



CENTRO DE INVESTIGACIONES EN OPTICA

***PROPIEDADES OPTICAS DE NANOPARTICULAS DE ORO EN
SISTEMAS ORDENADOS Y NO ORDENADOS***

TESIS QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO
DE

MAESTRO EN CIENCIAS (OPTICA)

PRESENTA:

JOSE JUAN FRANCISCO CASTILLO RIVERA

ASESOR: DR. ELDER DE LA ROSA CRUZ (CIO)
CO-ASESOR: DR. JOSE ELÍAS PÉREZ LÓPEZ (IF-UASLP)

A LULU Y MELINA.

MIS DOS AMORES.

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores, Dr. Elder de la Rosa Cruz y el Dr. José Elías Pérez Lopez, por haber dirigido este trabajo de tesis.

A la Q.F.B. Ma. De Lourdes González González por su asesoría y apoyo en la obtención de las imágenes AFM durante mi estancia en el Laboratorio de Polímeros.

Al Ing. Quím. Martín Olmos por su apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

Al Consejo Nacional de ciencia y Tecnología (CONACYT). Por el apoyo económico brindado para la realización de mi maestría.

Al proyecto CONACYT 49482 y PROMEP.

A Dirección de Formación Académica por las facilidades prestadas durante mi estancia en la institución.

Al grupo de Materiales de la Facultad de Ciencias, UASLP. Por el apoyo brindado.

Al Dr. Jaime Ruiz García por permitirme el uso del AFM.

A mis amigos, que de alguna forma contribuyeron en este trabajo.

A mi Familia, por apoyarme.

PREFACIO

Las propiedades de materiales nanométricos ha incrementado el interés de los científicos por los coloides tanto en la física como en la química. El cambio de las propiedades ópticas de metales coloidales con la disminución del tamaño es un tema conocido desde hace cientos de años, esto ha generado la investigación de aspectos fundamentales en este ramo¹³. El interés particular por estas propiedades ópticas es su potencial aplicación en electrónica, óptica, procesos catalíticos, medicina etc. La integración de nanopartículas metálicas en películas delgadas es particularmente importante para varias aplicaciones, por ejemplo, en el sensado biológico y en la preparación de nanodispositivos optoelectrónicos. Estas aplicaciones quedan englobadas en la Nanotecnología.

La nanotecnología es un conjunto de técnicas multidisciplinares que se utilizan para manipular la materia a escala de átomos y moléculas. El prefijo *nano-* hace referencia a la milmillonésima parte de un metro. Para comprender el potencial de esta tecnología es clave saber que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala nanométrica: la conductividad eléctrica, el color, la resistencia, la elasticidad y la reactividad, entre otras propiedades, se comportan de manera diferente a como lo hacen en los mismos elementos a mayor escala.

La nanotecnología es de aplicación en diferentes campos, entre los que van a destacar los materiales, la electrónica, la biomedicina y la energía. Materiales con una dureza y resistencia mucho mayor, computadoras mucho más veloces y de mayor capacidad, investigaciones y diagnósticos médicos más eficaces con una capacidad de respuesta más rápida para tratar nuevas enfermedades o energía abundante a bajo costo

y respetuosa con el medio ambiente, son algunos ejemplos de cómo la nanotecnología revoluciona el potencial de muchos de los campos tal como los percibimos hoy día.

Existen materiales a nanoescala que son utilizados en productos de consumo: cosméticos mucho más eficaces y protectores, raquetas de tenis más flexibles y resistentes o gafas que no se rayan son algunas de las aplicaciones que podemos encontrar ya en el mercado.

Por todas estas razones es necesario un correcto entendimiento de las características particulares de cada material. La producción de estos materiales de manera controlada y su aplicación directa en el desarrollo de conocimiento.

En este trabajo se plantea una metodología para la formación de nanoestructuras de partículas de oro para su aplicación en la detección de moléculas.

RESUMEN.

La formación de estructuras cristalinas con nano-partículas metálicas (oro) ancladas a un sustrato tiene importancia en áreas como la catálisis, la biomedicina, microelectrónica etc. El aprovechamiento de sus propiedades ópticas aunado a la biocompatibilidad del material utilizado da pauta a profundizar en el estudio y la formación de nuevas estructuras con la finalidad de obtener nuevos materiales capaces de solventar las necesidades tecnológicas que requiere la sociedad actualmente.

En este trabajo se plantea una metodología para la obtención de estructuras ordenadas y no ordenadas de nanopartículas de oro depositadas sobre sustratos de silicio modificados con 3-Aminopropyl triethoxysilane (APTES). Se analiza la estructura obtenida en función del tiempo de incubación del sustrato en la solución de oro. También se estudia la formación de estructuras porosas de nanopartículas de oro y su sensibilidad para la detección de Rodamina 6G depositada sobre su superficie usando Microscopia Raman.

1.3. Objetivos de la Tesis

1.3.1. Objetivo General

Establecer una metodología para la formación de nanoestructuras de partículas de oro sobre sustratos de silicio y caracterizar la respuesta de estas en la detección de Rodamina 6G.

1.3.2. Objetivos específicos

1. Usar la teoría de Mie para calcular los coeficientes de extinción, absorción y esparcimiento. Usar los espectros UV-vis para determinar el tamaño de partícula.
2. Estudiar el efecto del tiempo de incubación sobre la distribución y empaquetamiento de las partículas sobre el sustrato.
3. Formación de estructuras porosas
- 3 Detección de Rodamina 6G depositada sobre nanoestructuras.

CAPITULO 1

ESPARCIMIENTO: TEORIA Y MODELO.

Resumen.

La dependencia de las propiedades ópticas de nanopartículas de oro con el tamaño de partícula y la longitud de onda será analizada usando la teoría de Mie^{1,2}. Para comparar los resultados teóricos con los resultados experimentales se sintetizaron nanopartículas de oro* con tamaños de 6 a 18 nm. El conjunto de ecuaciones de la teoría de Mie son programadas en lenguaje MATLAB para calcular los coeficientes de extinción, absorción y esparcimiento. El cálculo de estos coeficientes con ayuda de este código se propone como una herramienta rápida para calcular el tamaño de partícula a través de su espectro UV-vis.

1.1. Introducción.

La medición del esparcimiento de luz de diversos sistemas tiene gran aplicación en ciencias como físico-química, meteorología, astronomía, medicina, biología^{3,4}, etc. Sin embargo los modelos están limitados en considerar a estos sistemas como partículas homogéneas e independientes. Investigaciones encaminadas al estudio del fenómeno de esparcimiento en presencia de diferentes morfologías, tamaños, composiciones y propiedades ópticas de partículas está exigiendo una teoría más general que sea capaz de reproducir los resultados experimentales³.

Una de las aplicaciones concierne a las nanopartículas. Las nanopartículas por sus propiedades únicas y tamaño adecuado han revolucionado la biología molecular y la medicina. El uso de metales nobles como el oro para la fabricación de partículas, son potencialmente útiles en el diagnóstico y terapia del cáncer basándose en el plasmon de resonancia y aprovechar las propiedades de esparcimiento de las nanopartículas.

1.2 Esparcimiento, absorción y extinción.

Hay dos propiedades que caracterizan la interacción materia-radiación: *esparcimiento* y *absorción*. El primero es un proceso elástico en el que la materia re-emite la radiación incidente, mientras que el segundo transforma la energía incidente en algún otro tipo. Tanto el esparcimiento como la absorción reducen la energía de el haz de luz que atraviesa el medio, es decir este haz es atenuado. El efecto total de atenuación se denomina extinción.

**La síntesis así como la validación de los resultados teóricos se presentan en el capítulo 2*

1.3 Bases teóricas².

El modelo teórico consiste en analizar las ondas esparcidas que poseen la misma frecuencia que la onda incidente, dejando fuera efectos como el Raman u otros que involucren transiciones cuánticas *Se consideraran partículas independientes*. La teoría formal de esparcimiento establece una relación de fase entre la onda incidente y la onda esparcida. Es importante señalar que la característica más importante de una onda esparcida es su intensidad, sin embargo esta propiedad no es suficiente, también hay que considerar propiedades adicionales como la polarización y la fase. De forma general se puede establecer que el esparcimiento depende en gran medida de funciones de carácter complejo $S_1(\theta, \varphi)$ y $S_2(\theta, \varphi)$ que describen la amplitud y la fase de la onda esparcida.

Iniciemos considerando que la onda esparcida en cualquier punto lejano es una onda esférica, en la que el flujo de energía fluye alejándose de la partícula. La dirección de esparcimiento, es decir la dirección desde la partícula hasta el punto en consideración está caracterizada por el ángulo θ formado por la dirección de propagación de la luz incidente y el ángulo azimutal φ . Figura 1.

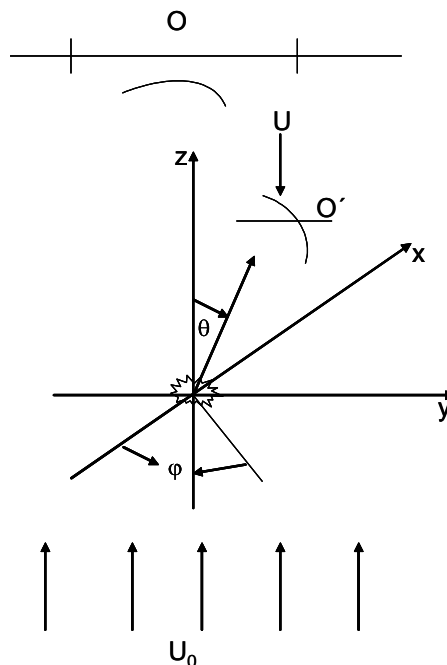


Figura 1.1. Definición del ángulo de esparcimiento. U_0 es la onda incidente, U la onda esparcida.

Sea U_0 la intensidad de la luz incidente y U la intensidad de la luz esparcida en un punto a una distancia r muy grande desde la partícula y k el número de onda definido como $k=2\pi/\lambda$,

siendo λ la longitud de onda en el medio. Dado que U debe ser proporcional a U_0 y a r^{-2} podemos escribir:

$$U = U_0 F(\theta, \varphi) / k^2 r^2, \quad (1)$$

donde $F(\theta, \varphi)$ es una función dimensional de dirección que no depende de r . y F/k^2 es un área.

Conservación de la energía

Dado que la energía total esparcida en todas las direcciones es igual a la energía de la onda incidente que atraviesa un área que llamaremos C_{sca} . Introduciremos como definición que:

$$C_{sca} = (1/k^2) \int F(\theta, \varphi) d\omega, \quad (2)$$

donde $d\omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ es el elemento de ángulo sólido y la integral se evalúa en todas las direcciones. De forma similar a la ecuación (2) podemos definir C_{ext} , C_{abs} . De acuerdo con la ley de conservación de energía se establece que:

$$C_{ext} = C_{sca} + C_{abs}, \quad (3)$$

donde las cantidades C_{ext} , C_{sca} , C_{abs} se conocen como secciones transversales de la partícula para extinción, esparcimiento y absorción, respectivamente. Estas tienen dimensiones de área.

Factores de eficiencia

Con las definiciones anteriores se puede plantear lo que se llaman factores de eficiencia Q_{ext} , Q_{abs} , Q_{sca} para extinción, absorción y esparcimiento respectivamente. Estos factores pueden definirse en función de la sección transversal geométrica G de la partícula como sigue:

$$Q_{ext} = C_{ext} / G, \quad (4)$$

De forma similar para Q_{abs} y Q_{sca} . Con estas definiciones y aplicando la conservación de la energía tenemos:

$$Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs}, \quad (5)$$

1.4 Función de amplitud para una partícula.

Se definirá una función de amplitud $S(\theta, \phi)$ que describirá la amplitud y la fase de una onda escalar esparcida por una partícula. Se considerara que en la dirección de propagación de la onda ($\theta=0$) la función de amplitud será $S(0)$. Supongamos que la onda incidente sobre la

partícula está viajando en la dirección positiva del eje z , figura 1, dicha onda la podemos representar como:

$$U_0 = e^{-ikz+i\omega t}, \quad (6)$$

y la onda esparcida en un punto alejado de la partícula podemos considerarla esférica,

$$U = \frac{S(\theta, \varphi)e^{-ikr+i\omega t}}{ikr}, \quad (7)$$

definiendo así la función amplitud $S(\theta, \varphi)$ para una partícula, k se introduce para hacer a $S(\theta, \varphi)$ un numero. Combinando (4) y (5) podemos escribir la onda esparcida en términos de la onda incidente como:

$$U = (S(\theta, \varphi)U_0 / ikr)e^{-ikr+ikz}, \quad (8)$$

La función amplitud es en general compleja y puede escribirse como:

$$S(\theta, \varphi) = s \cdot e^{i\sigma}, \quad (9)$$

donde s es positivo, σ es real y representan la amplitud y la fase de la onda esparcida respectivamente, ambos dependen de θ y φ . Es importante señalar que σ depende de la elección del origen y la convención de signos usada. Mientras que s es independiente de estas elecciones. La intensidad de la señal esparcida es proporcional al cuadrado de la amplitud, como consecuencia directa tenemos que

$$I_{sca} = (s^2(\theta, \varphi)I_0) / k^2 r^2, \quad (10)$$

Cualquier punto del espacio es atravesado por dos sistemas de ondas, a saber, la onda incidente y la esparcida. En un punto (matemático) el flujo de energía de estas dos ondas no puede ser separado, pero analizando la luz que llega sobre un área O' (figura 1) podemos distinguir dos ondas, cada una viajando en una dirección diferente y con su propia intensidad.

1.5 Formula fundamental de extinción.

Consideremos la dirección de propagación de la onda incidente como $\theta=0$. Al igual que anteriormente, superponemos a la onda incidente una onda esférica, la cual está totalmente caracterizada por la función amplitud:

$$S(0) = s(0)e^{i\sigma(0)}, \quad (11)$$

$\sigma(0)$ es independiente del origen y de la convención de signos utilizada. Calculemos ahora la intensidad total de esta imagen combinada (superposición de las dos ondas) a una distancia muy grande. El plano de observación de la onda esparcida es $z=\text{cte}$. Sea (x, y, z) un punto en este plano, dentro de las fronteras de O' , consideremos que $x, y \ll z$. y expandiendo en series obtenemos.

$$r = z + \frac{x^2 + y^2}{2z}, \quad (12)$$

con esta consideración, la suma de la onda incidente y la esparcida la podemos expresar como:

$$U_0 + U = U_0 \left[1 + \frac{S(0)}{ikz} e^{ik(x^2+y^2)/2z} \right], \quad (13)$$

para distancias muy grandes, tenemos que el segundo termino es $\ll 1$. Por otro lado la intensidad incidente sobre cualquier punto de O la podemos encontrar como:

$$|U_0 + U|^2 = \left(1 + \frac{2}{kz}\right) \text{Re} \left\{ \frac{S(0) e^{-ik(x^2+y^2)/2z}}{i} \right\}, \quad (14)$$

integrando esta intensidad sobre el objetivo entero de área O , encontramos la intensidad total de la imagen combinada la cual se puede expresar como $A-B$, siendo A la integral del primer término y B la integral del segundo término. Es decir, “la luz total que entra en un objetivo de telescopio colocado en O es reducida por la presencia de la partícula. La doble integral sobre $dx dy$ por la que se definirá C_{ext} contiene 2 integrales de Fresnel, cada una introduce un factor $(2\pi z/ik)^{1/2}$. Además si los limites los extendemos hasta ∞ , obtenemos el coeficiente de extinción.

$$C_{\text{ext}} = (4\pi/k^2) \text{Re} S(0), \quad (15)$$

en la siguiente sección se encontrara una expresión para C_{sca} .

1.6 Teoría de Mie.

La teoría de Mie se basa en las ecuaciones de Maxwell, a partir de las cuales se puede obtener la ecuación de onda vectorial en coordenadas esféricas. Haciendo uso de la separación de variables, se puede expresar la solución de los campos eléctrico y magnético de la onda incidente en forma de funciones matemáticas. Para el campo de esparcido a una distancia grande desde una esfera, el esparcimiento y la sección de extinción se pueden determinar en

función de una serie infinita que contiene asociados los polinomios de Legendre y las funciones esféricas de Bessel. Enseguida se describirá como encontrar la solución al problema del campo esparcido por una partícula esférica. Comenzaremos planteando la ruta a seguir para resolver la ecuación de onda en coordenadas esféricas y posteriormente se abordará el problema de Mie. Consideremos un punto P que podamos representar por sus coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) . Pensemos en un vector **OP** cuyas componentes sean (x, y, z) , o en términos de r, θ y ϕ :

$$(r \cos \theta \sin \phi, r \sin \theta \sin \phi, r \cos \theta), \quad (16)$$

consideremos una onda escalar ψ que interactúa con una partícula situada en el origen de un sistema coordenado (x, y, z) . la onda esparcida vista desde **OP** puede ser determinada al resolver la ecuación de onda en coordenadas esféricas.

$$\Delta \psi + k^2 m^2 \psi, \quad (17)$$

para resolver la ecuación se puede usar el método de separación de variables (apéndice B). las soluciones a la ecuación son del tipo:

$$\psi_{in} = \begin{cases} \cos l\phi \\ \sin l\phi \end{cases} P_n^l(\cos \theta) z_n(mkr), \quad (18)$$

donde l y n son enteros que cumplen la condición $n \geq l \geq 0$. El primer término de (18) puede ser seno o coseno, el segundo término es un polinomio asociado de Legendre, el tercer término puede ser una función esférica de Bessel definida por:

$$z_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Z_{n+1/2}(\rho), \quad (19)$$

esta última expresión esta en términos de las funciones ordinarias de Bessel. La solución general de la ecuación de onda escalar es una combinación lineal de soluciones elementales. De forma análoga si planteamos el problema vectorialmente, la ecuación de onda se puede expresar como:

$$\Delta \mathbf{A} + k^2 m^2 \mathbf{A}, \quad (20)$$

para resolver esta ecuación hay que considerar que si ψ la ecuación de onda escalar, los vectores \mathbf{M}_ψ y \mathbf{N}_ψ definidos por ** :

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_\psi &= \nabla_x(\mathbf{r}\psi) \\ mk\mathbf{N}_\psi &= \nabla_x \mathbf{M}_\psi, \end{aligned} \quad (21)$$

satisfacen la ecuación vectorial de onda. Una sencilla sustitución muestra que si u y v son dos soluciones de la ecuación escalar de onda y $\mathbf{M}_u, \mathbf{N}_u, \mathbf{M}_v, \mathbf{N}_v$ son los campos vectoriales obtenidos, entonces las ecuaciones de Maxwell son satisfechas por:

** para mas detalles de la resolución de la ecuación de onda vectorial, consultar apéndice B

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= \mathbf{M}_v + i\mathbf{N}_u \\ \mathbf{H} &= m(-\mathbf{M}_u + i\mathbf{N}_v)\end{aligned}, \quad (22)$$

las componentes de \mathbf{M}_ψ y \mathbf{N}_ψ son:

$$\begin{aligned}M_r &= 0 & mkN_r &= \frac{\partial^2(r\psi)}{\partial r^2} + m^2k^2r\psi \\ M_\theta &= \frac{1}{r} \frac{\partial(r\psi)}{\partial \varphi} & mkN_\theta &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2(r\psi)}{\partial r \partial \theta} \\ M_\varphi &= -\frac{1}{r} \frac{\partial(r\psi)}{\partial \theta} & mkN_\varphi &= \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial^2(r\psi)}{\partial r \partial \varphi}\end{aligned} \quad (23)$$

Las componentes de \mathbf{E} y \mathbf{H} pueden ser escritas en términos de soluciones escalares u y v y de sus primeras y segundas derivadas.

Ahora pasemos al problema de Mie: el esparcimiento de una onda plana por una partícula esférica homogénea. Se considerara que el material del que está hecho la esfera posee un índice de refracción m . el origen se toma en el centro de la esfera, la dirección positiva del eje z está en la dirección de propagación de la onda incidente y el eje x en el plano eléctrico de vibración de la onda incidente. La onda incidente es entonces descrita por:

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= \mathbf{a}_x e^{-ikz + i\omega t} \\ \mathbf{H} &= \mathbf{a}_y e^{-ikz + i\omega t}\end{aligned}, \quad (24)$$

donde \mathbf{a}_x y \mathbf{a}_y son vectores unitarios a lo largo del eje x y el eje y . las expresiones anteriores pueden ser escritas de la misma forma que se comento al obtenerse las ecuaciones (23). Si se escoge u y v de la siguiente manera:

Fuera de la esfera

$$\begin{aligned}
 u &= e^{i\omega t} \cos \varphi \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^l(\cos \theta) j_n(kr) \\
 v &= e^{i\omega t} \sin \varphi \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^l(\cos \theta) j_n(kr)
 \end{aligned}
 \quad , \quad (25)$$

donde j_n es una función esférica de Bessel obtenida de la función de Bessel de primera clase $J_{n+1/2}$. Estas mismas expresiones se pueden generalizar de la siguiente manera:

Fuera de la esfera, onda esparcida

$$\begin{aligned}
 u &= e^{i\omega t} \cos \varphi \sum_{n=1}^{\infty} -a_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^l(\cos \theta) h_n^{(2)}(kr) \\
 v &= e^{i\omega t} \sin \varphi \sum_{n=1}^{\infty} -b_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^l(\cos \theta) h_n^{(2)}(kr)
 \end{aligned}
 \quad , \quad (26)$$

esta serie contiene soluciones solo para $l=1$, al igual que la serie para la onda incidente; a_n y b_n son coeficientes que se determinan más adelante. La función esférica de Bessel $h_n^{(2)}(kr)$ es obtenida de la función de Bessel de segunda clase $H_{n+1/2}^{(2)}(kr)$ la cual es elegida por su comportamiento asintótico:

$$h_n^{(2)}(kr) \sim \frac{i^{n+1}}{kr} e^{-ikr} \quad (27)$$

Dentro de la esfera

$$\begin{aligned}
 \psi_n(z) &= z j_n(z) = \left(\frac{\pi z}{2}\right)^{\frac{1}{2}} J_{n+1/2}(z) \\
 \chi_n(z) &= -z n_n(z) = -\left(\frac{\pi z}{2}\right)^{\frac{1}{2}} N_{n+1/2}(z) \\
 \xi_n(z) &= z h_n^{(2)}(z) = -\left(\frac{\pi z}{2}\right)^{\frac{1}{2}} H_{n+1/2}^{(2)}(z)
 \end{aligned}
 \quad , \quad (28)$$

aquí c_n y d_n son coeficientes que también deben determinarse. La elección de $j_n(mkr)$ está basada en el hecho de que el índice de refracción es m y los campos son finitos en el origen.

Para determinar los coeficientes a_n , b_n , c_n y d_n se aplican las condiciones a la frontera:

$$\begin{aligned} \mathbf{n}x(\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) &= 0 \\ \mathbf{n}x(\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) &= 0 \end{aligned} \quad (29)$$

como resultado obtenemos que las componentes E_θ y E_ϕ contienen expresiones de la forma

$$\frac{1}{m} \frac{\partial(ru)}{\partial r} \quad (30)$$

y las componentes H_θ y H_ϕ contienen

$$\begin{aligned} \psi_n(x) - a_n \xi_n(x) &= mc_n \psi_n(y) \\ \psi'_n(x) - a_n \xi'_n(x) &= c_n \psi'_n(y) \end{aligned} \quad (31)$$

estas cuatro expresiones tienen que tener valores iguales en cualquier lado de la frontera en la superficie, $r=a$, donde a es el radio de la esfera.

La notación se simplifica si se introduce un nuevo conjunto de funciones que difieren de las funciones esféricas de Bessel por un factor adicional z :

$$\begin{aligned} \psi_n(z) = z j_n(z) &= \left(\frac{\pi z}{2}\right)^{\frac{1}{2}} J_{n+1/2}(z) \\ \chi_n(z) = -z n_n(z) &= -\left(\frac{\pi z}{2}\right)^{\frac{1}{2}} N_{n+1/2}(z) \\ \xi_n(z) = z h_n^{(2)}(z) &= -\left(\frac{\pi z}{2}\right)^{\frac{1}{2}} H_{n+1/2}^{(2)}(z) \end{aligned} \quad (32)$$

con esta notación las condiciones a la frontera se pueden expresar como:

$$\begin{aligned} [mu]: \quad \psi_n(x) - a_n \xi_n(x) &= mc_n \psi_n(y) \\ \left[\frac{\partial(rv)}{\partial r}\right]: \quad \psi'_n(x) - a_n \xi'_n(x) &= c_n \psi'_n(y) \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} [v]: \quad \psi_n(x) - b_n \xi_n(x) &= d_n \psi_n(y) \\ \left[\frac{1}{m} \frac{\partial(ru)}{\partial r}\right]: \quad \psi'_n(x) - b_n \xi'_n(x) &= md_n \psi'_n(y) \end{aligned} \quad (34)$$

de las ecuaciones anteriores se pueden obtener los coeficientes a_n y b_n :

$$a_n = \frac{\psi'_n(y)\psi_n(x) - m\psi_n(y)\psi'_n(x)}{\psi'_n(y)\xi_n(x) - m\psi_n(y)\xi'_n(x)}$$

$$b_n = \frac{m\psi'_n(y)\psi_n(x) - \psi_n(y)\psi'_n(x)}{m\psi'_n(y)\xi_n(x) - \psi_n(y)\xi'_n(x)}, \quad (35)$$

los coeficientes restantes se pueden obtener de manera similar. Estos coeficientes (35) a su vez sirven para definir las matrices de amplitud $S(\theta)$:

$$S_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+1)(a_n\pi_n + b_n\tau_n)}{n(n+1)}$$

$$S_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+1)(a_n\tau_n + b_n\pi_n)}{n(n+1)}, \quad (36)$$

π_n y τ_n dependen de θ y son evaluados por las relaciones de recurrencia:

$$\pi_n = \frac{(2n-1)\mu\pi_{n-1} - n\pi_{n-2}}{n-1}, \quad (37)$$

$$\tau_n = n\mu\pi_n - (n+1)\pi_{n-1}$$

Donde $\mu = \cos\theta$. Los cálculos comienzan con $\pi_0=0$ y $\pi_1=1$.

1.7 Factores de eficiencia

Los factores de eficiencia definidos anteriormente se pueden calcular si consideramos $\theta=0$, lo cual hace que $S_1(\theta)$ y $S_2(\theta)$ tengan el mismo valor:

$$S(0) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(a_n + b_n), \quad (38)$$

$$\pi_n(1) = \tau_n(1) = \frac{1}{2}n(n+1)$$

de la ecuación (15) y (38) se obtiene la eficiencia para extinción:

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)\text{Re}(a_n + b_n), \quad (39)$$

de forma similar el coeficiente de esparcimiento esta definido como :

$$Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{\pi a^2} = \frac{1}{x^2} \int_0^\pi i_1(\theta) + i_2(\theta) \sin \theta d\theta$$

$$i_1 = |S_1(\theta)|^2$$

$$i_2 = |S_2(\theta)|^2$$
40

de esta integración obtenemos:

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2),$$
41

donde $k=2\pi n_{med}/\lambda_0$. Los diferentes términos en la suma pueden interpretarse como los correspondientes multipolos eléctricos y magnéticos. En particular cuando $n=1$, estamos en el caso del dipolo eléctrico. Los coeficientes a_n y b_n están definidos en términos de las funciones de Bessel-Ricatti y en general son números complejos dependiendo de si el índice de refracción de las partículas es o no complejo.

El número de términos n_{max} usado en la ecuación (39) y (41) para calcular C_{sca} y C_{ext} es determinado con la expresión $x+4x^{1/3}+2$, donde n_{max} se iguala al entero más cercano para el valor de x . La intensidad de la luz esparcida para el arreglo geométrico de la figura 3 está determinada por las funciones de amplitudes definidas anteriormente:

$$I_{paralela} = \frac{\lambda_0^2 |S_2|^2}{4\pi^2 r^2 n_{medio}^2} I_0$$

$$I_{perpendicular} = \frac{\lambda_0^2 |S_1|^2}{4\pi^2 r^2 n_{medio}^2} I_0$$

$$I_u = \frac{\lambda_0^2}{8\pi^2 n_{medio}^2 r^2} (|S_1|^2 + |S_2|^2)$$
(39)

Las expresiones anteriores son aplicables para cualquier plano de esparcimiento en la figura 3.

1.8 Cáculo de extinción absorción y esparcimiento usando MATLAB.

Los cálculos de los coeficientes (39) a (41) se hicieron usando el lenguaje de programación MATLAB. El código para estos cálculos se encuentra en el apéndice B. El coeficiente de extinción en función de la longitud de onda para diferentes tamaños de partículas se presenta en la figura 2.

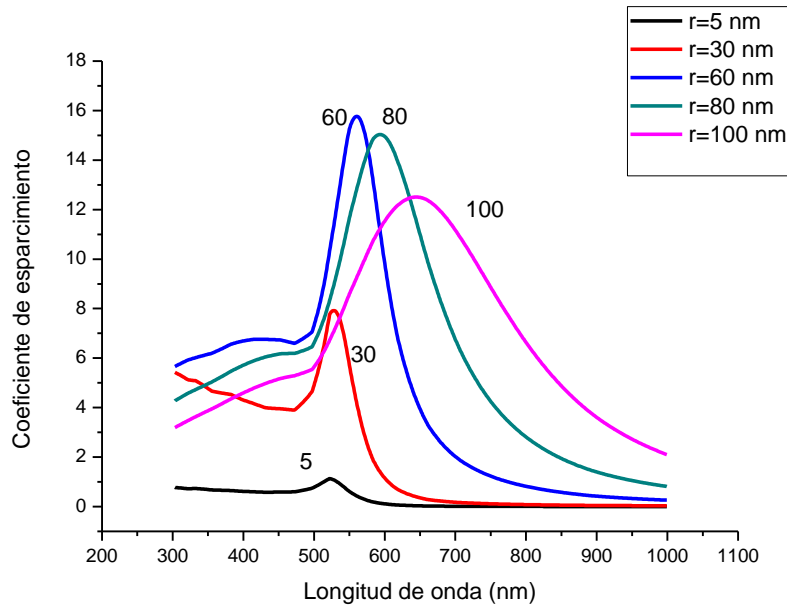


Figura 1.2. Coeficiente de extinción en función de la longitud de onda calculado usando teoría de Mie para tamaños de 5, 30, 60, 80 y 100 nm

El efecto del aumento de tamaño en la partícula se ve reflejado en un corrimiento del coeficiente de extinción hacia el infrarrojo. La intensidad de la luz esparsada está centrada en la dirección de propagación de la onda incidente. Para tamaños mayores a 80 nm hay un ensanchamiento del pico característico y una disminución en su intensidad.

Por su parte el comportamiento del coeficiente de absorción y esparsamiento para diferentes tamaños de partícula se muestra en la figura 1.3

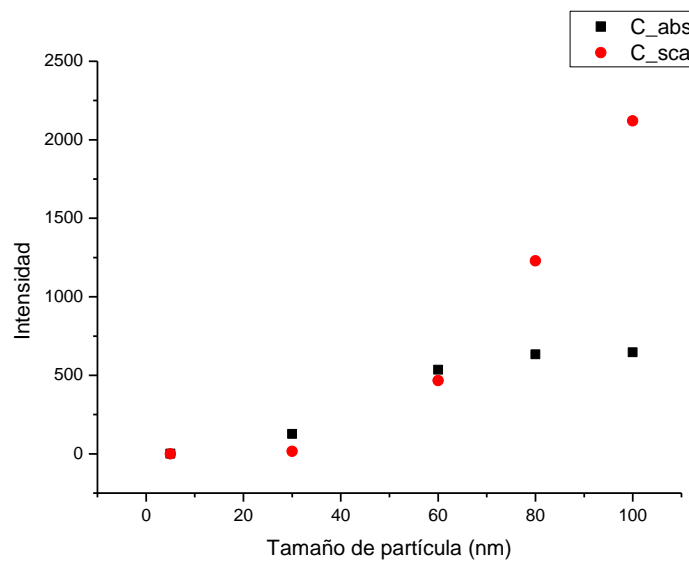


Figura 1.3. C_{abs} y C_{sca} en función del tamaño de partícula

De acuerdo a figura 1.3 Conforme aumenta el tamaño de partícula el coeficiente de absorción disminuye y el coeficiente de esparcimiento aumenta. Este comportamiento es de gran utilidad en aplicaciones biomédicas. Por un lado, un coeficiente de esparcimiento grande favorece la obtención de imágenes más contrastadas de tejidos biológicos, sin embargo bajo estas condiciones el coeficiente de absorción es bajo y la capacidad de usar estas partículas en tratamientos térmicos se ve afectada.

La posición del pico para cada tamaño de partícula se muestra en la figura 3.

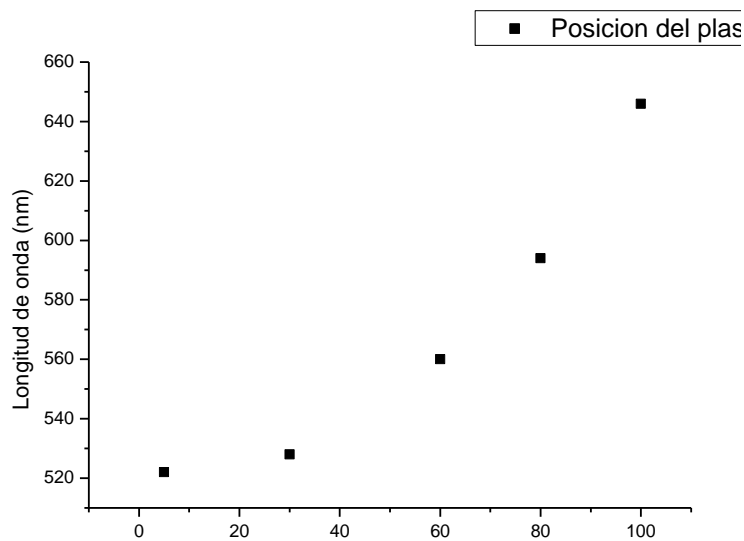


Figura 1.4. Posición del plasmón de resonancia en función del tamaño de partícula.

La tendencia que muestra el coeficiente de absorción conforme aumenta el tamaño de partícula es consecuencia directa del comportamiento de los coeficientes de la figura 1.3. en otras palabras el efecto total que causa la partícula tiene una tendencia de crecimiento.J

Finalmente se calcula el coeficiente de extinción cuando el índice de refracción del medio en el que se encuentra la partícula varía. La figura 1.5 muestra la variación de la posición del pico característico para un tamaño de partícula de 20 nanómetros cuando el índice del medio cambia.

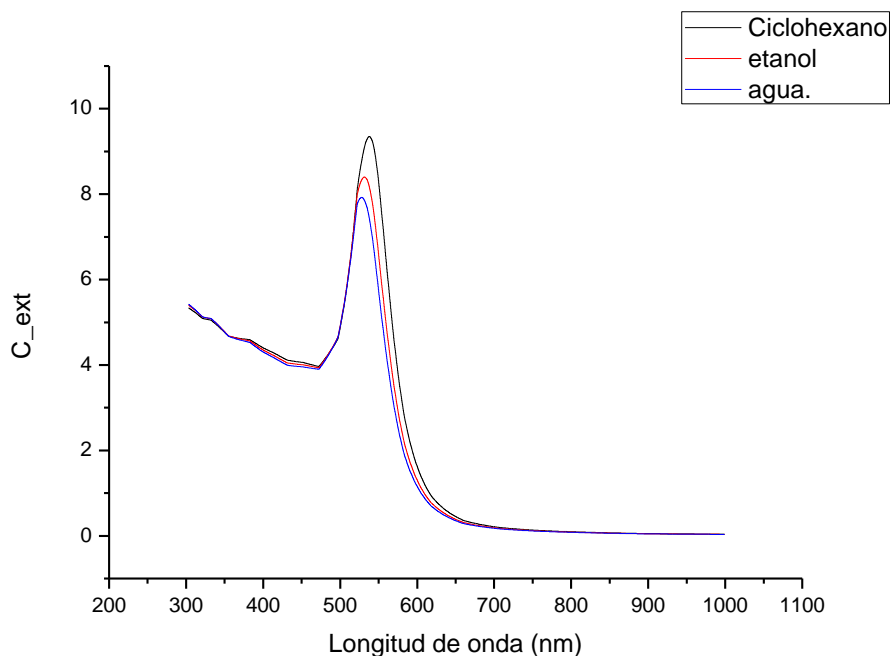


Figura 1.5. Comportamiento del coeficiente de extinción para diferentes índices de refracción del medio que rodea a las partículas

El coeficiente de extinción aumenta en intensidad y se recorre hacia el infrarrojo conforme el índice de refracción del medio en el que se encuentran las partículas aumenta. Esto indica que la sensibilidad de las partículas para ser usadas como sensores aumenta si el medio que las contiene posee un índice de refracción mayor al del agua.

Estos resultados muestran la utilidad de los cálculos usando la teoría de Mie como herramienta para determinar el tamaño de nanopartículas. Estos cálculos se compararan con datos experimentales en el capítulo 2.

CAPITULO 2

SINTESIS DE NANOPARTICULAS Y VALIDACION DEL MODELO.

En este capítulo hacemos una breve descripción del proceso de síntesis y caracterización de nanopartículas de oro.

2.1 Nanopartículas de oro

Sintetizamos nanopartículas de oro por el método Turkevich^{3,4}. 1 ml de solución 1mM de tetrachloroauric acid ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) se disuelve en 20 ml de agua desionizada. La solución se mantiene bajo agitación constante mientras se le aplica calor hasta que alcanza su punto de ebullición. En este punto se agrega 25 mg de citrato de sodio (Sigma Aldrich) y se deja reaccionar por espacio de 30 min. Se retira y se deja enfriar. La figura 2.1 muestra el arreglo experimental usado para la síntesis de nanopartículas de oro.

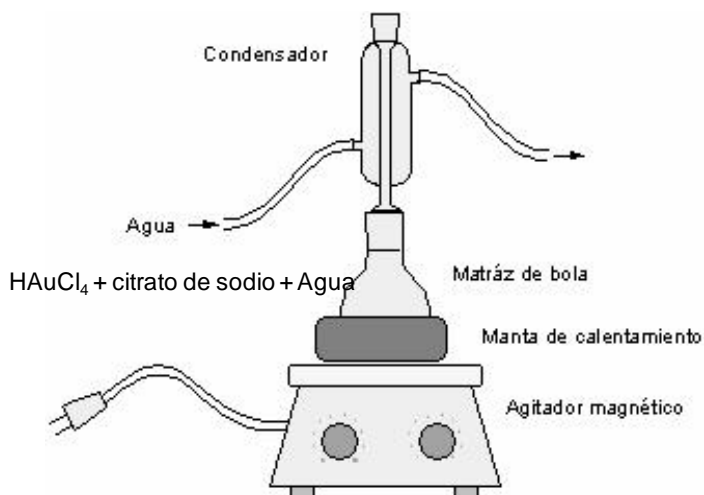


Figura 2.1 Arreglo experimental para la síntesis de nanopartículas de oro.

Durante la síntesis se uso un recirculador de agua fría, al evaporarse la solución se condensa sobre las paredes manteniendo constante el volumen de la solución.

2.2 CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS

La figura 2.2 a) muestra imágenes de nanopartículas de oro obtenidas por Microscopia electrónica de transmisión (MET). Y la figura 2.2 b) muestra la distribución de tamaños correspondiente.

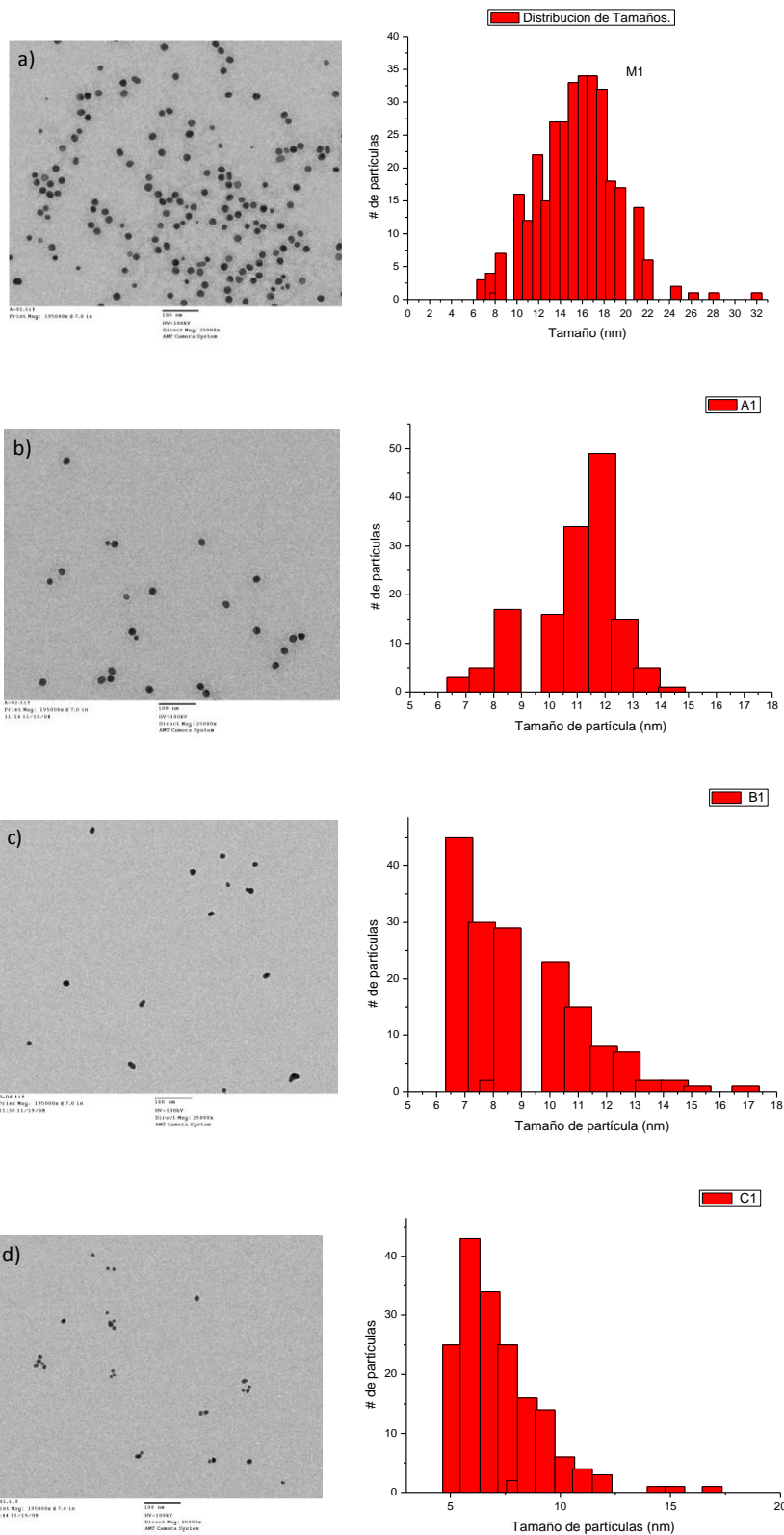


Figura 2.2. (a) Imagen TEM de nanopartículas de oro. Cada tamaño corresponde a temperaturas de reacción diferentes. (b) distribución de tamaño.de las partículas obtenidas

El método de síntesis utilizado proporciona partículas con tamaños cercanos a 20 nm (M1, tabla 1). Sin embargo si variamos la temperatura o el agente reductor en la síntesis se obtienen diferentes tamaños. Las muestras B1 y C1 fueron sintetizadas sin control de volumen generando una disminución de tamaño en las partículas. En la tabla 2.1 se resumen las características más importantes de las partículas que se utilizaron en este trabajo.

| Nombre de la muestra. | Carga de la muestra. | Tamaño de la muestra. (nm) |
|---------------------------------|----------------------|----------------------------|
| M1 Sintetizadas a 100 grados | Negativa | 18 |
| A1 Síntesis con CTAB. | Negativa | 12 |
| B1 Sintetizadas a 25 grados. | Negativa | 7 |
| C1 Sintetizadas a 45 grados. | Negativa | 6 |

Tabla 2.1. Condiciones de síntesis de cada muestra y el tamaño promedio de nanopartícula obtenido en cada caso.

En la siguiente sección se aplicara el modelo de esparcimiento planteado en el capítulo 1 como una herramienta para determinar el tamaño de partícula a partir de su espectro de absorción. Se compara el resultado del modelo contra el espectro de absorción medido experimentalmente para cada muestra de la tabla1.

2.3 VALIDACION DEL MODELO.

Para validar el modelo presentado en el capítulo 1 medimos los espectros de absorción para cada una de las muestras de la tabla 1 y se compararon contra los resultados obtenidos en la modelación. La figura 2.3 muestra los espectros de absorción

de las muestras M1 y A1 comparados con los espectros obtenidos usando el modelo teórico.

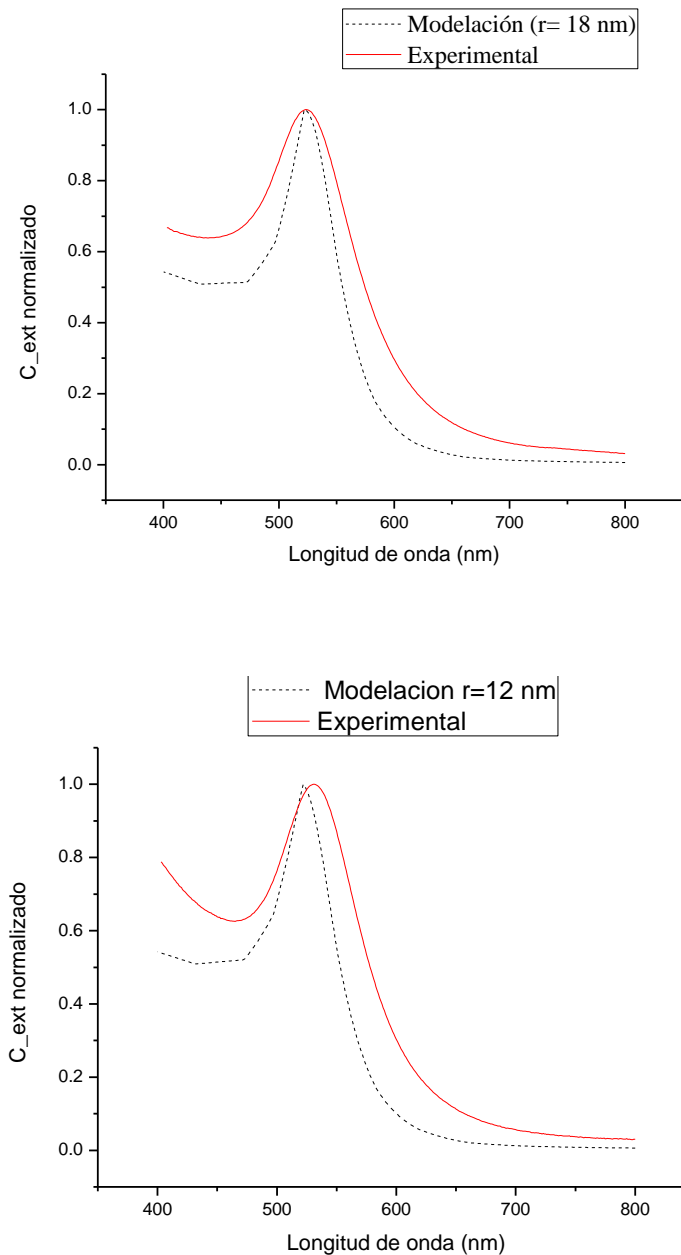


Figura 2.3. Comparación de la absorción calculada (línea punteada) con la absorción medida experimentalmente (línea sólida) para un radio de partícula de (a) 18 nm (b) 12 nm.

Los resultados obtenidos por el modelo son consistentes con las mediciones experimentales, sin embargo las diferencias existentes posiblemente se deban a la polidispersidad y concentración de las partículas en solución. En particular para la muestra

M1 se tiene una concentración de 10^9 partículas por ml de solución. El espectro de absorción obtenido por modelación está calculado para esta concentración. La absorción teórica y experimental coincide en posición. El ensanchamiento del espectro experimental puede ser causado por la polidispersidad de la muestra. Para este caso el coeficiente de absorción C_{abs} y esparcimiento C_{sca} es 27.2187 y 0.7613 respectivamente.

La figura 2.3 muestra los espectros de absorción calculado y experimental para las muestras B1 y C1.

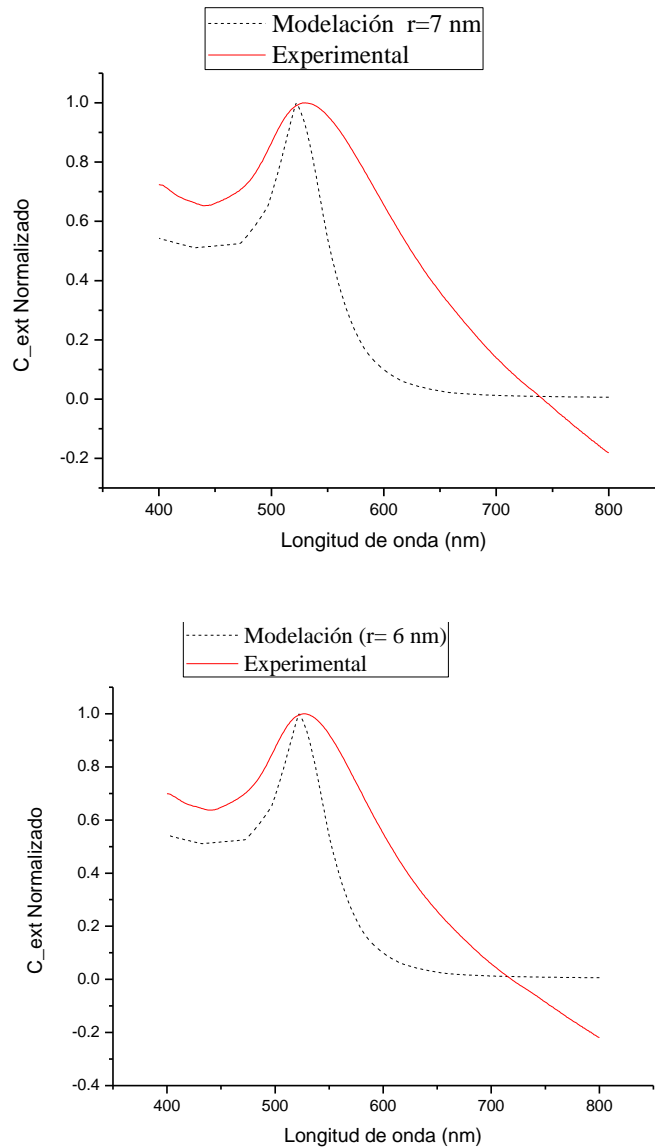


Figura 2.4. Comparación de la absorción calculada (línea punteada) con la absorción medida experimentalmente (línea sólida) para un radio de partícula de (a) 7 nm (b) 6 nm.

2.4 C_{sca} PARA PARTÍCULAS DE POLIESTIRENO (PS) Y NANOPARTÍCULAS DE ORO.

Con fines comparativos se aplicó el modelo a partículas de poliestireno de 200 nm, comúnmente usadas como centros dispersores en sistemas biológicos. El coeficiente de esparcimiento C_{sca} para estas partículas es de 15.5728. Mientras que para partículas de oro del mismo tamaño este coeficiente tiene un valor de 4294. En otras palabras las partículas de oro son aproximadamente 275 veces más efectivas para esparcir la luz. Es decir se necesitaría tener una partícula de oro de aproximadamente 30 nm para que el esparcimiento fuese igual al producido por la partícula de poliestireno de 200 nm.

2.5 C_{abs} PARA RODHAMINE Y Au.

Experimentalmente se midió el espectro de absorción para rodamina 6G a una concentración de 4×10^{-5} M. se calculó el coeficiente de absorción para una partícula de oro de 18 nm. Comparativamente se necesitarían 1.7×10^{13} moléculas de rodamina para tener la misma absorción que una sola partícula de oro. Debido a esto las partículas de oro son utilizadas en biología y medicina. La principal aplicación sería usarlas como elementos para dar mejor contraste a imágenes de órganos internos, marcadores biológicos y para dar terapia térmica en zonas específicas.

CAPITULO 3

FORMACION DE NANOESTRUCTURAS.

En este capítulo se describe los procesos de formación de nanoestructuras ordenadas y no ordenadas sobre superficies de silicio modificadas con APTES. Se analiza la estructura no ordenada a diferentes tiempos de incubación en la solución de oro.

3.1 Sustratos.

En este trabajo se uso como sustrato silicio de 1 cm x 1 cm (orientación <100> Silicon Valley, resistividad 0.01-0.02 Ω -cm, espesor de 500-550 μ m) para la formación de nanoestructuras de partículas de oro. Estos sustratos fueron limpiados exhaustivamente antes de usarse en los experimentos. Primero se sumergen en etanol y se someten a un proceso de ultrasonido (sonicador FS30H Fisher Scientific) por 20 min, posteriormente son sumergidos en una solución 1:1 de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) y ácido sulfhídrico por 30 min, se enjuagaron en agua desionizada, se secaron con Nitrógeno de alta pureza y CO_2 (sistema de limpieza modelo K1-10 Applied Surface Tech). La figura 3.1 muestra la ruta que se siguió durante la limpieza.

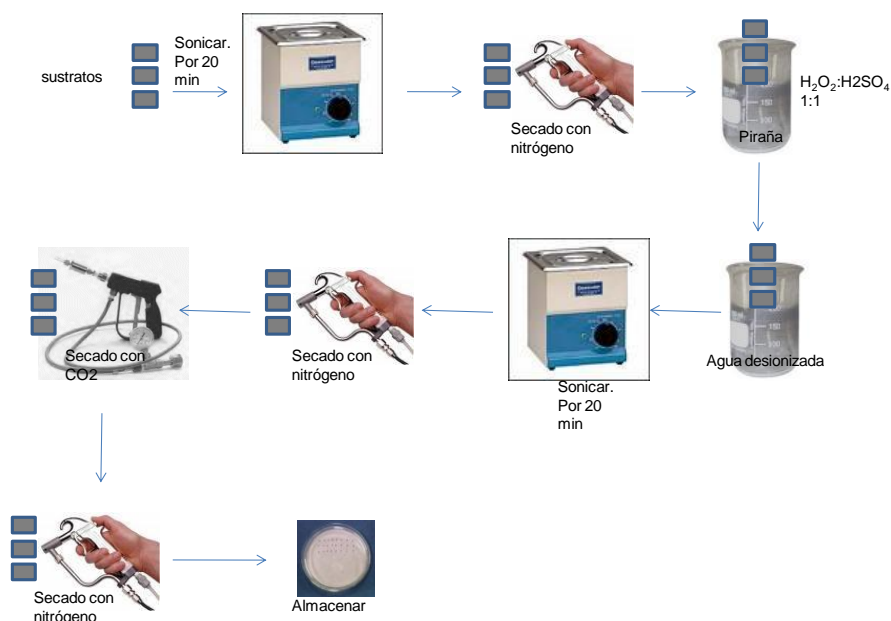


Figura3.1. la figura muestra el proceso de limpieza al que son sometidos los sustratos de silicio.

3.2 Funcionalización de Sustratos

Los sustratos se sumergen en una solución al 10% de APTES en etanol por un periodo de 15 a 20 min. Después se enjuagan con agua desionizada, se limpian con CO_2 y finalmente se secan bajo flujo de nitrógeno. El esquema del proceso se muestra en la figura 3.2.

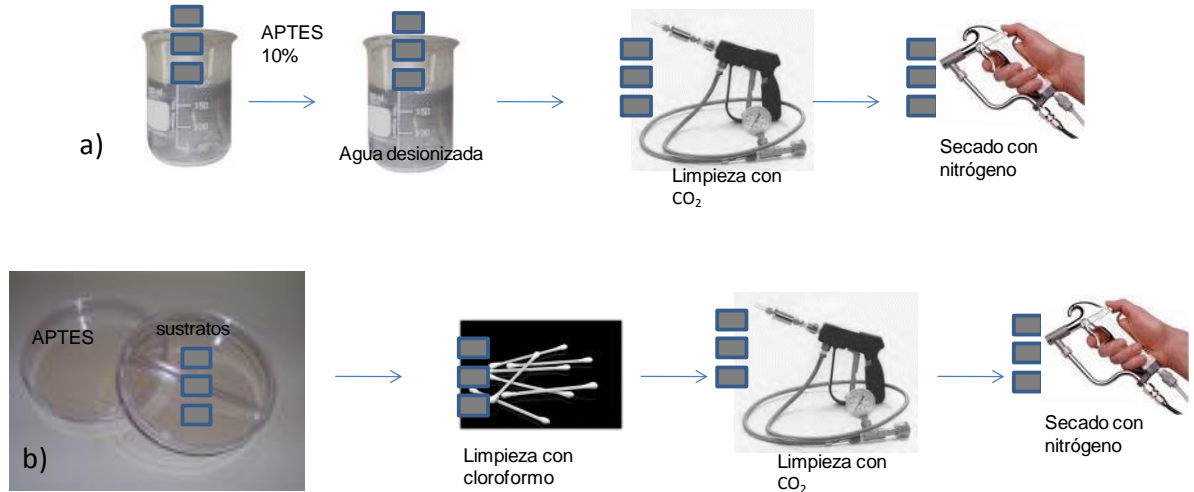


Figura 3.2. Proceso de funcionalización usando APTES .

3.3 Caracterización de sustratos.

La caracterización de los sustratos antes y después del proceso de funcionalización se hizo utilizando un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, Nanoscope IIIa, modelo MMAFMLN). Esta técnica nos permitió hacer una estimación de la rugosidad de la superficie del sustrato para dilucidar de forma indirecta su correcta funcionalización. El proceso de caracterización se hizo sobre el mismo sustrato en cada etapa.

. En la figura 3.3 se muestra la superficie del sustrato así como los valores de rugosidad antes y después de la funcionalización.

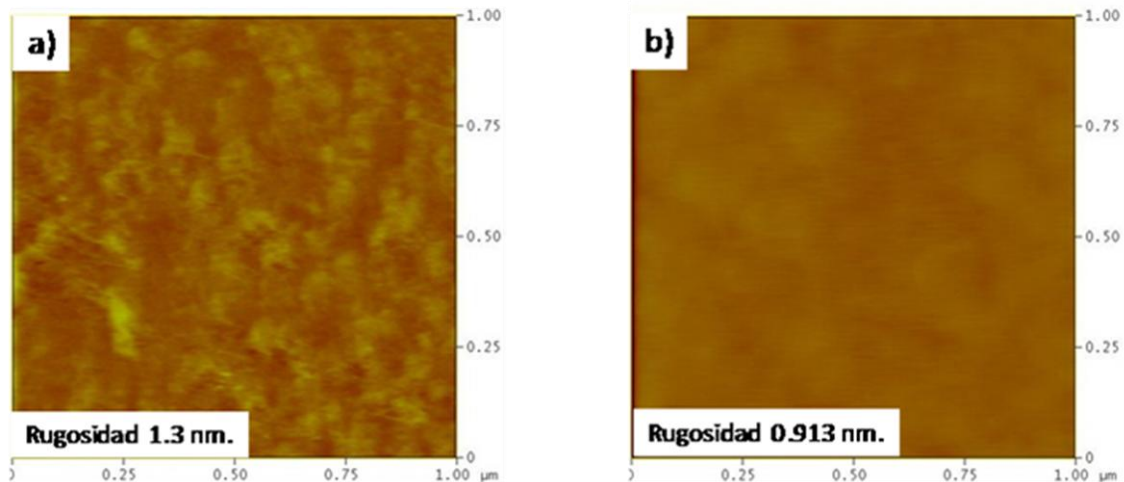


Figura 3.3. Imágenes de microscopia de fuerza atómica de los sustratos lavados con piraña a) y funcionalizados con APTES b)

En la siguiente sección se describen brevemente los conceptos y técnicas utilizadas en el desarrollo de este trabajo. Para las mediciones del espectro de absorción de las soluciones de oro (capítulo 3) se utilizaron los espectrofotómetros Perkins Elmer (λ 900). La caracterización de las nanoestructuras (capítulo 4) se hizo con un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) Philips modelo XL 30, Microscopio Olympus modelo BX51 y lámpara Fiber Lite modelo 190 (Dolan Jenner).

3.4 Formación de nanoestructura.

3.4.1. Monocapas

La adsorción de partículas sobre sustratos de silicio funcionalizados fue hecha usando la técnica de autoensamble. Se sumergieron los sustratos en la solución de nanopartículas y por diferentes periodos la incubación, la figura 3.4 muestra la configuración del proceso de formación de la nanoestructura.

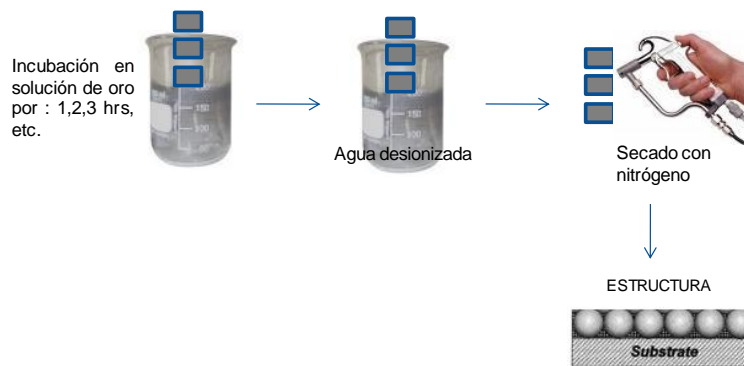


Figura 3.4. Autoensamble de nanopartículas de oro sobre sustratos de silicio.

El proceso general de formación de la nanoestructura puede ser explicado desde el punto de vista de la química. La limpieza de los sustratos deja la superficie con grupos OH activos, estos al ser expuestos a la solución de APTES formaran una red de Si-O en un proceso de condensación en el que se liberan principalmente alcoholes. Esto deja al final los grupos aminos libres para enlazarse con la superficie de la nanopartícula, esto se lleva a cabo mediante un proceso en el cual los grupos NH_2 desplazan a los citratos tal como se muestra esquemáticamente en la figura 3.5.

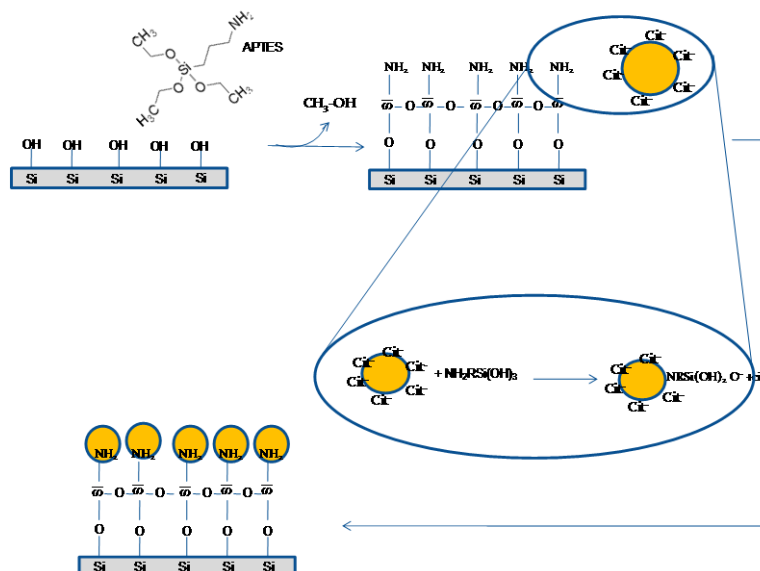


Figura 3.5. Formación de la nanoestructura sobre sustratos de silicio funcionalizados con APTES.

Al final del proceso de formación de la nanoestructura lo que se obtiene como producto es una monocapa de partículas de oro, y el grado de empaquetamiento depende del tiempo de incubación del sustrato en la solución de oro. Para tiempos entre 2 y 6 horas el empaquetamiento de las nanopartículas sobre la superficie es relativamente bajo, mientras que para tiempos de aproximadamente 12 horas es grande y se promueve la formación de clústers sobre la superficie. A continuación se muestran imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) de la distribución de nanopartículas de oro sobre silicio con tiempos de incubación que van desde 2, 4, 6 y 12 horas.

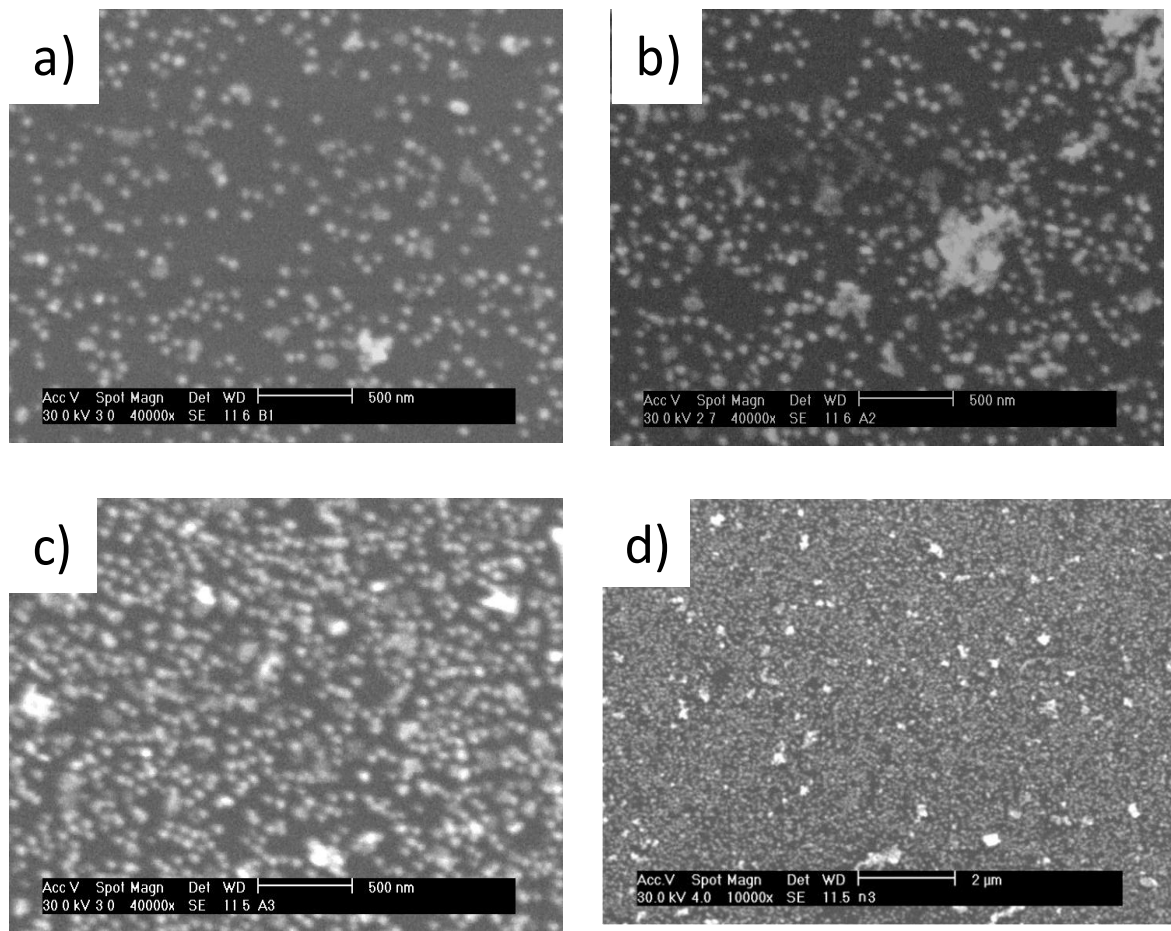


Figura 3.6. Imágenes SEM de nanopartículas depositadas sobre silicio funcionalizado con APTES con tiempos de incubación de a) 2 hr, b) 4hrs, c) 6 hrs y d) 12 hrs.

La formación de clústers afecta directamente al plasmon de resonancia de las nanopartículas, provocando un corrimiento hacia el infrarrojo dependiendo del tamaño del clúster. La figura 3.7 muestra el plasmon de resonancia para la monocapa de partículas con tiempo de incubación de y 12 hrs. Comparativamente se agrega el plasmon de nanopartículas en solución.

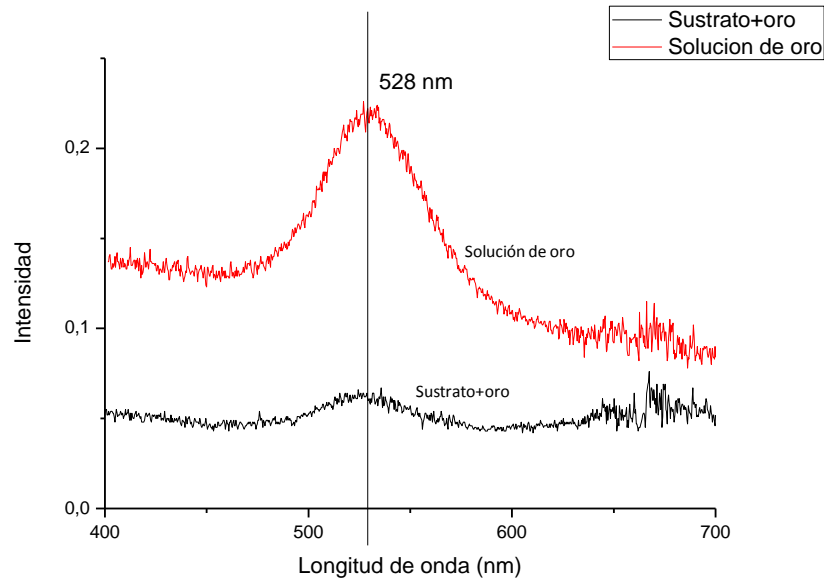


Figura 3.7. Plasmon de resonancia de partículas en solución, partículas depositadas a 12 hrs.

En este caso el tamaño de clúster no es lo suficientemente grande para provocar corrimiento hacia el infrarrojo.

3.4.2 Multicapas ordenadas (Cristal Fotónico)

Formación de Nanoestructuras porosas.

Existen una gran variedad de métodos y plantillas que pueden ser utilizadas para la formación de nanoestructuras metálicas dependiendo la aplicación⁸. En este trabajo se utilizó el arreglo experimental mostrado en la figura 3.8 para la formación del cristal coloidal y posteriormente la estructura porosa ordenada.

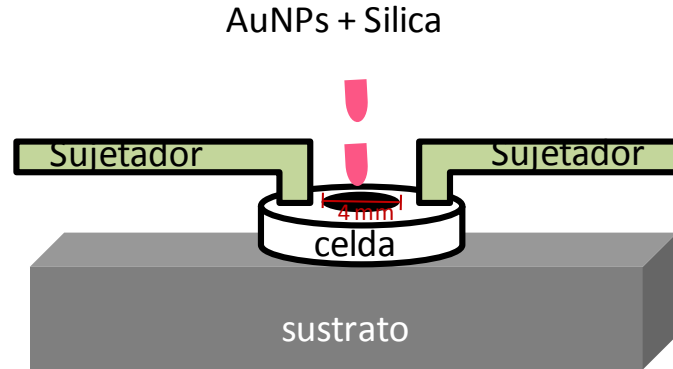


Figura 3.8 Arreglo experimental para la formación de la estructura porosa

Sobre un sustrato de silicio previamente funcionalizado se coloca la celda de teflón y se sujeta para evitar movimiento sobre el sustrato. Posteriormente se deposita en la celda la solución de nanopartículas de oro y partículas de sílica (4:1 respectivamente). Se deja evaporar el solvente, en este caso agua. El procedimiento se lleva a cabo a temperatura ambiente. Una vez evaporado el solvente, la celda se retira y la estructura queda formada. Finalmente la plantilla de sílica se remueve usando ácido fluorhídrico al 2%. La figura 3.9 muestra: a) la estructura de sílica con oro y b) la estructura al remover la plantilla de sílica.

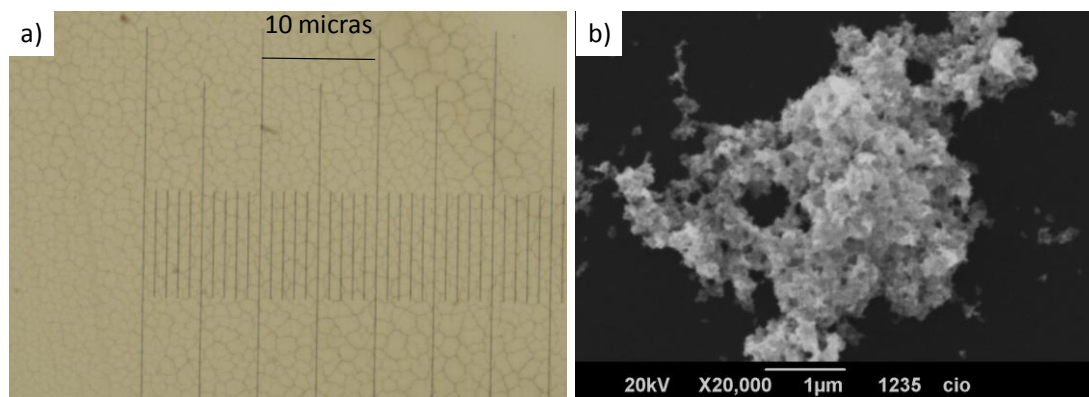


Figura 3.9. En la figura se muestra a) imagen de microscopía óptica de la estructura antes de retirar la plantilla de sílica, b) imagen SEM de la estructura porosa.

El mecanismo de formación de la estructura tridimensional está gobernado por el diámetro interior de la celda. Mientras menor sea este, la evaporación del solvente es más uniforme y ocurre del centro de la celda hacia las paredes, generando un arrastre sobre las partículas forzándolas a empaquetarse de manera uniforme cerca de las paredes. La figura 3.10 muestra un corte transversal de la celda. La cantidad de solución al centro de esta es pequeño y por tanto la concentración de partículas menor.

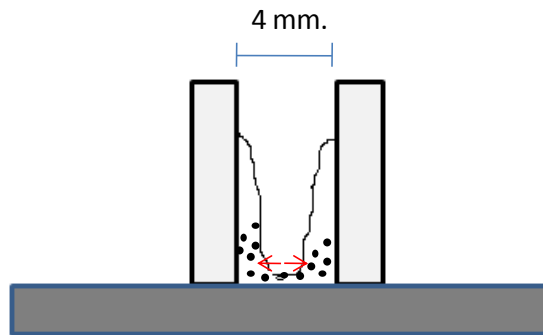


Figura 3.10. Esquema ilustrativo del proceso de evaporación del solvente.

En la figura 3.11 se muestra la configuración del cristal coloidal. Puede observarse que la evaporación del solvente genera un anillo de empaquetamiento en los límites de la celda.

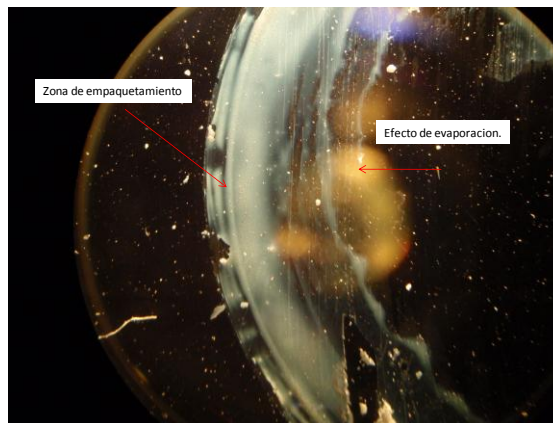


Figura 3.11. Imagen de microscopía óptica de la configuración del cristal coloidal. La zona de empaquetamiento se forma cerca de las paredes de la celda. En el centro la cantidad de partículas es muy baja.

En nuestros experimentos obtuvimos estructuras no ordenadas. Estas estructuras son partículas y aglomerados distribuidos aleatoriamente sobre la superficie del sustrato. El grado de empaquetamiento es mayor conforme aumenta el tiempo de incubación en la solución de partículas de oro. También obtuvimos estructuras porosas. La distribución de estas estructuras sobre la superficie aun es desordenada. El tamaño de clúster no es controlable aun y es materia de estudio en el grupo actualmente.

En el capítulo 4 se usaran estas estructuras de nanopartículas para detectar Rodamina 6G.

CAPITULO 4

SERS DE RODAMINA 6G

En este capítulo mostramos la respuesta Raman de Rhodamine 6G depositada sobre nanoestructuras ordenadas y no ordenadas. Se analiza la respuesta en función del tiempo de formación de la estructura y del orden de la misma.

4.1 Espectroscopia Raman⁵

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica que proporciona en pocos segundos información de la estructura química de compuestos orgánicos y/o inorgánicos lo que permite su identificación.

La dispersión Raman es una dispersión inelástica de un fotón. Cuando la luz es dispersada de un átomo o molécula, la mayoría de los fotones son dispersados elásticamente (dispersión Rayleigh). Los fotones dispersados con la misma energía (frecuencia) y, por lo tanto, la misma longitud de onda que los fotones incidentes. Por lo tanto, sólo una pequeña fracción de la luz (aproximadamente 1 en 10^7 fotones) es dispersado ópticamente a frecuencias diferentes a la frecuencia de los fotones incidentes. En un gas, la dispersión Raman puede ocurrir con un cambio en los estados vibracionales, rotacionales o electrónicos de una molécula.

4.1.1 La dispersión Raman: Stokes y anti-Stokes⁵

La interacción de la luz con la materia en un régimen lineal permite simultáneamente la absorción y la emisión de luz que se ajusta a los niveles de energía ya definidos por los electrones. El efecto Raman corresponde en la teoría de perturbaciones de la mecánica cuántica, a la absorción y consecuente emisión de un fotón mediante cambio de estado intermedio de un electrón, pasando por un estado virtual, existiendo las siguientes posibilidades:

No existe intercambio de energía entre los fotones incidentes y las moléculas (y por lo tanto no existe efecto Raman)

Los cambios de energía ocurren entre los fotones incidentes y las moléculas. Las diferencias de energía son iguales a las diferencias de los estados vibracionales o rotacionales de la molécula. En los cristales sólo ciertos fonones son admitidos (las soluciones de las ecuaciones de onda hacen que se cancelen unos con otros) por la estructura cristalina, de esta forma el efecto de dispersión Raman puede sólo aparecer a ciertas frecuencias. Por ejemplo, en los materiales amorfos como los vidrios, se permiten más fonones y por lo tanto los estados discretos admitidos son más amplios.

Las moléculas absorben la energía: a esto se le denomina dispersión Stokes. El fotón resultante es de inferior frecuencia y genera una línea de Stokes en el lado rojo del espectro incidente.

La molécula pierde energía: dispersión anti-Stokes. Los fotones incidentes son desplazados a frecuencias más elevadas (azul) del espectro, y generan por lo tanto una línea que se denomina anti-Stokes.

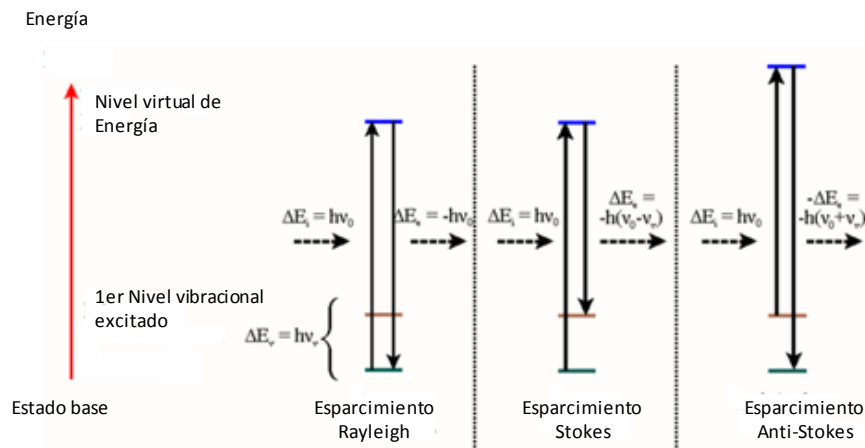


Figura 7. Las diferentes posibilidades de una luz dispersada: dispersión de Rayleigh (sin efecto Raman), la dispersión Stokes (la molécula absorbe energía) y la dispersión anti-Stokes (molécula pierde energía)

Estas son diferencias en la energía medida mediante la sustracción de la energía de un láser mono-energético de luz de fotones dispersados. Los valores absolutos, sin embargo, no dependen del proceso (bien sea dispersión Stokes o anti-Stokes), debido sólo a que la energía de diferentes niveles de vibración es de cierta importancia. Por lo tanto, el espectro Raman es simétrico respecto de la banda de Rayleigh. Además las intensidades de las bandas Raman sólo dependen del número de moléculas que ocupan los diferentes estados vibracionales, cuando el proceso comienza. La distribución de Boltzmann muestra el número de moléculas en los estados inferiores:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\Delta E_v}{kT}}$$

con los siguientes valores:

N_0 : Número de átomos en el estado inferior de vibración

N_1 : Número de átomos en el estado superior de vibración

g_0 : degeneración del estado inferior de vibración (número de orbitales de la misma energía)

g_1 : degeneración del estado superior de vibración (número de orbitales de la misma energía)

ΔE_v : diferencia de energía entre estos dos estados vibracionales

k : Constante de Boltzmann

T : Temperatura en kelvin

Por lo tanto el espectro de Stokes es más intenso que el espectro anti-Stokes.

4.1.2 Aplicaciones

Algunas de las aplicaciones de la espectroscopia Raman se enumeran enseguida^{6,7}.

Una de las aplicaciones más conocidas es la espectroscopía Raman es el análisis de los materiales. La frecuencia de la luz dispersada de una molécula puede ser cambiada según las características estructurales de los enlaces moleculares. Se requiere para estos casos la iluminación de una fuente de luz monocromática (láser), y el espectrograma de la luz dispersada mostrará las desviaciones causadas por los cambios de estados en las moléculas.

Resolver problemas de control de calidad en polímeros y emulsiones. También ayuda a resolver problemas de desactivación de catalizadores o su contaminación.

Estudio de proteínas y estructuras polipépticas en su estado fisiológico natural. Determinación de colesterol, lípidos, inmunoglobulina, oligosacáridos y otras moléculas biológicamente activas.

Analizar compuestos orgánicos o inorgánicos en suelos, aguas y determinar su contaminación por complejos metálicos, fenoles, ácidos e tc.

4.2 SERS.

Surface Enhanced Raman Spectroscopy o Surface Enhanced Raman Scattering frecuentemente abreviada como SERS por sus siglas en ingles, es una técnica de superficie sensible que resulta del realce del esparcimiento Raman producido por moléculas adsorbidas sobre una superficie rugosa metálica. El factor de realce puede ser tan grande como 10^{14} - 10^{15} , lo cual permite a esta técnica ser lo bastante sensible como para detectar una sola molécula.

Se pueden enumerar las características más importantes del SERS de la siguiente manera:

SERS ocurre cuando las moléculas son depositadas sobre la superficie de metales con variedad de morfologías. Superficies lisas no son activas para el realce de la señal Raman.

Realces grandes son observados en materiales como la plata, el oro y el cobre. Si se usan nanopartículas de estos, el rango de tamaños en los que el realce Raman está presente es de 20 nm a 300 nm.

Las moléculas adsorbidas en la primera capa sobre la superficie del metal muestran los realces más grandes. Sin embargo, el realce también tiene el efecto de largo alcance, de aproximadamente unas decenas de nanómetros.

El perfil de excitación (intensidad de esparcimiento Vs Frecuencia de resonancia) se desvía de la dependencia 10^4 de la dispersión Raman normal.

Actualmente está demostrado que existe una mejor respuesta en el realce si las moléculas están soportadas sobre clúster de nanopartículas, sin embargo aun no está definido cual debe ser el tamaño adecuado del cluster para obtener el mejor realce en la señal Raman

4.3 Detección de Rhodamine 6G en estructuras ordenadas y no ordenadas.

La primera parte de las mediciones consistió en depositar Rodhamine 6G (R6G) sobre monocapas de nanopartículas a diferentes tiempos de deposición. La figura 4.1 muestra imágenes de fluorescencia de Rodhamine 6G depositada sobre un sustrato (a) en ausencia de nanopartículas de oro y (b) Rodhamine 6G depositada sobre nanopartículas de oro.

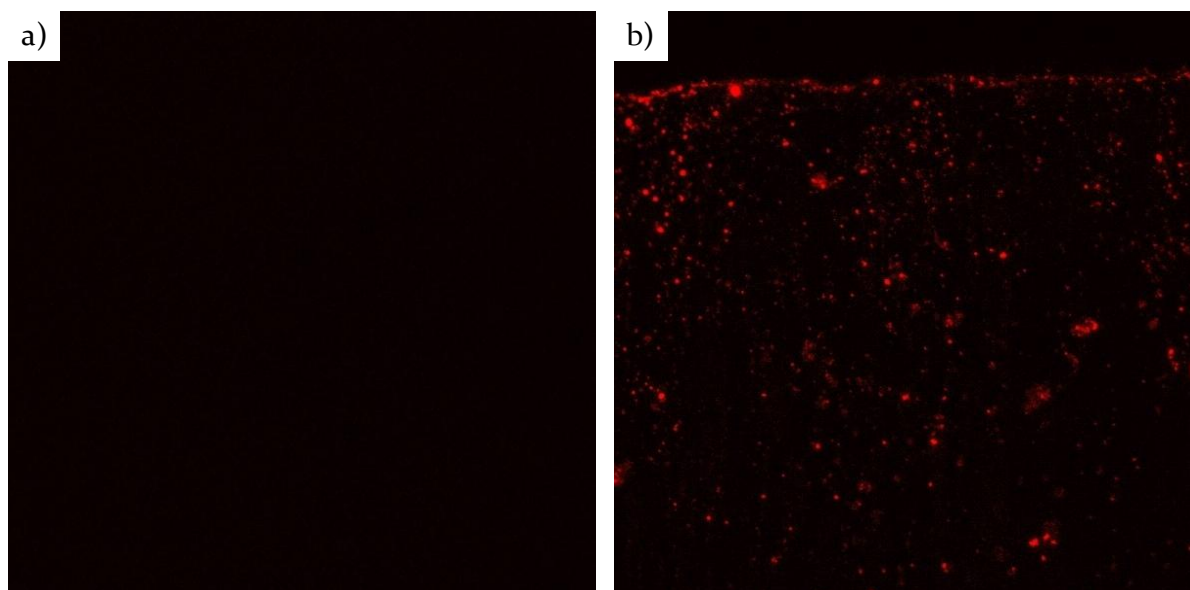


Figura 4.1 imágenes de fluorescencia para rodamina depositada sobre un sustrato (a) en ausencia de nanopartículas de oro, (b) en presencia de nanopartículas de oro

En ausencia de nanopartículas de oro la rodamina 6G se blanquea rápidamente (1 min. aproximadamente), mientras que en presencia de nanopartículas de oro esta permanece por aproximadamente 30 min. Este fenómeno no es sencillo de explicar por lo que se deja como tema de investigación a futuro dentro del grupo de trabajo.

Para las mediciones Raman se utilizó un laser verde $\lambda=514$ nm, objetivo zeiss de 40x y una CCD (256 pixels \times 1024 pixels) enfriada por aire. La muestra fue irradiada con una potencia de 20 mW. Las mediciones SERS dependerán de la cinética de deposición de las nanopartículas. Los espectros Raman cambian conforme aumenta el tiempo de incubación del sustrato en la solución de oro. El espectro del sistema a diferentes tiempos se muestra en la figura 4.2.

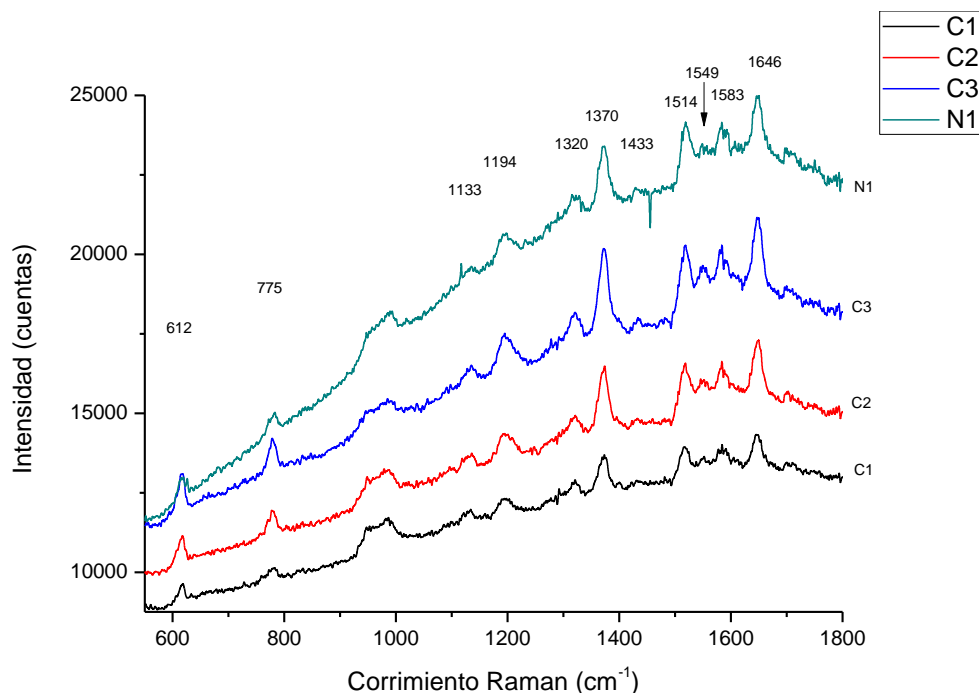


Figura 4.2. SERS de R6G depositada sobre monocapas de oro. Las monocapas están formadas a diferentes tiempos de incubación. Estos espectros Raman están montados sobre la curva de fluorescencia de la rodamina.

Las curvas, C1, C2, C3 y N1 mostradas en la figura 4.2 representan monocapas de nanopartículas de oro a 2, 4, 6 y 12 horas de incubación. Podemos observar que hay un aumento en la señal SERS para todas las longitudes de onda conforme el tiempo de incubación aumenta. Esto podría indicar que a medida que pasa el tiempo hay formación de clústers. En la literatura esta reportado que la intensidad Raman aumenta hasta un cierto límite conforme aumenta el tamaño de cluster⁹. El límite no se observa en la figura x, por lo que creemos que el aumento se debe a la formación de clústers.

La disminución del número de partículas aisladas se ve reflejada en una disminución del pico de resonancia⁹. Esta serie de experimentos muestra que las superficies recubiertas de partículas de oro son capaces de detectar R6G adsorbida sobre su superficie.

4.4 Rhodamine 6G sobre estructuras porosas

Los experimentos anteriores consisten entonces de aglomerados de partículas distribuidas en forma aleatoria sobre la superficie. Uno esperaría que si formamos superficies con estructura ordenada la señal de R6G detectada por SERS sea más intensa y mejor definida. Esto es precisamente lo que observamos en la figura 4.3

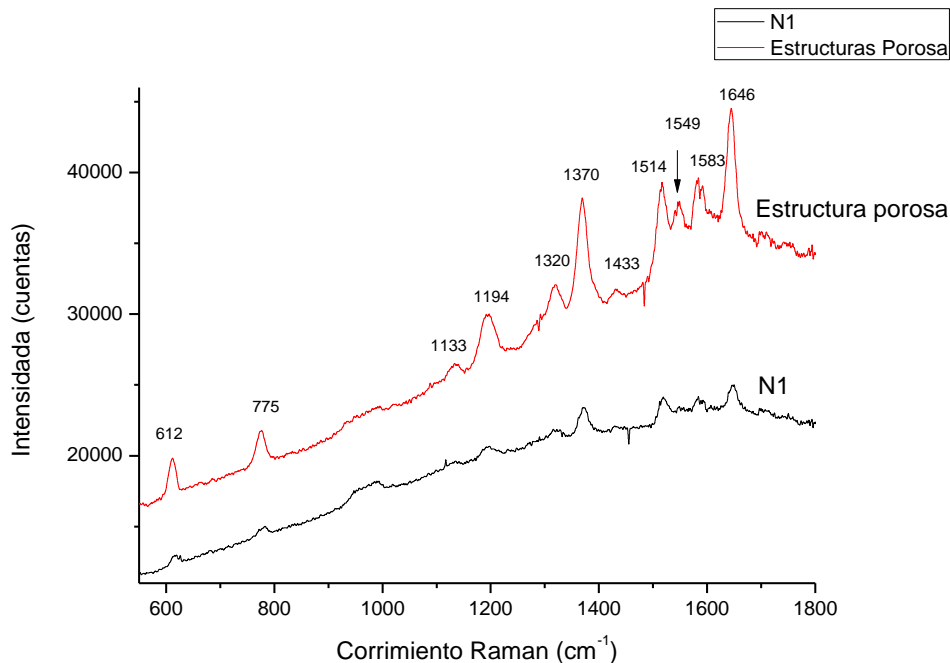


Figura 4.3. SERS de R6G depositada sobre estructura porosa de oro y monocapa.

La fuente principal del aumento es la plantilla de partículas de sílica debido al tamaño estas. Aunque si estas fuesen del orden de la longitud de onda de la fuente de excitación, el aumento sería mucho mayor. Una posible explicación de este aumento puede provenir de la resonancia de largo alcance de la luz y el plasmon dentro de las cavidades esféricas formadas por las partículas de sílica. El efecto posiblemente proviene de la resonancia de largo alcance de la luz y el plasmon dentro de las cavidades esféricas alineadas. (Similar a fenómenos de resonancia de difracción) ¹⁰.

La figura 18 muestra comparativamente la diferencia entre el espectro Raman de R6G con mayor intensidad de partículas desordenadas con el espectro de partículas ordenadas.

Los resultados obtenidos de las mediciones SERS presentan un ligero corrimiento hacia el infra-rojo (7 en nm.) con respecto al SERS de la R6G reportado en la literatura. Este efecto se explica en la literatura como algo intrínseco a las propiedades de las nanopartículas de oro al ser cubiertas por moléculas o proteínas¹¹. La estructura porosa obtenida en este trabajo esta “aun desordenada” sobre la superficie del sustrato se presenta en unidades porosas (islas), cada una con respuesta Raman similar. Un ordenamiento de estas islas con periodicidad espacial mostraría una respuesta Raman mucho mayor debido a las propiedades resonantes que se forman en las cavidades dejadas por las partículas usadas como plantilla¹⁰. El proceso de ordenar estas islas porosas es materia aun de estudio en el CIO por lo que por el momento solo se puede esperar a obtener una estructura lo bastante ordenada para cuantificar el SERS.

CAPITULO 5.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Este trabajo contiene varias contribuciones importantes al estudio de las propiedades ópticas de estructuras ordenadas y no ordenadas. En la primera parte se utilizó la teoría de Mie para obtener el espectro de extinción, absorción y esparcimiento de nanopartículas de oro. El código desarrollado en lenguaje MATLAB se propone como herramienta para caracterizar nanopartículas de oro utilizando solo su espectro Uv-vis.

En una segunda parte se estableció una metodología para la preparación de nanopartículas de oro y la funcionalización de sustratos con moléculas de APTES, que favorecen en enlace covalente entre la amina y la nanopartícula de oro.

En una segunda parte establecimos las condiciones experimentales para la adsorción de nanopartículas de oro sobre sustratos de silicio modificados con APTES. En los experimentos obtuvimos dos clases de estructuras:

- 1) *Estructuras adsorbidas de forma aleatoria sobre la superficie.* En esta clase de estructuras se observó que el grado de empaquetamiento de las nanopartículas dependía del tiempo de incubación del sustrato en la solución de oro. Observamos la formación de cúmulos de nanopartículas sobre la superficie independientemente del tiempo de incubación.
- 2) *Estructuras porosas de nanopartículas de oro.* El grado de empaquetamiento depende del acomodo de la plantilla de partículas de sílica. La distribución espacial de las estructuras porosas sobre la superficie de silicio es aleatoria.

En una tercera parte investigamos el SERS de rodamina 6G depositada sobre las estructuras antes mencionadas.

Observamos que la señal Raman de rodamina 6G aumentaba en todas las longitudes de onda donde la rodamina tiene respuesta Raman. al aumentar el tiempo de incubación del sustrato en la solución de oro.

La intensidad Raman de rodamina 6G en la estructura porosa es aproximadamente 4.7 veces mayor que la señal de las estructuras incubadas a diferentes tiempos en la solución de oro.

Estos resultados sugieren que el tamaño de los cúmulos en ambas estructuras determina la respuesta óptica del sistema. Y que la distribución espacial en la estructura porosa contribuye de manera importante al aumento de la señal Raman de la rodamina 6G.

Los resultados presentados aquí son resultados preliminares del proyecto de investigación sobre el estudio de nanoestructuras de Au para la detección de proteínas o compuestos a muy baja concentración mediante SERS. Falta aun establecer la metodología para la formación de estructuras porosas con distribución periódica sobre el sustrato y medir la respuesta Raman de Rodamina 6G. Explorar la formación de estructuras ordenadas usando la técnica Langmuir-Blodgett y comparar la respuesta Raman de esta estructura con las obtenidas anteriormente. Finalmente, aprovechar estas nanoestructuras para implementarlas como biosensores capaces de detectar proteínas o compuestos a muy baja concentración.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

1. - Wolfgang Haiss, Nguyen T. K Thanh, Jenny Aveyard and David G. Ferning. *Anal. Chem.* 2007, 79, 4215-4221.
2. - *Light Scattering by Small Particles*, H.C. van de Hulst.
3. – Prashant K. Jain, Ivan H. El-Sayed, and Mostafa A. El-Sayed., *nanotoday*, February 2007, volumen 2, number 1.
4. - Juan Yguerabide and Evangelina E. Yguerabide., *Analytical biochemistry*, 262, 137-156, 1998.
5. - V R Reddy, A Currao and G Calzaferri, *Journal of Physics: Conference Series* **61** (2007) 960–965
6. - John Turkevich, *Gold Bulletin*. 1985, 18
- 7.- Pérez Pueyo, Rosanna, *Proceso y optimización de espectros Raman mediante técnicas de lógica difusa: Aplicación a la identificación de materiales pictóricos. (Tesis)*, Universitat Politecnica de Catalunya, 2005.
- 8.- www.ictp.csic.esp/ramanft/raman9.htm.
- 9.- www.fis.puc.cl/~raman/aplica1.htm.
10. - Orlin D. Velev and Eric W. Kaler, *Advanced Materials* 2000.
11. - Katrin Kneipp, et al *Applied Spectroscopy* Volumen 52, Número 12, 1998.
12. - Daniel M. kuncicky, et al, *Applied Spectroscopy*, Volumen 59, número 4, 2005.
- 13.- Aimin yu, Zhijian Liang, Jinhan Cho, and Frank Caruso

APENDICE B

CODIGO PARA EL CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DE EXTINCION, ABSORCION Y ESPARCIMIETO.

Ahora se presenta el código desarrollado en MATLAB para calcular el coeficiente de extinción, esparcimiento y absorción de una partícula esférica.

Los cálculos de estos coeficientes se hicieron usando las ecuaciones 39 a 41.

%Este programa calcula los coeficientes a_n , b_n , c_n y d_n usando las %ecuaciones 32 a 36. los cálculos se obtienen especificando el índice de %refracción del medio n_{med} , el índice de refracción de las partículas m , %el radio de la partícula r , y el factor de tamaño $x=kr$.

```
function result = Mie_abcd(m,x)
%-----
%Cálculo de la matriz de coeficientes:  $a_n$ ,  $b_n$ ,  $c_n$  y  $d_n$ 
n_max=round(2+x+4*x.^(1/3));
n=1:n_max;
nu=n+0.5;
z=m.*x;
M=m.*m;
sqx=sqrt(0.5*pi./x);
sqz=sqrt(0.5*pi./z);

%Funciones de Bessel
Bx=besselj(nu,x).*sqx;
Bz=besselj(nu,z).*sqz;
Yx=bessely(nu,x).*sqx;

Hx=Bx+i*Yx;
Blx=[sin(x)./x,Bx(1:n_max-43)];
Blz=[sin(z)./z,Bz(1:n_max-43)];
Y1x=[-cos(x)./x,Yx(1:n_max-43)];
Hlx=Blx+i*Y1x;

a_x=(x.*Blx)-(n.*Bx);
a_z=(z.*Blz)-(n.*Bz);
a_hx=(x.*Hlx)-(n.*Hx);

%Calculo de los coeficientes  $a_n$ ,  $b_n$ ,  $c_n$  y  $d_n$  de acuerdo a las
%ecuaciones 32 a 36.
a_n=(M.*Bz.*a_x-Bx.*a_z)/(M.*Bz.*a_hx-Hx.*a_z);
b_n=(Bz.*a_x-Bx.*a_z)/(Bz.*a_hx-Hx.*a_z);
```

```
c_n=(Bx.*a_hx-Hx.*a_x)./(Bz.*a_hx-Hx.*a_z);
d_n=m.*(Bx.*a_hx-Hx.*a_x)./(M.*Bz.*a_hx-Hx.*a_z);
result=[a_n;b_n;c_n;d_n];
```

Esta parte del código da como resultado los coeficientes a_n , b_n , c_n y d_n . Cada coeficiente es complejo y posee la cantidad de elementos que contenga la matriz de índice de refracción. Enseguida se presenta el código para calcular los coeficientes de extinción, absorción y esparcimiento R_{ext} , R_{abs} , R_{sca} respectivamente.

%Este programa calcula las eficiencias de extinción, absorción y
 %esparcimiento. el índice de refracción de la partícula m y el factor de
 %tamaño $x=kr$ deben ser especificados.

```
function result = Mie(m,x)
%-----
if x==0
    result=[real(m) imag(m) 0 0 0 0 0 1.5];
elseif x>0

    n=1:n_max;
    Cn=2*n+1;
    Cln=n.*(n+2)./(n+1);
    C2n=Cln./n./(n+1);
    X_2=x.*x;
    f=Mie_abcd(m,x);
    a_np=(real(f(1,:)));
    a_npp=(imag(f(1,:)));
    b_np=(real(f(2,:)));
    b_npp=(imag(f(2,:)));

    G1(1:4,n_max)=[0;0;0;0];
    G1(1,1:n_1)=a_np(2:n_max);
    G1(2,1:n_1)=a_npp(2:n_max);
    G1(3,1:n_1)=b_np(2:n_max);
    G1(4,1:n_1)=b_npp(2:n_max);

    Dn=(Cn.*(a_np+b_np));
    Q=sum(Dn);
    V=(4/3)*pi*a^3;

    R_ext=(2*Dn./X_2); %coeficiente de extinción
    K=R_ext/V;
    z_n=Cn.*(a_np.*a_np+a_npp.*a_npp+b_np.*b_np+b_npp.*b_npp);
    R=sum(z_n);
```

```
R_sca=2*z_n./X_2; %coeficiente de esparcimiento.  
  
R_abs=R_ext-R_sca; %coeficiente de absorción  
  
f_n=(f(1,:)-f(2,:)).*Cn;  
Gn=(-1).^n;  
f(3,:)=f_n.*Gn;  
q=sum(f(3,:));  
q_b=q.*q'./X_2;  
  
asy_1=Cln.*(a_np.*G1(1,:)+a_npp.*G1(2,:)+b_np.*G1(3,:)+b_npp.*G1(4,:));  
asy_2=C2n.*(a_np.*b_np+a_npp.*b_npp);  
asy=4*R_sca./X_2.*sum(asy_1+asy_2);  
  
Q_ratio=q_b/R_sca;  
result=[real(m) imag(m) x R_ext R_sca R_abs q_b asy Q_ratio ];  
end
```


ONDAS ESFÉRICAS

Soluciones de la ecuación de onda

Ecuación de onda en coordenadas esféricas

$$\nabla^2 \Omega + k^2 \Omega = 0$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Omega}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \mathbf{q}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \left(\sin \mathbf{q} \frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{q}} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \mathbf{q}} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mathbf{f}^2} + k^2 \Omega = 0$$

Separación de variables

$$\Omega = R(\mathbf{r}) H(\mathbf{q}) \Phi(\mathbf{f})$$

$$\frac{\sin^2 \mathbf{q}}{R} \frac{d}{d\mathbf{r}} \left(r^2 \frac{dR}{d\mathbf{r}} \right) + \frac{\sin \mathbf{q}}{H} \frac{d}{d\mathbf{q}} \left(\sin \mathbf{q} \frac{dH}{d\mathbf{q}} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\mathbf{f}^2} + k^2 r^2 \sin^2 \mathbf{q} = 0$$

Soluciones modales para el problema escalar

La ecuación se puede separar en dos ecuaciones diferenciales, la primera con una variable y la segunda con las dos restantes.

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\mathbf{f}^2} = -m^2$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{d\mathbf{r}} \left(r^2 \frac{dR}{d\mathbf{r}} \right) + \frac{1}{H \sin \mathbf{q}} \frac{d}{d\mathbf{q}} \left(\sin \mathbf{q} \frac{dH}{d\mathbf{q}} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \mathbf{q}} + k^2 r^2 = 0$$

La segunda ecuación se separa a su vez en otras dos, para ello se utiliza como constante de separación $-n(n+1)$

$$\frac{1}{H \sin \mathbf{q}} \frac{d}{d\mathbf{q}} \left(\sin \mathbf{q} \frac{dH}{d\mathbf{q}} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \mathbf{q}} = -n(n+1)$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{d\mathbf{r}} \left(r^2 \frac{dR}{d\mathbf{r}} \right) + k^2 r^2 = n(n+1)$$

Las tres ecuaciones resultantes son

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + (k^2 r^2 - n(n+1)) R = 0$$

$$\frac{1}{H \sin \mathbf{q}} \frac{d}{d\mathbf{q}} \left(\sin \mathbf{q} \frac{dH}{d\mathbf{q}} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \mathbf{q}} = -n(n+1)$$

$$\frac{d^2 \Phi}{d\mathbf{f}^2} + m^2 \Phi = 0$$

La primera ecuación es una función relacionada con la ecuación de Bessel, las soluciones son las funciones esféricas de Bessel.

$$b_n(kr) = \sqrt{\frac{\mathbf{p}}{2kr}} B_{n+\frac{1}{2}}(kr)$$

La segunda ecuación diferencial está relacionada con la ecuación de Legendre, las soluciones son las funciones asociadas de Legendre

$$L_n^m(\cos \mathbf{q}) \sim P_n^m(\cos \mathbf{q}), Q_n^m(\cos \mathbf{q})$$

$P_n^m(\cos \mathbf{q})$ son las funciones asociadas de Legendre de primera especie y $Q_n^m(\cos \mathbf{q})$ son las funciones asociadas de Legendre de segunda especie.

Las soluciones de la tercera ecuación diferencial son las funciones armónicas.

$$\sin m\mathbf{f}, \cos m\mathbf{f}, e^{jm\mathbf{f}}, e^{-jm\mathbf{f}}$$

Las soluciones elementales para los modos esféricos son

$$\Omega_{m,n} = b_n(kr) L_n^m(\cos \mathbf{q}) h(m\mathbf{f})$$

La solución completa para la solución de la ecuación de onda en un sistema de coordenadas esféricas es la suma de todas las soluciones individuales.

$$\Omega = \sum_m \sum_n c_{m,n} \Omega_{m,n}$$

Las soluciones de la forma $L_n^m(\cos \mathbf{q}) \sim P_n^m(\cos \mathbf{q}), Q_n^m(\cos \mathbf{q})$ tienen singularidades en el eje z, salvo para $P_n^m(\cos \mathbf{q})$ con n entero.

Las soluciones para las funciones esféricas de Bessel tienen un comportamiento similar a las cilíndricas. El modo 0 tiene la forma conocida.

$$h_o^{(2)}(kr) = -\frac{e^{-jkr}}{kr} \quad j_0(kr) = \frac{\sin(kr)}{kr}$$

$$h_o^{(1)}(kr) = \frac{e^{jkr}}{kr} \quad y_0(kr) = -\frac{\cos(kr)}{kr}$$

Soluciones vectoriales de la ecuación de onda

Las soluciones de la ecuación de onda se pueden obtener utilizando el mismo procedimiento que en coordenadas cartesianas y cilíndricas.

Para ello se definen unas funciones potenciales, que tienen componente z, y se derivan unos modos TM respecto a z

$$\mathbf{A} = \Omega_E \mathbf{z} = \Omega_E (\cos \mathbf{q} \mathbf{r} - \sin \mathbf{q} \hat{z})$$

También es necesario definir unos modos TE respecto a z.

$$\mathbf{F} = \Omega_H \mathbf{z} = \Omega_H (\cos \mathbf{q} \mathbf{r} - \sin \mathbf{q} \hat{z})$$

Una solución más simple es definir unos modos TM y TE respecto a r.

Para ello se definen unas funciones potenciales

$$\mathbf{A} = A_r \mathbf{r}$$

$$\mathbf{F} = F_r \mathbf{r}$$

Los potenciales así definidos no cumplen la ecuación de onda

$$\nabla^2 A_r + k^2 A_r \neq 0$$

Para obtener la ecuación diferencial que liga los potenciales se puede partir de la ecuación de onda vectorial

$$\nabla^2 \mathbf{A} + k^2 \mathbf{A} = 0$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} = \hat{r} \left(\frac{\partial^2 A_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial A_r}{\partial r} - \frac{2}{r^2} A_r + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 A_r}{\partial q^2} + \frac{\cot q}{r^2} \frac{\partial A_r}{\partial q} + \frac{1}{r^2 \sin^2 q} \frac{\partial^2 A_r}{\partial f^2} \right) + \hat{q} \left(\frac{2}{r^2} \frac{\partial A_r}{\partial q} \right) + \hat{f} \left(\frac{2}{r^2 \sin q} \frac{\partial A_r}{\partial f} \right)$$

La ecuación para la componente r es

$$\frac{\partial^2 A_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial A_r}{\partial r} - \frac{2}{r^2} A_r + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 A_r}{\partial q^2} + \frac{\cot q}{r^2} \frac{\partial A_r}{\partial q} + \frac{1}{r^2 \sin^2 q} \frac{\partial^2 A_r}{\partial f^2} + k^2 A_r = 0$$

Teniendo en cuenta la expresión

$$\nabla^2 \mathbf{y} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin q} \frac{\partial}{\partial q} \left(\sin q \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial q} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 q} \frac{\partial^2 \mathbf{y}}{\partial f^2}$$

Se puede llegar a demostrar que

$$(\nabla^2 + k^2) \frac{A_r}{r} = 0$$

De la misma forma, para los potenciales magnéticos

$$(\nabla^2 + k^2) \frac{F_r}{r} = 0$$

Las expresiones generales de los campos en función de los potenciales son

$$\mathbf{E} = -j\omega \mathbf{A} + \frac{1}{j\omega \epsilon} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{A}) - \frac{1}{\epsilon} \nabla \times \mathbf{F}$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{m} \nabla \times \mathbf{F} - j\omega \mathbf{A} + \frac{1}{j\omega \epsilon} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{A})$$

En coordenadas esféricas, si sólo se tiene componente r las ecuaciones quedan como

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 A_r) = \frac{1}{r^2} \left(2r A_r + r^2 \frac{\partial A_r}{\partial r} \right) = \frac{2A_r}{r} + \frac{\partial A_r}{\partial r}$$

$$\nabla (\nabla \cdot \mathbf{A}) = \hat{r} \frac{\partial}{\partial r} (\nabla \cdot \mathbf{A}) + \frac{1}{r} \hat{e}_q \frac{\partial}{\partial q} (\nabla \cdot \mathbf{A}) + \frac{1}{r \sin q} \hat{e}_f \frac{\partial}{\partial f} (\nabla \cdot \mathbf{A})$$

Las expresiones finales, que se obtienen en coordenadas esféricas son

$$E_r = \frac{1}{j\omega\epsilon} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k^2 \right) A_r$$

$$E_q = \frac{-1}{r \sin \mathbf{q}} \frac{\partial F_r}{\partial \mathbf{f}} + \frac{1}{j\omega\epsilon r} \frac{\partial^2 A_r}{\partial r \partial \mathbf{q}}$$

$$E_f = \frac{1}{r} \frac{\partial F_r}{\partial \mathbf{q}} + \frac{1}{j\omega\epsilon r \sin \mathbf{q}} \frac{\partial^2 A_r}{\partial r \partial \mathbf{f}}$$

$$H_r = \frac{1}{j\omega\mathbf{m}} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k^2 \right) F_r$$

$$H_q = \frac{-1}{r \sin \mathbf{q}} \frac{\partial A_r}{\partial \mathbf{f}} + \frac{1}{j\omega\mathbf{m} r} \frac{\partial^2 F_r}{\partial r \partial \mathbf{q}}$$

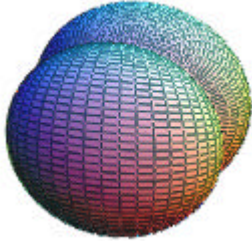
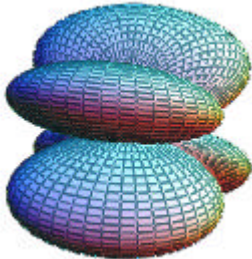

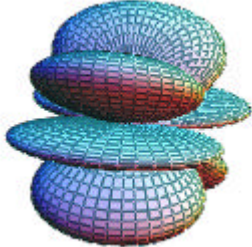
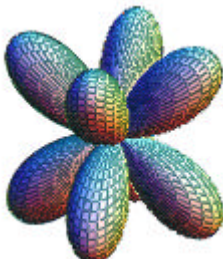

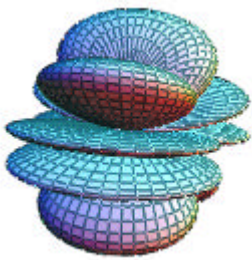

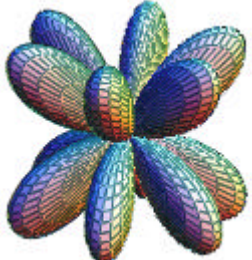
$$H_f = \frac{1}{r} \frac{\partial A_r}{\partial \mathbf{q}} + \frac{1}{j\omega\mathbf{m} r \sin \mathbf{q}} \frac{\partial^2 F_r}{\partial r \partial \mathbf{f}}$$

MODOS ESFÉRICOS

Las soluciones elementales de las ondas esféricas son

$$\Omega_{m,n} = b_n(kr) L_n^m(\cos \theta) h(mf)$$

En la siguiente tabla se comparan algunos de los modos fundamentales

| | m=1 | m=2 | m=3 |
|-----|---|--|---|
| n=1 |  | | |
| n=2 |  |  | |
| n=3 |  |  |  |
| n=4 |  |  |  |

La representación gráfica de las funciones asociadas de Legendre es la siguiente

Representación gráfica de $L_n^1(\cos q)$

