998).
- [58] N. Stefanou, V. Yannopapas, and A. Modinos, “MULTEM2: a new version of the program for transmission and band-structure calculations of photonic crystals,” *Comput. Phys. Commun.* **132**, 189–196 (2000).
- [59] L. A. Dorado, R. A. Depine, G. Lozano, and H. Míguez, “Physical origin of the high energy optical response of three dimensional photonic crystals,” *Opt. Express* **15**, 17754 (2007).
- [60] G. Ortiz, M. Inchaussandague, D. Skigin, R. Depine, and W. L. Mochán, “Effective non-retarded method as a tool for the design of tunable nanoparticle composite absorbers,” *Journal of Optics* **16**, 105012 (2014).
- [61] P. B. Johnson and R. W. Christy, “Optical constants of the noble metals,” *Phys. Rev. B* **6**, 4370–4379 (1972).
- [62] P. Drude, “Zur elektronentheorie der metalle,” *Ann. Phys.* **306**, 566–613 (1900).

- [63] H. U. Yang, J. D'Archangel, M. L. Sundheimer, E. Tucker, G. D. Boreman, and M. B. Raschke, "Optical dielectric function of silver," *Phys. Rev. B* **91**, 235137 (2015).
- [64] J.-Y. Bigot, J.-Y. Merle, O. Cregut, and A. Daunois, "Electron dynamics in copper metallic nanoparticles probed with femtosecond optical pulses," *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4702–4705 (1995).
- [65] U. Kreibig and C. V. Fragstein, "The limitation of electron mean free path in small silver particles," *Z. Phys.* **224**, 307–323 (1969).
- [66] A. Modinos, "Scattering of electromagnetic waves by a plane of spheres-formalism," *Physica A* **141**, 575–588 (1987).
- [67] L. Dorado *Respuesta Electromagnética de Cristales Fotónicos Coloidales en la Región de Bandas Altas*. PhD thesis, Universidad de Buenos Aires, 2010.
- [68] F. Güller. *Estudio de la respuesta electromagnética de cristales fotónicos formados por arreglos periódicos de esferas*. Master's thesis, Universidad de Buenos Aires, 2011.
- [69] G. M. Urquía. *Modelado electromagnético de estructuras biomiméticas*. PhD thesis, Universidad de Buenos Aires, 2024.
- [70] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics; 2nd ed.* Wiley, New York, 1975.

- [71] R. A. Depine and M. L. Gigli, “Conversion between polarization states at the sinusoidal boundary of a uniaxial crystal,” *Phys. Rev. B* **49**, 8437–8445 (1994).
- [72] R. A. Depine and Miriam L. Gigli, “Diffraction from corrugated gratings made with uniaxial crystals: Rayleigh methods,” *J. Mod. Opt.* **41**, 695–715 (1994).
- [73] J. C. Maxwell Garnett, “Colours in metal glasses and in metallic film,” *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* **203**, 385—420 (1904).
- [74] R. L. Olmon, B. Slovick, T. W. Johnson, D. Shelton, S.-H. Oh, G. D. Boreman, and M. B. Raschke, “Optical dielectric function of gold,” *Phys. Rev. B* **86**, 235147 (2012).
- [75] Y. Jiang, S. Pillai, and M. A. Green, “Realistic silver optical constants for plasmonics,” *Sci. Rep.* **6** (2016).
- [76] A. Vial, A.-S. Grimault, D. Macías, D. Barchiesi, and M. L. de la Chapelle, “Improved analytical fit of gold dispersion: application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method,” *Phys. Rev. B* **71**, 085416 (2005).
- [77] D. Barchiesi and T. Grosjes, “Fitting the optical constants of gold, silver, chromium, titanium, and aluminum in the visible bandwidth,” *J. Nanophotonics* **8**, 083097 (2014).

- [78] L. Novotny and B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, June 2006.
- [79] J. M. J. Santillán. *Estudio de las propiedades ópticas de materiales nanoestructurados y aplicaciones*. PhD thesis, Universidad Nacional de La Plata, 2013.
- [80] A. Derkachova, K. Kolwas, and I. Demchenko, “Dielectric function for gold in plasmonics applications: size dependence of plasmon resonance frequencies and damping rates for nanospheres,” *Plasmonics* **11**, 941–951 (2016).
- [81] V. Yannopapas, A. Modinos, and N. Stefanou, “Scattering and absorption of light by periodic and nearly periodic metallodielectric structures,” *Opt. Quantum Electron.* **34**, 227–234 (2002).
- [82] L. J. Mendoza Herrera, D. M. Arboleda, D. C. Schinca, and L. B. Scaffardi, “Determination of plasma frequency, damping constant, and size distribution from the complex dielectric function of noble metal nanoparticles,” *J. Appl. Physics.* **116** (2014).
- [83] V. M. Sánchez, E. D. Martínez, M. L. Martínez Ricci, H. Troiani, and G. J. A. A. Soler-Illia, “Optical properties of Au nanoparticles included in mesoporous TiO₂ thin films: a dual experimental and modeling study,” *J. Phys. Chem. C.* **117**, 7246–7259 (2013).

- [84] L. B. Scaffardi and J. O. Tocho, “Size dependence of refractive index of gold nanoparticles,” *Nanotechnology* **17**, 1309–1315 (2006).
- [85] J. M. J. Santillán, F. A. Videla, M. B. Fernández van Raap, D. Muraca, L. B. Scaffardi, and D. C. Schinca, “Influence of size-corrected bound-electron contribution on nanometric silver dielectric function. Sizing through optical extinction spectroscopy,” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 435301 (2013).
- [86] D. K. Gramotnev and S. I. Bozhevolnyi, “Plasmonics beyond the diffraction limit,” *Nat. Photonics* **4**, 83–91 (2010).
- [87] L. B. Scaffardi, N. Pellegrì, O. de Sanctis, and J. O. Tocho, “Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy,” *Nanotechnology* **16**, 158–163 (2004).
- [88] L. A. Dorado, R. A. Depine, D. Schinca, G. Lozano, and H. Míguez, “Experimental and theoretical analysis of the intensity of beams diffracted by three-dimensional photonic crystals,” *Phys. Rev. B* **78** (2008).
- [89] C. N. D’Ambrosio, G. Urquía, H. Hölscher, M. Inchaussandague, and D. Skigin, “Analysis of the optical response of reptile tissues in the visible and UV applying the KKR method,” *Opt. Express* **31**, 40366 (2023).

- [90] E. Reinhard, E. A. Khan, A. O. Akyüz, and G. M. Johnson. *Color Imaging: Fundamentals and Applications*. A K Peters, Ltd., Massachusetts, 2008.
- [91] B. Gralak, G. Tayeb, and S. Enoch, “Morpho butterflies wings color modeled with lamellar grating theory,” *Opt. Express* **9**, 567 (2001).
- [92] R. Lozano. *El Color y su Medición*. Américalée, Buenos Aires, 1978.
- [93] T. McReynolds and D. Blythe. *Advanced Graphics Programming Using OpenGL*. Morgan Kaufmann, San Francisco, 2005.
- [94] <https://www.easyrgb.com/en/math.php>
- [95] F. J. García de Abajo, “Nonlocal effects in the plasmons of strongly interacting nanoparticles, dimers, and waveguides,” *J. Phys. Chem. C* **112**, 17983–17987 (2008).
- [96] J. Zuloaga, E. Prodan, and P. Nordlander, “Quantum description of the plasmon resonances of a nanoparticle dimer,” *Nano Lett.* **9**, 887–891 (2009).
- [97] V. Yannopapas, “An atomistic-electrodynamics theory for the optical response of periodic lattices of metallic nanoparticles in the quantum size regime,” *Int. J. Mod. Phys. B* **31**, 1740001 (2017).
- [98] M. C. Dalfovo, C. N. D’Ambrosio, D. Muñetón Arboleda, F. M. Britto, L. Scarbol, M. Lester, M. Inchaussandague, D. Skigin, and F. J. Ibañez, “Refractive index versus coupling effects for naked and

- surfactant-coated Au nanoparticle films: implications for selective detection of vapor–liquid analytes,” *ACS Appl. Nano Mater* **4**, 6786–6795 (2021).
- [99] K. M. Mayer and J. H. Hafner, “Localized surface plasmon resonance sensors,” *Chem. Rev.* **111**, 3828–3857 (2011).
- [100] M. B. Ross, M. G. Blaber, and G. C. Schatz, “Using nanoscale and mesoscale anisotropy to engineer the optical response of three-dimensional plasmonic metamaterials,” *Nat. Commun.* **5** (2014).
- [101] J. P. Camden, J. A. Dieringer, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, “Controlled plasmonic nanostructures for surface-enhanced spectroscopy and sensing,” *Acc. Chem. Res.* **41**, 1653–1661 (2008).
- [102] C. E. Talley, J. B. Jackson, C. Oubre, N. K. Grady, C. W. Hollars, S. M. Lane, T. R. Huser, P. Nordlander, and N. J. Halas, “Surface-enhanced Raman scattering from individual Au nanoparticles and nanoparticle dimer substrates,” *Nano Lett.* **5**, 1569–1574 (2005).
- [103] F. J. Ibañez and F. P. Zamborini, “Chemiresistive sensing with chemically modified metal and alloy nanoparticles,” *Small* **8**, 174–202 (2011).
- [104] K. Scholten, K. Reddy, X. Fan, and E. T. Zellers, “Vapor discrimination by dual-laser reflectance sensing of a single functionalized nanoparticle film,” *Anal. Methods* **5**, 4268 (2013).

- [105] N. Olichwer, A. Meyer, M. Yesilmen, and T. Vossmeier, “Gold nanoparticle superlattices: correlating chemiresistive responses with analyte sorption and swelling,” *J. Mater. Chem. C* **4**, 8214–8225 (2016).
- [106] Y. Joseph, B. Guse, T. Vossmeier, and A. Yasuda, “Gold nanoparticle/organic networks as chemiresistor coatings: the effect of film morphology on vapor sensitivity,” *J. Phys. Chem. C* **112**, 12507–12514 (2008).
- [107] L. B. Scaffardi, D. C. Schinca, M. Lester, F. A. Videla, J. M. J. Santillán, and R. M. Abraham Ekeröth. *Size-Dependent Optical Properties of Metallic Nanostructures*, page 179–229. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [108] R. M. Abraham-Ekeröth and M. Lester, “Optical properties of silver-coated silicon nanowires: morphological and plasmonic excitations,” *Plasmonics* **8**, 1417–1428 (2013).