

TRABAJO DE GRADO EN FÍSICA

RESONANCIA DE PLASMONES DE SUPERFICIE EN
SISTEMAS *FILMS* METÁLICOS

EDINSON LEONARDO GÉLVEZ RODRÍGUEZ
Estudiante de Física

Dr. Jorge Enrique Rueda Parada
Director

Dr. Luis Alfonso Guerra Hernández
Co-director

21 de abril de 2022

Grupo de investigación Óptica Moderna

Universidad de Pamplona
Facultad de Ciencias Básicas
Departamento de Física y Geología
Pamplona, Colombia

A Dios y a la Virgen por permitirme desarrollar este trabajo de grado con éxito y a mis padres por su ayuda incondicional.

Índice de contenidos

Índice de contenidos	ii
Índice de figuras	iv
Resumen	viii
Abstract	ix
Motivación	x
Introducción	xii
Objetivos	xiii
1. Plasmones superficiales en sistemas metálicos	1
1.1. Propiedades ópticas de los metales nobles	2
1.1.1. Respuesta óptica del metal usando el modelo de Lorentz y Drude	3
1.1.2. Modelos analíticos para la función dieléctrica del Au y la Ag . .	6
1.2. Tipos de plasmones superficiales	9
1.2.1. Plasmones superficiales localizados	9
1.2.2. Plasmones superficiales propagantes	10
1.3. Óptica en interfaces de <i>films</i> metálicos	12
1.4. Resonancia de plasmones superficiales propagantes	13
1.4.1. Configuración de Otto	13
1.4.2. Configuración óptica de Kretschmann	14
1.5. Ecuaciones de Fresnel en sistemas multicapas	15
2. Resonancia de plasmones superficiales propagantes	19
2.1. Substratos usados para la resonancia de plasmones superficiales propa- gantes	19
2.1.1. Depósito de <i>film</i> metálico	20
2.1.2. Caracterización superficial de substratos de <i>film</i> metálicos . . .	20

2.2. Resonancia de plasmones superficiales propagantes y dependencia de la polarización	23
2.3. Resonancia de plasmones superficiales propagantes y dependencia del espesor del <i>film</i> metálico	27
2.4. Resonancia de plasmones superficiales propagantes y su dependencia con el tercer medio	28
3. Sensado de moléculas a partir de resonancia de plasmones superficiales propagantes usando la configuración de Kretschmann	30
3.1. Funcionamiento de un biosensor óptico por configuración de Kretschmann	31
3.2. Sensor óptico por configuración de Kretschmann: estudio en función del índice de refracción	32
4. Conclusiones	35
A. Amplitudes de las ondas reflejadas y transmitidas en la configuración de Kretschmann	38
B. Ecuaciones de Maxwell y propagación de la onda electromagnética en medios materiales	45
C. Código en Matlab de las simulaciones realizadas en el trabajo de investigación	49
Bibliografía	55
Productos asociados al trabajo de grado	59
Agradecimientos	60

Índice de figuras

1.1. Diagrama del fenómeno de reflexión, propagación y transmisión dentro de un material. [1]	2
1.2. Representación esquemática del modelo de Drude; los electrones del modelo de Drude (color amarillo) rebotan constantemente entre los iones de cristal estacionarios más pesados (color azul) y los trazos aleatorios indican las trayectorias de los electrones.	3
1.3. Parte real e imaginaria de la función dieléctrica, con valores adimensionales $\frac{n^2 e^2}{m \epsilon_0 \omega_0} = 0,5$ y $\frac{\gamma}{\omega_0} = 0,1$	6
1.4. Comparación de las funciones dieléctrica del Au y la Ag, del modelo analítico propuesto por el Dr. Pablo Etchegoin. a) Parte real y b) parte imaginaria de la función dieléctrica en el rango visible -IR cercano. . .	7
1.5. a) Parte real. b) Parte imaginaria de la función dieléctrica de la Ag, en función de la longitud de onda. Las líneas discontinuas de color rojo representan los datos experimentales y la línea continua el modelo teórico.	8
1.6. a) Parte real. b) Parte imaginaria de la función dieléctrica del Au en función de la longitud de onda. Las líneas continuas corresponden al modelo teórico y la línea discontinua representa los datos experimentales.	8
1.7. Esquema de la interacción de la luz con el metal y resonancia del plasmón superficial localizado, presente en la nanopartícula metálica.	10
1.8. Plasmón superficial propagante (SPP). a) Esquema de la distribución de carga y campo eléctrico asociado con el modelo plasmónico de superficie propagante. b) Distribución del campo eléctrico perpendicular a la superficie (E_z). δ_m y δ_d son la longitud de penetración del campo eléctrico en el metal y dieléctrico respectivamente.	11
1.9. Relación de dispersión para plasmones superficiales propagantes (línea roja), relación de dispersión para la luz en el vacío (línea negra discontinua) y relación de dispersión para la luz en el vidrio (línea raya-punto color magenta).	12

1.10. Representación de radiación electromagnética con polarización TM incidente sobre una interfaz plana entre dos medios con un ángulo de incidencia θ_i y θ_r es el ángulo de refracción o transmisión.	13
1.11. Configuración óptica de Otto para la excitación de plasmones superficiales propagantes en la interfaz metal-dieléctrica.	14
1.12. Configuración óptica de Kretschmann para la excitación de plasmones superficiales propagantes en la interfaz metal-dieléctrico.	15
1.13. Esquema del problema electromagnético de transmisión y reflexión de una onda a través de una interfaz entre dos materiales.	16
1.14. Esquema de las reflexiones múltiples e interferencias producidas por la incidencia de una onda plana en un sistema de tres medios materiales.	17
2.1. a) Imagen SEM de alta resolución que corresponde a un <i>film</i> de Au b) histograma de tamaño de 500 partículas elegidas al azar en un área de $1 \times 1 \mu m^2$	21
2.2. Imágenes AFM de distinta magnificación. a) Para un área de $4 \times 4 \mu m^2$, en b) $2 \times 2 \mu m^2$, en c) $200 \times 200 nm^2$	22
2.3. Histograma de la distribución de altura para una imagen AFM. El histograma se obtuvo del tratamiento de la imagen AFM (Fig. 2.2 (a)).	23
2.4. Sistema por el cual se propagan las ondas electromagnéticas con polarización TE y TM. [2]	24
2.5. Resonancia de plasmones superficiales propagantes en función del ángulo de incidencia ($\theta_i = 0 - 80^\circ$) y longitud de onda de la radiación incidente ($\lambda = 400 - 1000 nm$). En los mapas la escala de colores corresponde a lo siguiente: en color rojo a alta reflectividad (baja absorción) y color azul a baja reflectividad (alta absorción). Para la simulación se usó un prisma BK7 ($n=1.515$), la función dieléctrica está dada por las Ecs. 1.16 y 1.17 y como tercer medio se usó aire ($n=1$). En las Figs. a) y c), se muestran los resultados para la polarización TM y en las Figs. b) y d), para la polarización TE.	25
2.6. Resultados de reflectividad vs ángulo de incidencia. La curva roja continua corresponde al modelo teórico propuesto en la Ec. 1.17, los datos experimentales se representan por cuadros azules, para un <i>film</i> de Au de $50 nm$, excitado con iluminación $\lambda = 633 nm$, para un prisma BK7 ($n=1.515$), valor de la función dieléctrica a esa longitud de onda $\epsilon = -11,42 + 1,186i$. Los datos experimentales fueron tomados en el Laboratorio de Fotónica y Optoelectrónica en el Departamento de Física del Centro Atómico Bariloche.	26

2.7.	Curva de reflectividad vs ángulo de incidencia en la configuración de Kretschmann, desde un prisma BK7 con $n=1.515$, para un <i>film</i> de Au de 50 nm (curva roja discontinua), $\lambda = 633\text{nm}$ y función dieléctrica $\varepsilon = -11,42 + 1,186i$ y para un <i>film</i> de Ag de 50 nm (curva continua), $\lambda = 633\text{ nm}$ y función dieléctrica $\varepsilon = -16,13 + 0,7494i$; como tercer medio se utilizó aire ($n=1$) para ambos metales.	27
2.8.	Curva de reflectividad para distintos espesores del <i>film</i> metálico de: a) para el Au y b) para la Ag. Como medio 3 se usó aire, se utilizaron espesores de <i>film</i> metálico de $45, 50, 55$ y 60 nm para ambos metales, un prisma BK7, la función dieléctrica que se usó para el <i>film</i> de Au corresponde a $\varepsilon = -11,42 + 1,186i$ para una longitud de onda de $\lambda = 633\text{nm}$. Para el <i>film</i> de Ag la función dieléctrica utilizada corresponde a $\varepsilon = -16,13 + 0,7494i$ para $\lambda = 633\text{nm}$	28
2.9.	Resultados de la simulación de la reflectividad vs ángulo de incidencia. En estos resultados se cambió el índice de refracción del tercer medio (aire curva continua y agua curva discontinua). Para esta simulación se usaron los mismos parámetros mencionados alrededor de la Fig. 2.6.	29
3.1.	a) Representación esquemática de un biosensor SPR utilizando la configuración de Kretschmann, b) respuesta del sensor SPR al cambio de índice de refracción midiendo la intensidad de luz reflejada en función del ángulo de incidencia y c) sensograma de respuesta SPR en función del tiempo.	32
3.2.	Curvas de reflectividad en función del ángulo de incidencia de un <i>film</i> de Au, donde se varía el índice de refracción en un $0,5\%$. En a) con medio dieléctrico aire ($n=1$) se presenta una variación del ángulo de resonancia entre cada curva de reflectividad de $\Delta\theta = 0,3^\circ$ mientras que en b) tomando como medio dieléctrico agua ($n=1,33$), $\Delta\theta = 0,96^\circ$	33
3.3.	Resultado del ángulo de la resonancia plasmónica (θ_r) vs variación del índice de refracción Δn . Panel a), resultados para la interface metal-aire y panel b), para la interface metal-agua.	34
A.1.	Excitación de plasmones superficiales propagantes mediante la configuración óptica de Kretschmann. Donde θ_1 es el ángulo de incidencia del láser, θ_2 es el ángulo que forma la onda al pasar al metal, θ_3 es el ángulo que forma la onda al pasar al aire respecto a la normal, ϵ_p es la constante dieléctrica del prisma, $\varepsilon(\omega)$ es la función dieléctrica del metal, ϵ_a es la constante dieléctrica del aire y d es el espesor del <i>film</i> metálico.	38

A.2. Configuración óptica de Kretschmann con polarización TM. $\vec{\mathbf{E}}_{1i}$ la onda incidente en el prisma, $\vec{\mathbf{E}}_{1r}$ la onda reflejada en el prisma, $\vec{\mathbf{E}}_{2t}$ es la onda transmitida en el metal, $\vec{\mathbf{E}}_{2r}$ la onda reflejada en la interfaz metal-aire, $\vec{\mathbf{E}}_{3t}$ onda transmitida en el dieléctrico (aire), $\vec{\mathbf{K}}_{1i}$, $\vec{\mathbf{K}}_{1r}$, $\vec{\mathbf{K}}_{2t}$, $\vec{\mathbf{K}}_{2r}$ y $\vec{\mathbf{K}}_{3t}$ son los vectores de onda en cada medio, $\vec{\mathbf{B}}_{1i}$, $\vec{\mathbf{B}}_{1r}$, $\vec{\mathbf{B}}_{2t}$, $\vec{\mathbf{B}}_{2r}$ y $\vec{\mathbf{B}}_{3t}$ corresponden a los campos de inducción magnética en cada uno de los medios. 39

Resumen

La medida de la reflectividad óptica permite caracterizar la resonancia de plasmones superficiales en sistemas metálicos planos o nanoestructurados. En este trabajo se realizó un estudio de la resonancia de plasmones superficiales propagantes en sistemas *films* metálicos de Au y Ag, usando la configuración óptica de Kretschmann. Se usan metales nobles (Au o Ag), debido a que la resonancia de estos plasmones está en la región visible del espectro electromagnético, lo cual facilita dichos procesos de resonancia. Se analizaron expresiones analíticas de los modelos teóricos planteados en la literatura, entre ellos el modelo de Lorentz y Drude. De estos modelos, se abordó la solución clásica para el movimiento del electrón en un material, de donde se obtiene la función dieléctrica la cual permite inferir el comportamiento óptico del metal en términos de la dispersión normal y anómala (resonancia). Igualmente, se demostraron las ecuaciones de Fresnel para la reflectividad óptica y se simularon implementando los códigos en programa Matlab. De estas simulaciones fue posible verificar que la resonancia de plasmones superficiales propagantes depende de varios parámetros como son: la longitud de onda y polarización de la luz incidente, el ángulo de incidencia, el índice de refracción del medio dieléctrico que interactúa con el metal y del espesor de *film* metálico. Se estudió la sensibilidad de la configuración óptica de Kretschmann ante variaciones del índice de refracción del medio dieléctrico en contacto con el metal, develando que mínimas variaciones del índice de refracción es suficiente para generar corrimiento angular del pico de resonancia plasmónica. Este corrimiento angular permitió, establecer el principio de funcionamiento de un sensor óptico considerando variaciones del índice de refracción de soluciones acuosas y gaseosas.

Palabras clave: PLASMÓN, RESONANCIA PLASMÓNICA, REFLECTIVIDAD, SENSOR ÓPTICO

Abstract

The measurement of optical reflectivity allows to me characterizing surface plasmon resonances in flat or nanostructured metallic systems. In this work I have done a study of the resonance of propagating surface plasmons in metallic film systems was carried out. Au y Ag, in which I have used the optical configuration of Kretschmann. Where noble metals are used for convenience (Au or Ag), due to the resonance of these plasmons is in the visible region of the electromagnetic spectrum, which facilitates these resonance processes. Analytical expressions of the theoretical models proposed in the literature were analyzed, including the Lorentz y Drude models. Therefore, from these models, the classical solution for the movement of the electron in a material was approached, from which the dielectric function is obtained, which allows inferring the optical behavior of the metal in terms of normal and anomalous dispersion (resonance). It is good to say that it has also been demonstrated in the Fresnel equations for optical reflectivity and they were simulated by implementing the codes in the Matlab program. It is very important to consider that from these simulations it has been possible to verify that the resonance of propagating surface plasmons depends on several parameters such as: the wavelength and polarization of the incident light, the angle of incidence, the refractive index of the dielectric medium that interacts with metal and the thickness of metal film. The sensitivity of the Kretschmann optical configuration to variations in the refractive index of the dielectric medium in contact with the metal was studied, denoting that the minimum variations in the refractive index are sufficient to generate angular shift of the plasmonic resonance peak. This angular shift made it possible to establish the operating principle of an optical sensor considering variations in the refractive index of aqueous solutions and gaseous.

Keywords: PLASMON, PLASMON RESONANCE, REFLECTIVITY, OPTICAL SENSOR

Motivación

Los sensores para la detección de moléculas ha sido un tema estudiado desde muchas ramas de la física y la química. [3, 4] Una de las técnicas más reconocidas en el campo de la óptica, corresponde a los sensores de Resonancia de Plasmones Superficiales (SPR), que actualmente se considera uno de los métodos más potentes y ampliamente utilizados para el diseño de sistemas para la detección muy específica y ultrasensible de moléculas. Los primeros en generar y explicar con profundidad la excitación de plasmones de superficie fueron Otto y Kretschmann [5, 6]; posterior a esto, Liedberg presenta por primera vez una aplicación SPR para la detección e interacción biomolecular [7, 8] y poco tiempo después la compañía BIAcore de Suecia comercializa por primera vez un biosensor SPR. Es así como, se ha convertido en una prioridad a nivel mundial el desarrollo de equipos de SPR robustos, que permitan realizar mediciones fuera de laboratorio. Por ejemplo, la detección y monitoreo de agroquímicos en ríos y aguas subterráneas viene siendo una prioridad en pro del cuidado del medio ambiente; sobre todo en países menos desarrollados que poseen altos niveles de uso descontrolado de químicos para los cultivos. [9, 10] Por esta razón, la propuesta de investigación constituye una temática de gran importancia, en el cual el grupo de Óptica Moderna busca aportar soluciones concretas en el uso de plasmones superficiales propagantes para la detección y monitoreo ultrasensible de moléculas. En particular, en este trabajo se busca sentar las bases a través del estudio teórico y de simulaciones numéricas de plasmones superficiales propagantes en sistemas metálicos con superficies planas de Au y Ag, para el uso de mecanismos de detección molecular. Para ese propósito, el trabajo de investigación aborda un estudio de la resonancia de plasmones superficiales propagantes en sistemas de *films* metálicos de Au y Ag, usando la configuración óptica de Kretschmann. Para ello, se ha dividido este trabajo de investigación en tres capítulos. En el primero, se hizo la revisión de los aspectos teóricos más importantes de la resonancia de plasmones superficiales propagantes en superficies metálicas planas. Estos plasmones se representarán como ondas electromagnéticas superficiales, con valores máximos en la superficie metálica y con decaimiento exponencial perpendicular a esta superficie; también se mostrarán algunas simulaciones de expresiones teóricas conocidas en la literatura. En el segundo capítulo, se abordan algunos aspectos teóricos y de simulaciones más específicos a la configuración óptica de Kretschmann. En

esta configuración se simuló la resonancia de plasmones superficiales propagantes y su dependencia con la polarización, longitud de onda, espesor del *film* y ángulo de incidencia para dos tipos de metales (Au y Ag). En el tercer capítulo, se presenta las bases de funcionamiento de un sensor SPR. En particular, se simuló la dependencia de la resonancia del plasmón de superficie con variaciones del índice de refracción del medio dieléctrico que se encuentra después del *film* metálico (para esta simulación se consideró agua y aire).

Introducción

Las ondas electromagnéticas pueden quedar confinadas en un espacio o desplazarse libremente en el metal, si se encuentran en estructuras aisladas o continuas, estas se denominan respectivamente plasmones superficiales localizados LSP (por sus siglas en inglés; localized surface plasmon) y plasmones superficiales propagantes PSP (por sus siglas en inglés propagating surface plasmon). [11] Los plasmones de superficie son oscilaciones colectivas de electrones que tienen lugar en la interfaz entre dos medios que tienen constantes dieléctricas de signos opuestos, típicamente un metal (oro, plata) y un dieléctrico (aire, agua). El trabajo más importante para comprender la naturaleza de los plasmones superficiales es posiblemente lo que fue presentado a mediados del siglo XX por Ritchie, quién utilizó las ecuaciones de Maxwell ver apéndice B para demostrar que una onda electromagnética (con polarización transversal magnética TM) puede existir y confinarse a una interfaz entre un metal y un dieléctrico [12], la amplitud de esta decae exponencialmente hacia el interior del dieléctrico, la longitud de decaimiento depende de la longitud de onda del campo incidente y de las propiedades ópticas del metal. [13] Las oscilaciones de plasmones superficiales pueden excitarse mediante un estímulo eléctrico (electrones) u óptico (luz). Sin embargo, la excitación no puede realizarse haciendo incidir directamente luz sobre la superficie metálica debido a que el vector de onda de los fotones es siempre menor que el de los plasmones, la curva de dispersión de los plasmones estará siempre por debajo de la curva de dispersión de los fotones propagándose en el dieléctrico y para que se produzca la excitación plasmónica es necesario que ambos vectores sean iguales. Para cumplir con la condición de resonancia se han usado diferentes técnicas, entre las que se destacan acoplamiento con prisma o bien llamada, configuración de Kretschmann [14], que consiste en hacer incidir la luz a través de un prisma sobre la superficie metálica. De esta forma, cuando cambie el índice de refracción del material, cambiará el ángulo con el que debe incidir el rayo de luz para que el dispositivo entre en resonancia. Este es el principio de los sensores de resonancia plasmónica, esencialmente miden cambios en el índice de refracción del medio cercano a la superficie metálica que se traduce en un cambio en el ángulo de resonancia. [13]

Objetivos

Objetivo general

Estudio de la resonancia de plasmones superficiales propagantes en sistemas de *films* metálicos de Au y Ag, usando la configuración de Kretschmann.

Objetivos específicos

Identificar las propiedades ópticas de los metales y los mecanismos ópticos para la medida de la respuesta plasmónica en sistemas de *films* metálicos de Au y Ag.

Simular numéricamente plasmones superficiales propagantes usando la configuración de Kretschmann, en función de la polarización, frecuencia de la luz incidente e índice de refracción.

Evaluar los resultados obtenidos de las simulaciones numéricas para la respuesta plasmónica de sistemas de *films* metálicos de Au y Ag, comparar con datos experimentales medidos en grupos de investigación con el cual sostenemos colaboración científica.

Capítulo 1

Plasmones superficiales en sistemas metálicos

La plasmónica es una rama de la óptica, que viene en crecimiento en los últimos años y su estudio se basa en las propiedades ópticas de los metales nobles en dimensiones nanométricas. Este crecimiento puede entenderse a partir de los avances en nanociencia y nanotecnología, especialmente en la implementación de nuevos métodos de fabricación y caracterización de muestras a escala nanométrica. En ese sentido, es importante abordar aspectos básicos de la teoría, que ayuden a tener una comprensión sólida de la literatura más especializada en este campo. Para ese propósito, este primer capítulo contiene las bases teóricas con la descripción de las propiedades ópticas de los metales, la derivación de la función dieléctrica del gas de electrones libres y la física de plasmones superficiales en sistemas construidos a partir de superficies de *film* metálico.

La organización de este capítulo es como sigue: la sección (1.1) contiene una breve descripción de las propiedades ópticas de los metales nobles Au y Ag que son usados en plasmónica. En la sección (1.2) se estudia los plasmones superficiales propagantes y los plasmones superficiales localizados; estos últimos no los abordaremos ampliamente, debido a que no son de mucho interés en el presente trabajo de investigación. En la sección (1.3) se hace una descripción de las ondas transversales eléctricas (TE) y transversales magnéticas (TM) en la configuración de Kretschmann. En la sección (1.4) se estudia la resonancia de plasmones superficiales propagantes por configuración óptica de Otto y Kretschmann, en los cuales se utilizan prismas que permiten el acoplamiento de la luz con los electrones en la superficie del *film* metálico. Se hará mayor énfasis en la configuración de Kretschmann debido a que es la base del presente trabajo de investigación.

1.1. Propiedades ópticas de los metales nobles

Los metales nobles como el oro y la plata son conocidos por sus particulares propiedades dieléctricas que les permiten entre otras cosas, reflejar la luz muy eficientemente en la región visible del espectro electromagnético. Esta y otras propiedades tienen su origen en la presencia de electrones libres de conducción que se mueven en un cristal de iones positivos que dan la neutralidad de carga. Este sistema de electrones libres de conducción puede, bajo ciertas condiciones comportarse como un plasma de electrones libres y su respuesta óptica es la que rige el comportamiento óptico del metal. La descripción de este sistema en primera aproximación se hace suponiendo electrones libres no interactuantes entre sí, de acuerdo con el modelo de Drude. [15, 16] En ese sentido, cuando una onda electromagnética incide sobre un *film* metálico se presentan los fenómenos de: reflexión, propagación y transmisión. [1, 17] Es decir, al incidir el haz de luz sobre la cara frontal del *film* metálico, una parte de la onda se refleja y la otra se transmite dentro del material, esta onda transmitida se propaga y nuevamente se refleja y transmite como se muestra en la Fig. 1.1.

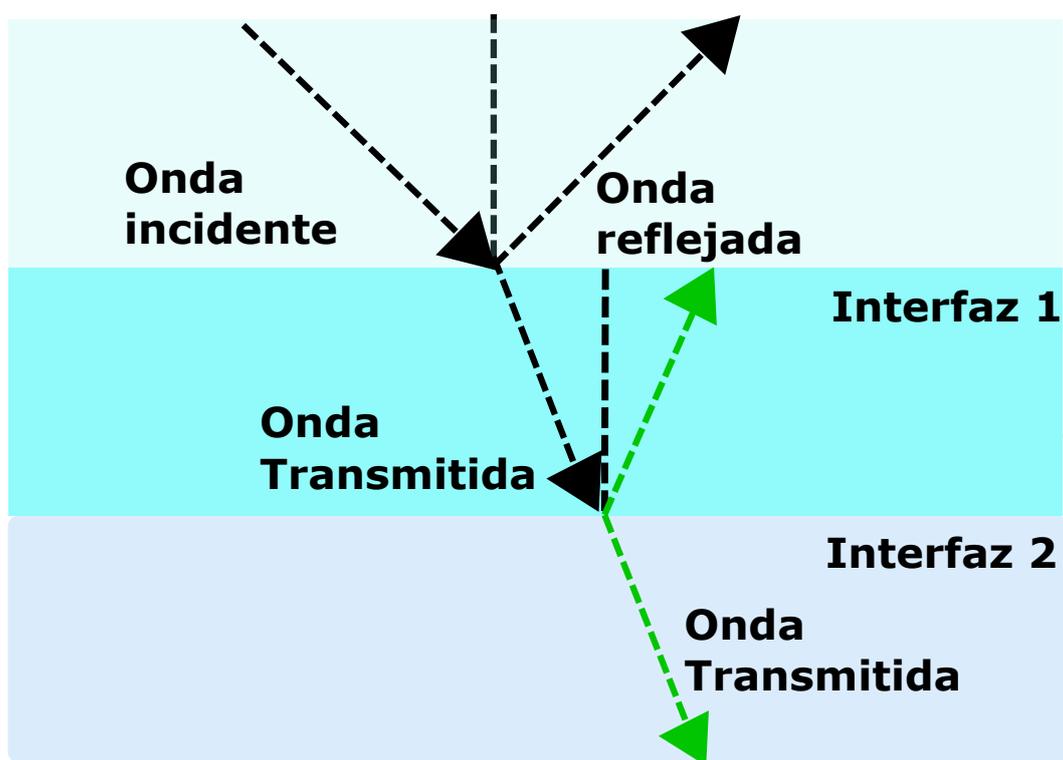


Figura 1.1: Diagrama del fenómeno de reflexión, propagación y transmisión dentro de un material. [1]

1.1.1. Respuesta óptica del metal usando el modelo de Lorentz y Drude

Las propiedades ópticas de un material dependen del comportamiento de los electrones dentro del mismo ante la presencia de un campo eléctrico. En el caso de materiales dieléctricos estos electrones suelen estar unidos a los átomos, mientras que en los metales pueden moverse libremente a través del material. Como el campo electromagnético es oscilatorio es posible hacer una descripción en términos de un movimiento armónico simple, conocido como modelo de Lorentz y Drude para dieléctricos y metales, respectivamente. [15, 16] En la Fig. 1.2 se explica cómo un material conductor está formado microscópicamente, por una red cristalina en la que existen tanto electrones ligados como electrones libres de conducción, que pueden moverse por la red. Es decir, el material contiene iones positivos inmóviles y un gas de electrones clásicos, donde el movimiento de cada uno se encuentra amortiguado por una fuerza producto de las colisiones de los electrones con los iones positivos, caracterizada por un tiempo de relajamiento. Los electrones ligados están sometidos a una fuerza elástica que los hace oscilar alrededor de los iones de carga positiva, mientras que los electrones libres son los responsables de la conductividad. [18]

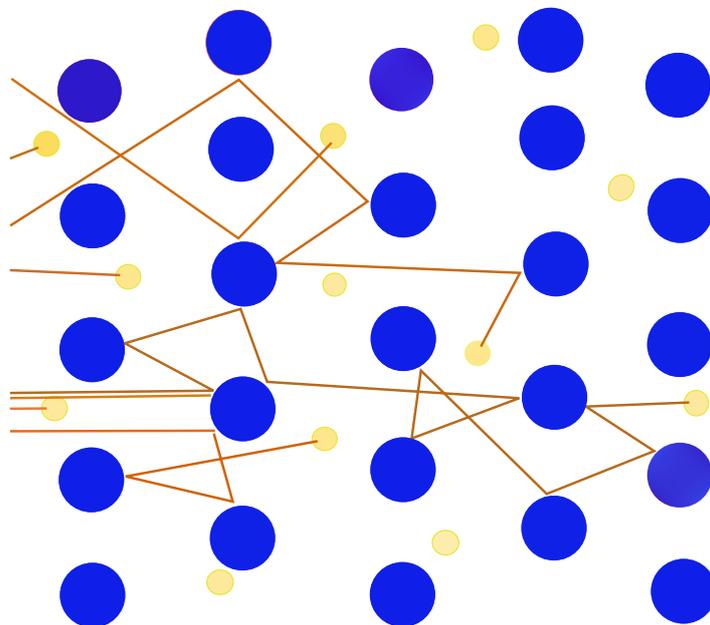


Figura 1.2: Representación esquemática del modelo de Drude; los electrones del modelo de Drude (color amarillo) rebotan constantemente entre los iones de cristal estacionarios más pesados (color azul) y los trazos aleatorios indican las trayectorias de los electrones.

La ecuación que describe el movimiento del electrón en el material se puede escribir como:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \beta \frac{dx}{dt} + k_s x = -eE_x, \quad (1.1)$$

donde m y e son la masa y la carga del electrón, β es el coeficiente de amortiguamiento que describe la pérdida de energía debido a la dispersión, k_s es una constante que describe la fuerza recuperadora como consecuencia de la atracción electrostática entre iones y electrones. Para el caso de materiales dieléctricos, los electrones llenan la banda de valencia y solo se permiten transiciones entre bandas de baja energía. Si se supone que el campo incidente es menor que el requerido para inducir una transición electrónica, el material se describe directamente mediante la Ec. (1.1). Resolviendo esta ecuación es posible encontrar la parte real (ε_1) y la parte imaginaria (ε_2) de la función dieléctrica, para ambos casos (dieléctricos y metales) de acuerdo con el siguiente procedimiento: [16, 19] suponiendo que una onda plana monocromática de frecuencia ω y campo eléctrico \mathbf{E} , $E = E_0 e^{-i\omega t}$, interacciona con el material, entonces la Ec. (1.1) se puede escribir como:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{-eE_0 e^{-i\omega t}}{m}, \quad (1.2)$$

donde $\beta = \gamma m$, $k_s = \omega_0^2 m$, ω_0 corresponde a la frecuencia de resonancia de los electrones unidos al medio dieléctrico, y γ es el factor de amortiguamiento. Asumiendo la solución:

$$x(t) = A e^{-i\omega t}, \quad (1.3)$$

y sustituyendo la Ec. (1.3) en la Ec. (1.2) se obtiene que:

$$A = -\frac{eE_0}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (1.4)$$

y

$$x(t) = -\frac{eE_0}{m} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (1.5)$$

Los electrones desplazados contribuyen a la polarización macroscópica $P = -nex(t)$. Por tanto, la polarización total por unidad de volumen es:

$$P = -nex(t) = \frac{ne^2 E_0}{m} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \epsilon_0 E_0 e^{-i\omega t} \quad (1.6)$$

donde ω_p es la frecuencia del plasma, n es la densidad de electrones y ϵ_0 es la permitividad del vacío.

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\epsilon_0}. \quad (1.7)$$

La polarización está relacionada con el campo eléctrico a través de la susceptibilidad eléctrica χ ,

$$P = \chi \epsilon_0 E, \quad (1.8)$$

entonces se tiene que:

$$\chi = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (1.9)$$

Luego la función dieléctrica puede ser escrita como:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (1.10)$$

Donde las partes real e imaginarias para dieléctricos están dadas por:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (1.11)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \quad (1.12)$$

Para metales, $\omega_0 = 0$, no existe una fuerza de restitución entre el átomo y el electrón y los electrones se pueden mover libremente a través del material. Sustituyendo este valor en las Ecs. (1.11) y (1.12), las partes real e imaginaria se pueden expresar de la siguiente forma:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (1.13)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (1.14)$$

En la Fig. 1.3 se representan para un material hipotético, el comportamiento de la parte real e imaginaria de la función dieléctrica; en la parametrización se utilizó la expresión:

$$\varepsilon = 1 + \frac{C_1}{1 - X^2 - iC_2X} \quad (1.15)$$

donde $C_1 = \frac{n^2 e^2}{m \epsilon_0 \omega_0} = 0,5$, $C_2 = \frac{\gamma}{\omega_0} = 0,1$, estos datos fueron tomados de la Ref.[15]. La Ec. (1.15) es la misma expresión de Drude pero expresada en términos de C_1 , C_2 y X . El pico de la parte imaginaria mostrado en el gráfico indica máxima absorción justo en la frecuencia de resonancia, y cuyo ancho medio es proporcional al amortiguamiento. La curva de la parte real también permite distinguir la región de resonancia, la cual se da entre la zona pico-valle, esto es donde la derivada es negativa. La parte real de

la función dieléctrica indica que los electrones siguen de manera lineal el campo de radiación y contribuye entonces a la polarización eléctrica del material. Esta forma de dependencia refiere que el material presenta dispersión normal. En la curva de la parte real, el pico-valle representa la banda de frecuencias que el material absorbe fuertemente, entre las que está la frecuencia de resonancia. Esta zona también se refiere a que el material presenta dispersión anómala.

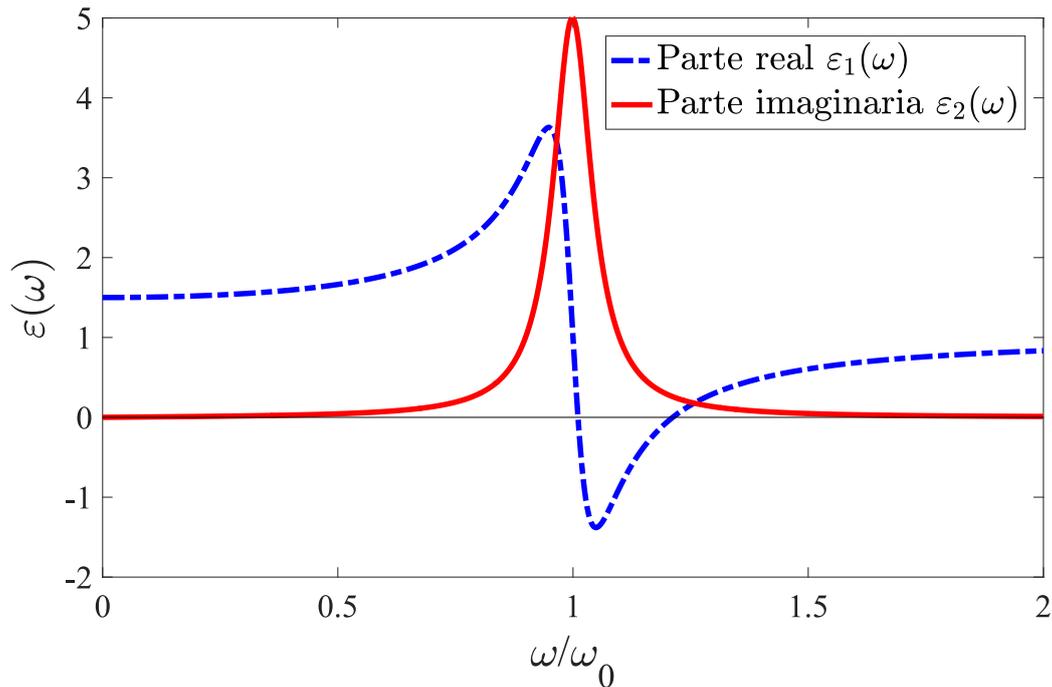


Figura 1.3: Parte real e imaginaria de la función dieléctrica, con valores adimensionales $\frac{n^2 e^2}{m \epsilon_0 \omega_0} = 0,5$ y $\frac{\gamma}{\omega_0} = 0,1$

Por encima de la frecuencia de resonancia aparece una zona negativa (el índice de refracción crece con la frecuencia); a esta zona se le llama zona de dispersión normal y es donde las ondas no pueden propagarse en el medio. Es decir, la parte real negativa de la función dieléctrica implica que el material evitará la penetración de la onda, resultando en una fuerte reflectividad.

1.1.2. Modelos analíticos para la función dieléctrica del Au y la Ag

Como se mencionó el Au y la Ag son los materiales más utilizados en plasmónica, siendo sus propiedades ópticas cruciales para las predicciones teóricas y las comparaciones con experimentos. A continuación se presenta un modelo analítico propuesto por el [Dr. Pablo Etchegoin] [15] de la función dieléctrica para el Au y la Ag. Para el caso de la Ag, una buena parametrización del modelo de Drude para las propiedades ópticas del metal en la región UV (cercano)-visible-IR (cercano) está dado por: [15, 20]

$$\varepsilon_{Ag}(\lambda) = \epsilon_{\infty} \left[1 - \frac{1}{\lambda_p^2 \left(\frac{1}{\lambda^2} + \frac{i}{\lambda \cdot \mu_p} \right)} \right] \quad (1.16)$$

donde, $\epsilon_{\infty} = 4$, $\lambda_p = 282 \text{ nm}$, $\mu_p = 17000 \text{ nm}$ y λ es la longitud de onda en nm . La Ec. (1.16) es la misma expresión de Drude pero expresada en términos de la longitud de onda en lugar de la frecuencia. [15]

El modelo analítico para el Au, está dado por:

$$\varepsilon_{Au}(\lambda) = \epsilon_{\infty} \left[1 - \frac{1}{\lambda_p^2 \left(\frac{1}{\lambda^2} + \frac{i}{\mu_p \lambda} \right)} \right] + \sum_{n=1,2} \frac{A_n}{\lambda_n} \left[\frac{e^{i\phi_n}}{\frac{i}{\lambda_n} - \frac{1}{\lambda} - \frac{i}{\mu_n}} + \frac{e^{-i\phi_n}}{\frac{1}{\lambda_n} + \frac{1}{\lambda} + \frac{i}{\mu_n}} \right] \quad (1.17)$$

donde $\epsilon_{\infty} = 1,54$, $\lambda_p = 177,5 \text{ nm}$, $\mu_p = 14500 \text{ nm}$, $A_1 = 1,27$, $\phi_1 = -\pi/4$, $\lambda_1 = 470 \text{ nm}$, $\mu_1 = 1900 \text{ nm}$, $A_2 = 1,1$, $\phi_2 = -\pi/4$, $\lambda_2 = 325 \text{ nm}$ y $\mu_2 = 1060 \text{ nm}$.

En la Fig. 1.4 se muestra la representación gráfica comparativa de la función dieléctrica para el Au y la Ag. En la parte a) se puede ver que el valor para la parte real de la función dieléctrica es negativo (condición necesaria en materiales plasmónicos) y menor para la Ag que para el Au a una misma longitud de onda, haciendo que la frecuencia del plasmón superficial de la Ag siempre sea mayor que la del Au para una misma nanoestructura ($\omega_p^{Ag} > \omega_p^{Au}$ o $\lambda_p^{Ag} < \lambda_p^{Au}$). A diferencia de lo que ocurre con la Ag, la función dieléctrica del Au tiene contribuciones por una absorción electrónica interbanda que genera el máximo de la parte imaginaria para $\lambda < 600 \text{ nm}$, apartándola del comportamiento ideal del modelo de Drude. Esta contribución hace que la Ag presente una resonancia más intensa que el Au para plasmones que se encuentran en la región de $\lambda < 600 \text{ nm}$. [15, 20]

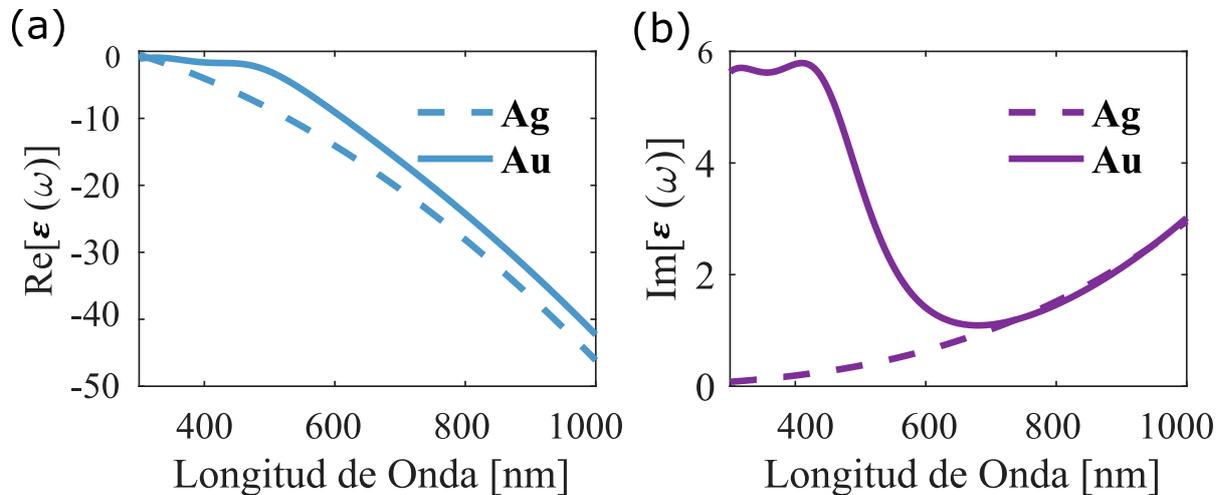


Figura 1.4: Comparación de las funciones dieléctrica del Au y la Ag, del modelo analítico propuesto por el Dr. Pablo Etchegoin. a) Parte real y b) parte imaginaria de la función dieléctrica en el rango visible -IR cercano.

En la Fig. 1.5 se muestra la comparación entre la función dieléctrica experimental de la Ag y el modelo analítico dado por la Ec. 1.16. Como se puede apreciar en la figura en lo que respecta a la parte real de la función dieléctrica de la Ag, se obtiene una buena aproximación entre los datos experimentales y las expresiones teóricas mientras que en la parte imaginaria de la función dieléctrica hay cierta discrepancia entre los datos teóricos y experimentales. Una de las posibles razones de este comportamiento se debe a la calidad/pureza del material que puede influir en sus propiedades ópticas.

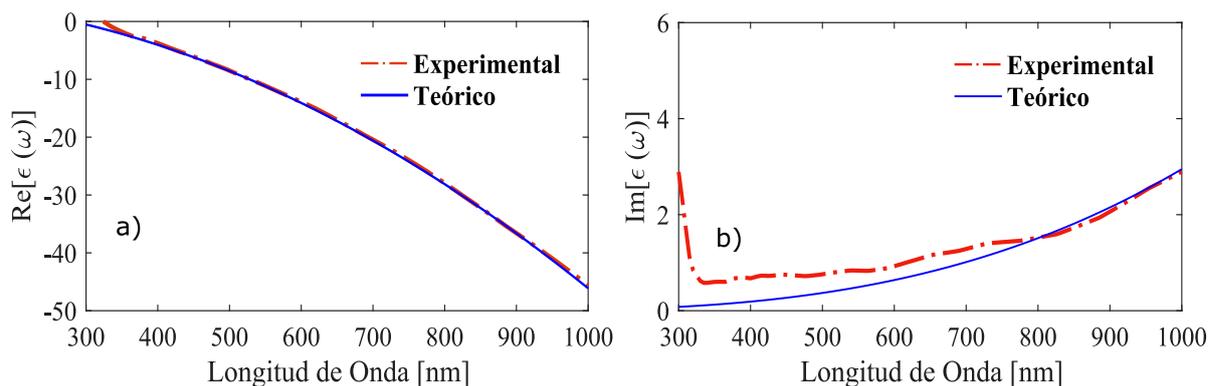


Figura 1.5: a) Parte real. b) Parte imaginaria de la función dieléctrica de la Ag, en función de la longitud de onda. Las líneas discontinuas de color rojo representan los datos experimentales y la línea continua el modelo teórico.

En la Fig. 1.6 se muestra la parte real e imaginaria de la función dieléctrica en función de la longitud de onda. De estos resultados puede evidenciarse que al igual que para la Ag se puede apreciar que en la parte real de la función dieléctrica del Au hay una concordancia entre el experimento y el modelo teórico mientras que en la parte imaginaria se pueden observar diferencias entre los resultados experimentales y la parte teórica. Esto se debe a impurezas en la muestra o anomalías debido a las transiciones interbanda del Au, en este rango de longitud de onda.

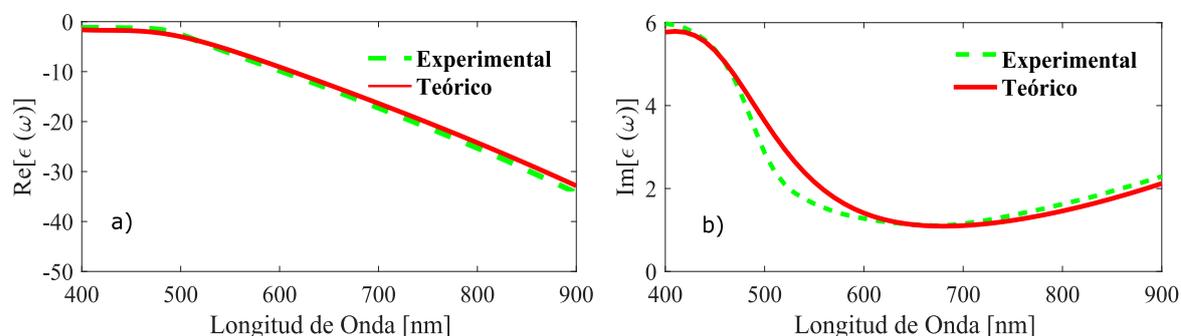


Figura 1.6: a) Parte real. b) Parte imaginaria de la función dieléctrica del Au en función de la longitud de onda. Las líneas continuas corresponden al modelo teórico y la línea discontinua representa los datos experimentales.

Los datos mostrados en las Figs. 1.5 y 1.6 fueron obtenidos usando un elipsómetro espectroscópico de ángulo variable Woollam WVASE32 del Laboratorio de Fotónica y

Optoelectrónica de Bariloche Argentina. Las muestras usadas en el experimento fueron substratos comerciales de Platypus de *film* metálico de 100 nm de espesor.

1.2. Tipos de plasmones superficiales

La plasmónica es una rama de la nanofotónica que se basa en el estudio de los procesos de interacción entre la radiación electromagnética y los electrones libres de conducción en un interfaz metal-dieléctrico. Los comportamientos que se observan como consecuencia de dicha interacción pueden interpretarse con base en la existencia de plasmones presentes en un metal tipo Drude que poseen características relacionadas con el metal, su geometría, sus dimensiones, la longitud de onda de iluminación y el medio circundante. Existen dos tipos de plasmones superficiales que son los propagantes y los localizados. Los tipo propagantes, se producen en la frontera plana entre un metal y un dieléctrico, como consecuencia de la oscilación colectiva de los electrones libres del metal próximos a su superficie. [16, 21] Esta oscilación colectiva genera una onda electromagnética que se propaga a lo largo de la interfaz entre ambos medios, generando un campo electromagnético en el orden de magnitud de ese campo, cuyo máximo de intensidad se localiza en la interfaz metal-dieléctrico y decae exponencialmente a ambos lados de esta. Otro tipo de plasmones superficiales son los localizados. Este tipo de plasmones se generan en nanoestructuras metálicas (nanopartículas o estructuras metálicas ordenadas, entre otros). [1, 19, 22]

1.2.1. Plasmones superficiales localizados

Como su nombre lo indica, en este caso los LSP no se propagan sino que se localizan en la región de la nanoestructura. [21] La Fig. 1.7 muestra la generación de LSP en nanopartículas metálicas. En esta puede verse como los núcleos con carga positiva permanecen estáticos. La formación de cargas de polarización en la superficie de la nanopartícula y la atracción coulombiana entre los electrones y los cationes metálicos actúan como una fuerza restauradora para los electrones cuando están desequilibrados. Un campo resonante amplificado se ubica dentro de la nanopartícula, dando como resultado una fuerte dispersión de la luz y una mejora del campo cercano en la superficie del metal. Los LSP, tienen la característica de ser sensibles al tamaño y forma de la nanopartícula o superficie metálica nanoestructurada, lo cual hace posible adaptar su energía de resonancia. [19] En adelante, no mencionaremos este tipo de plasmones debido a que este trabajo de investigación se centra sobre los plasmones superficiales propagantes.

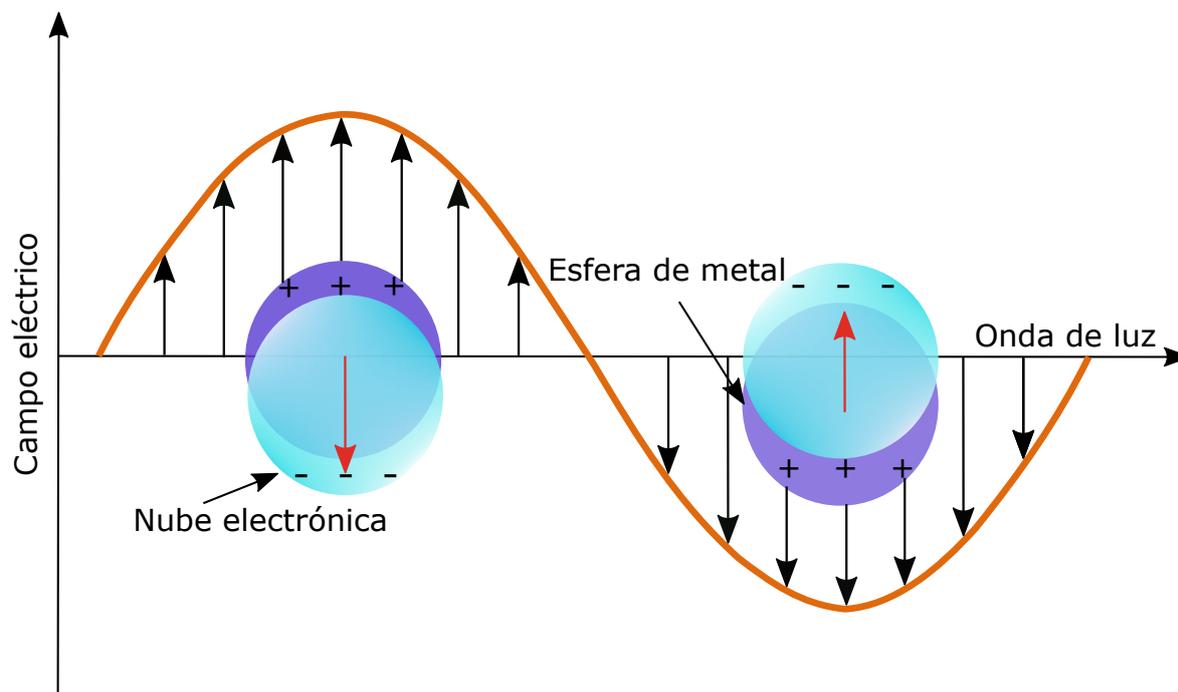


Figura 1.7: Esquema de la interacción de la luz con el metal y resonancia del plasmón superficial localizado, presente en la nanopartícula metálica.

1.2.2. Plasmones superficiales propagantes

En un conductor infinito e isotrópico, el concepto de plasmón puede entenderse desde un punto de vista clásico como oscilaciones colectivas de los electrones en el metal. [23] Para el caso de una interfaz metálica se pierde una de las dimensiones y los electrones oscilan creando una variación en la densidad de carga. [24] En la Fig. 1.8 se muestran las principales características del plasmón superficial propagante: a) esquema de la distribución de carga y campo eléctrico asociado con el plasmón de superficie propagante; b) distribución del campo eléctrico perpendicular a la superficie (E_z). δ_m y δ_d son la longitud de penetración del campo eléctrico en el metal y dieléctrico respectivamente. Estas oscilaciones de carga superficial longitudinal dan lugar a un campo eléctrico, que decae exponencialmente con la distancia perpendicular a la superficie. Esto corresponde a un campo evanescente con una longitud de decaimiento similar a la longitud de onda de la luz (porque en el espectro visible, la longitud de onda de los fotones varía entre los 400 nm hasta los 700 nm). En metales, el plasmón de superficie existe como fluctuaciones de carga con dimensión δ_m , que para una longitud de onda en el infrarrojo cercano es del orden de 20 nm (este valor cambia a medida que la frecuencia aumenta o se corre al azul). [25, 26]

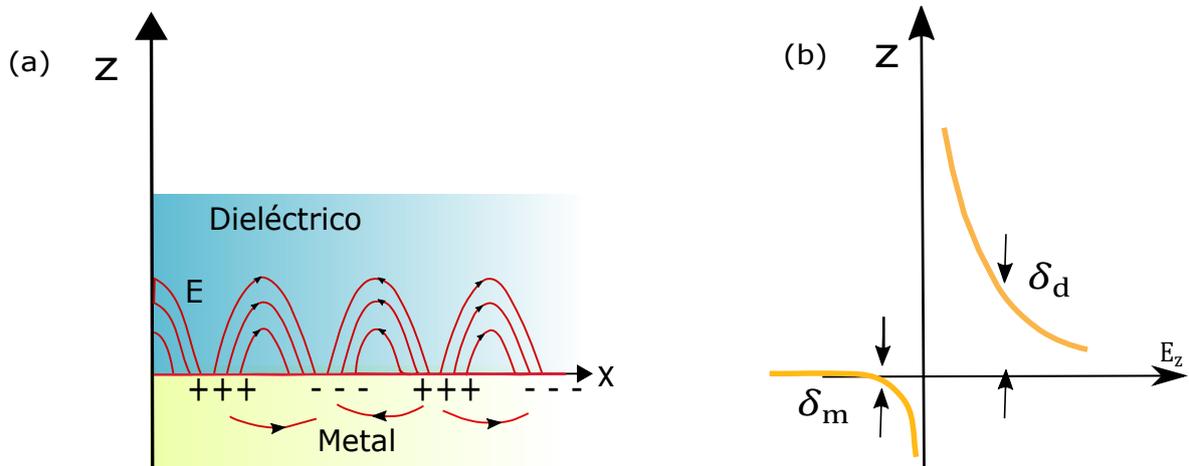


Figura 1.8: Plasmón superficial propagante (SPP). a) Esquema de la distribución de carga y campo eléctrico asociado con el modelo plasmónico de superficie propagante. b) Distribución del campo eléctrico perpendicular a la superficie (E_z). δ_m y δ_d son la longitud de penetración del campo eléctrico en el metal y dieléctrico respectivamente.

Considerando la constante dieléctrica ϵ_m para el metal y ϵ_d para el dieléctrico, se encuentra el momento a lo largo de la superficie del plasmón superficial propagante: [27]

$$k = \left(\frac{\omega}{c}\right) \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}. \quad (1.18)$$

Esta solución es dada para una onda electromagnética interactuante con la superficie del metal. La Fig. 1.9, muestra las relaciones de dispersión para el plasmón superficial propagante (curva roja sólida), para la luz en el vacío (línea negra discontinua), para la luz en el vidrio (curva de raya-punto color magenta). La línea de color verde punteada representa el valor máximo que puede alcanzar la dispersión de los SPP. Puede verse del gráfico que los SPP no se acoplan directamente a un campo electromagnético incidiendo desde el vacío, porque el vector de onda de la luz que se propaga en el aire es muy pequeño comparado con el vector de onda del plasmón. Para el trabajo a realizar, se utilizó un prisma de acoplamiento que ha sido ampliamente usado para estudiar las propiedades de los SPP. [25] Con este método la luz se refleja internamente en el prisma. En este caso, el campo electromagnético dentro del vidrio tiene mayor impulso que en el vacío, con lo cual puede excitar un modo SPP (ver el punto en el gráfico que indica el acople entre la luz y los modos SPP). [26, 28] Para simular la relación de dispersión de los SPP se utilizó la Ec. (1.18) vs ω correspondiente y la relación de dispersión para la luz en el vacío y el vidrio se usó la expresión $\omega = ck$, donde c es la velocidad de la luz en el vacío y k es el vector de onda de la luz.

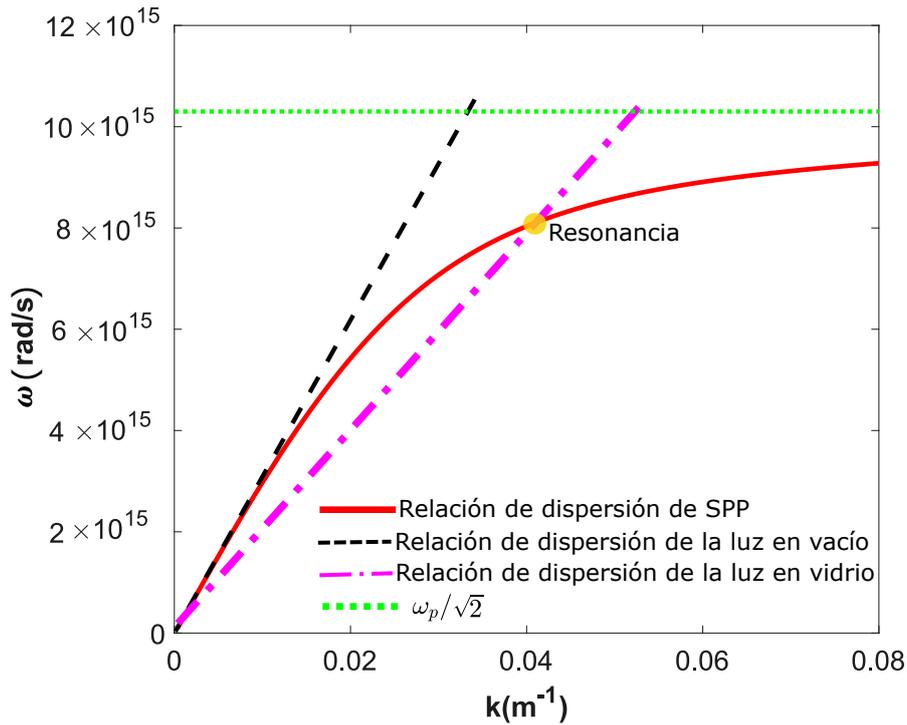


Figura 1.9: Relación de dispersión para plasmones superficiales propagantes (línea roja), relación de dispersión para la luz en el vacío (línea negra discontinua) y relación de dispersión para la luz en el vidrio (línea raya-punto color magenta).

1.3. Óptica en interfaces de *films* metálicos

La radiación electromagnética en medios isotrópicos consiste en campos eléctricos y campos magnéticos transversales a la dirección de propagación. Significa que hay un plano bien específico en el cual el campo eléctrico \mathbf{E} o magnético \mathbf{B} oscilan. Este plano contiene el vector de campo electromagnético apropiado y la dirección de propagación. Si se considera que dicha radiación cae en un ángulo de incidencia θ_i , sobre una interfaz plana suave, entonces se tienen que considerar dos situaciones importantes: en el primer caso, ilustrado en la Fig. 1.10, la radiación incidente tiene su vector de campo eléctrico en el plano de incidencia (este plano es perpendicular a la superficie que contiene tanto el vector de onda incidente como reflejado). Esto se llama polarización TM (paralelo al plano de incidencia). Para tal radiación, el vector \mathbf{B} tiene solo una componente, B_y , tangencial a la interfaz y su vector \mathbf{E} tiene componentes E_z , normal y E_x tangencial a la interfaz. En el segundo caso la radiación incidente está polarizada de modo que su vector de campo eléctrico es normal al plano de incidencia. Esto se llama polarización TE (perpendicular al plano de incidencia). Para tal radiación el vector \mathbf{E} solo tiene una componente, E_y , tangencial a la interfaz y su vector \mathbf{B} tiene componente B_z normal, y B_x tangencial, a la interfaz (esta segunda componente es perpendicular a la componente E_y en el plano de incidencia). [27]

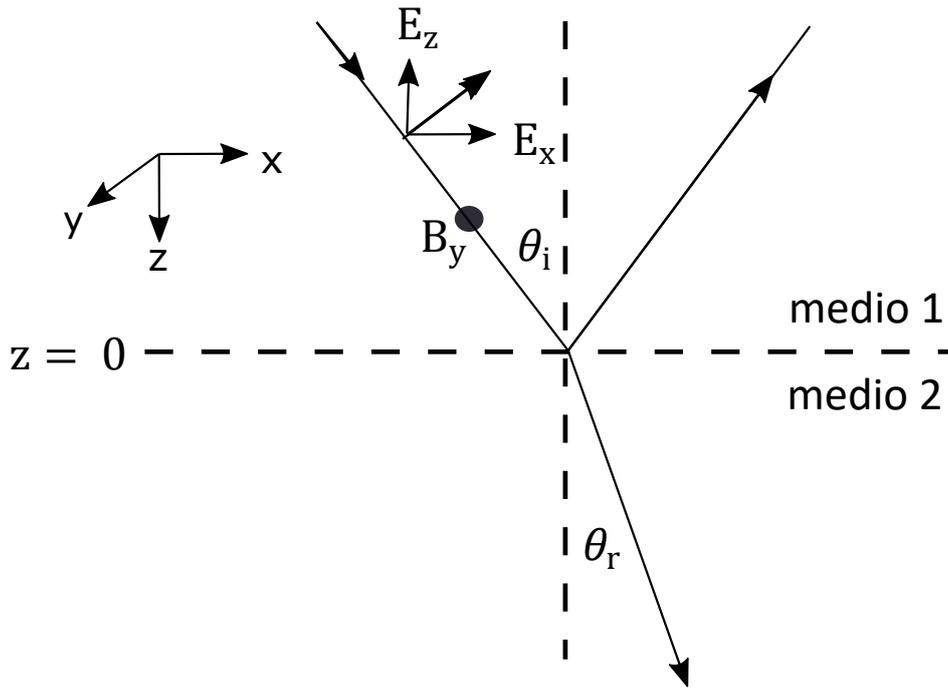


Figura 1.10: Representación de radiación electromagnética con polarización *TM* incidente sobre una interfaz plana entre dos medios con un ángulo de incidencia θ_i y θ_r es el ángulo de refracción o transmisión.

1.4. Resonancia de plasmones superficiales propagantes

Como se mencionó, la resonancia de los plasmones superficiales es un fenómeno físico que ocurre cuando se excitan los electrones libres de un *film* metálico, habitualmente de Au o de Ag, mediante la incidencia de luz polarizada. [29, 30] Existen dos configuraciones para este propósito, configuración óptica de Otto y la configuración óptica de Kretschmann.

1.4.1. Configuración de Otto

La geometría óptica de Otto está formada por un prisma, una película dieléctrica cuyo índice de refracción n_d es menor que el índice de refracción del prisma n_p y un metal semi-infinito. En esta geometría, como se muestra en la Fig. 1.11, una onda de luz incidente en la interfaz prisma-película dieléctrica a un ángulo de incidencia más grande que el ángulo crítico de incidencia, para estos dos medios se produce una onda evanescente que se propaga a lo largo de la interfaz entre el prisma y la película dieléctrica y decae exponencialmente en el medio dieléctrico adyacente al *film* metálico. Ambas características de la onda evanescente son similares a los de una onda de plasmón superficial, por lo tanto, existe una gran posibilidad de interacción entre estas ondas. [31, 32] Sin embargo, esta configuración es difícil de realizar en la práctica, ya que el

metal debe estar dentro de $\sim 200 \text{ nm}$ de la superficie del prisma. Se ha descubierto que este enfoque es muy útil para estudiar las superficies de metal monocristalino y la adsorción en ellas. [32]

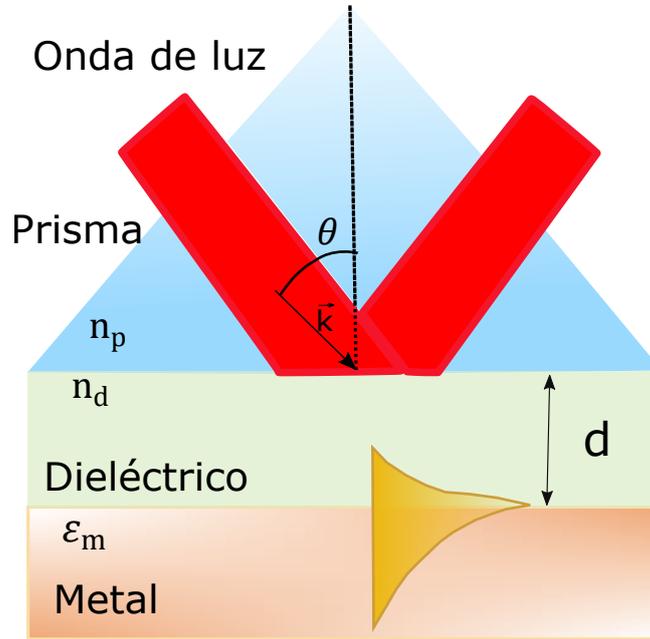


Figura 1.11: Configuración óptica de Otto para la excitación de plasmones superficiales propagantes en la interfaz metal-dieléctrica.

1.4.2. Configuración óptica de Kretschmann

En la Fig. 1.12 se muestra la configuración óptica de Kretschmann, en esta configuración, un prisma con índice de refracción n_p está interconectado con una guía de onda metal-dieléctrica que está formada por un *film* metálico con constante dieléctrica ϵ_m y espesor d y un dieléctrico semi-infinito con un índice de refracción n_d . Una condición de resonancia es que el índice de refracción del dieléctrico a medir sea menor que el índice de refracción del prisma $n_d < n_p$. Cuando una onda de luz que se propaga en el prisma incide en el *film* metálico, una parte de luz se refleja en el prisma, actuando el *film* metálico como un espejo y una parte se propaga en el metal en la forma de una onda electromagnética no homogénea. [31, 33] Cuando la onda incide a través del prisma, en condiciones de reflexión interna total, al ir cambiando el ángulo de incidencia θ_i se encuentra cierto ángulo en el cual la reflectividad decae. Este decaimiento es debido a que los fotones de la luz con polarización electromagnética TM pueden interactuar con los electrones libres del *film* metálico, induciendo una oscilación en forma de onda de los electrones libres reduciendo de este modo la intensidad de la luz reflejada. Este ángulo de baja reflectividad es conocido como ángulo de resonancia de plasmón superficial y depende de las características ópticas del sistema, como son los índices de refracción de los materiales que se encuentran a ambos lados del metal. [16, 31]

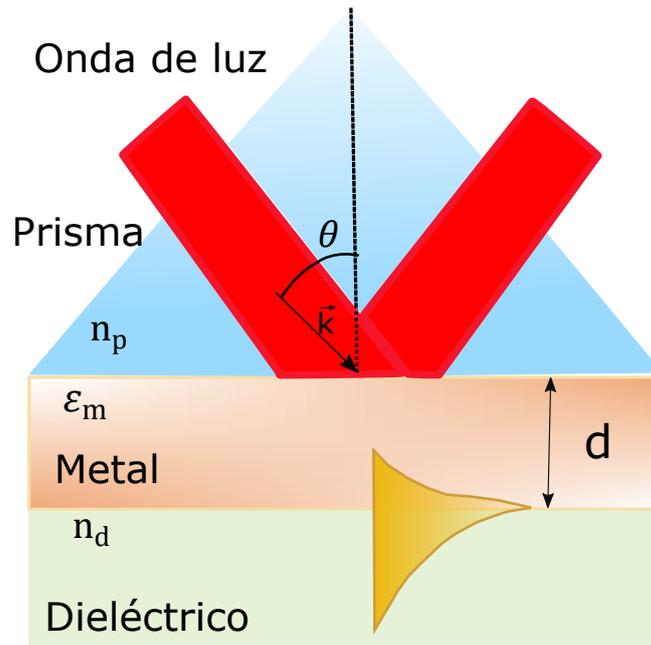


Figura 1.12: Configuración óptica de Kretschmann para la excitación de plasmones superficiales propagantes en la interfaz metal-dieléctrico.

La reflectividad mínima se alcanza cuando la onda no homogénea decae exponencialmente en dirección perpendicular a la interfaz prisma-metal y es llamada onda evanescente. Si el metal es suficientemente delgado ($\sim 50 \text{ nm}$ para la luz visible y parte del infrarrojo cercano del espectro electromagnético), la onda evanescente penetra a través del *film* metálico y se acopla con un plasmón de superficie en el límite exterior del *film* metálico. [31]

1.5. Ecuaciones de Fresnel en sistemas multicapas

Para realizar cálculos de la intensidad reflejada en distintos ángulos de incidencia, es necesario utilizar las ecuaciones de Fresnel en sistemas multicapas. Estas ecuaciones permiten simular la resonancia de los plasmones superficiales propagantes. [34]

En la Fig. 1.13 se muestra un esquema del problema electromagnético asociado a la reflexión y transmisión de una onda de un medio i a un medio j . [34] La componente paralela del vector de onda k_x se conserva al pasar de un medio a otro y se puede calcular como:

$$k_{x_i} = k_{x_j} = k_0 n_i \sin(\theta_i) \quad (1.19)$$

donde $k_0 = 2\pi/\lambda$ es el módulo del vector de onda en el vacío y $n_i = \sqrt{\epsilon_i}$ el índice de refracción del medio i . La componente k_z en cada medio puede obtenerse a partir del teorema de pitágoras. [34]

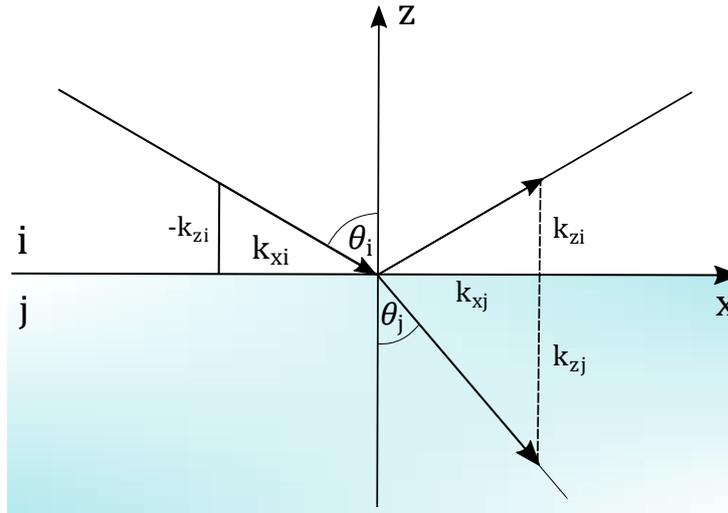


Figura 1.13: Esquema del problema electromagnético de transmisión y reflexión de una onda a través de una interfaz entre dos materiales.

$$k_{zi} = \sqrt{k_0^2 n_i^2 - k_{xi}^2} \quad (1.20)$$

Teniendo en cuenta la ley de Snell $n_i \text{sen}(\theta_i) = n_j \text{sen}(\theta_j)$ en combinación con las componentes calculadas del vector de onda en cada medio, se pueden derivar las ecuaciones de Fresnel para los dos tipos de polarización: polarización *TM*, y polarización *TE*. [34]

Polarización *TE*:

$$r_{ij}^{TE} = \frac{k_{zi} - k_{zj}}{k_{zi} + k_{zj}}, \quad (1.21)$$

$$t_{ij}^{TE} = \frac{2k_{zi}}{k_{zi} + k_{zj}}. \quad (1.22)$$

Polarización *TM*:

$$r_{ij}^{TM} = \frac{n_j^2 k_{zi} - n_i^2 k_{zj}}{n_j^2 k_{zi} + n_i^2 k_{zj}}, \quad (1.23)$$

$$t_{ij}^{TM} = \frac{2n_i^2 n_j^2 k_{zi}}{n_j^2 k_{zi} + n_i^2 k_{zj}}. \quad (1.24)$$

A partir de estos coeficientes, suponiendo que no hay absorción, es posible calcular la intensidad de la onda transmitida (*T*) y reflejada (*R*) como:

$$R^x = r_{ij}^{x2} \quad (1.25)$$

$$T^x = 1 - R^x \quad (1.26)$$

donde x corresponde a cualquiera de las polarizaciones TM o TE .

Utilizando las ecuaciones de Fresnel es posible hacer el cálculo para un problema donde existen más de dos medios. Se resuelve el problema de tres medios como se muestra en la Fig. 1.14, donde la única magnitud espacial relevante es el espesor d del medio 1. [34]

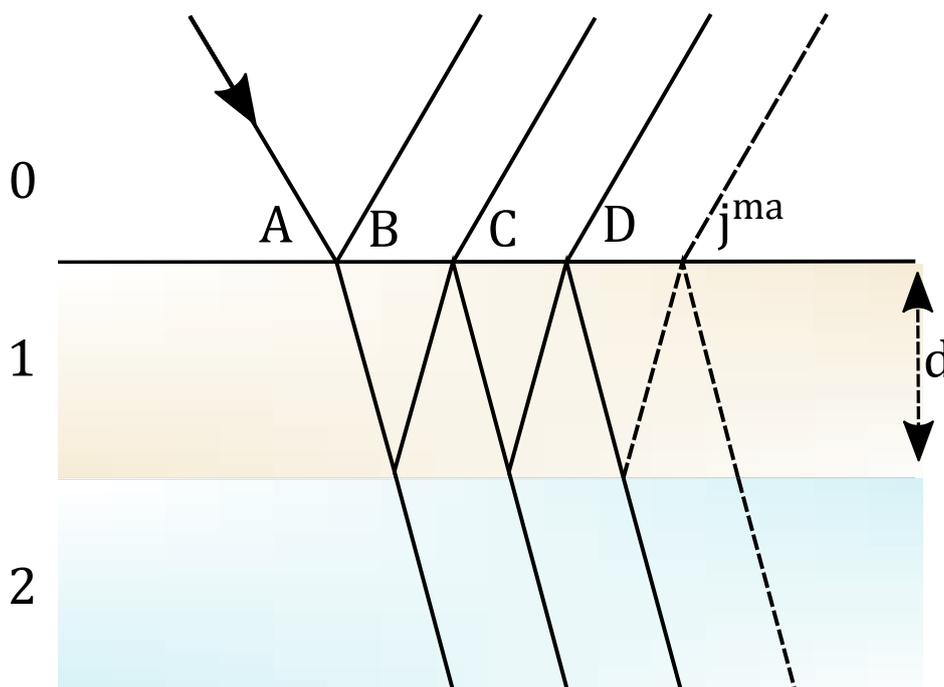


Figura 1.14: Esquema de las reflexiones múltiples e interferencias producidas por la incidencia de una onda plana en un sistema de tres medios materiales.

En este problema es necesario tener en cuenta las infinitas reflexiones entre las dos interfaces y sus respectivas transmisiones que, para poder calcular las ondas reflejada y transmitida totales, se computan como una serie geométrica cuya suma se reduce a una fórmula simple. Utilizando los coeficientes de Fresnel, la amplitud de la primera reflexión es $B = r_{01}A$ y la transmisión es $t_{01}A$. Al considerar la reflexión de la onda transmitida en la segunda interfaz y su posterior transmisión en la primera interfaz, se puede calcular la amplitud de la onda parcial C como: [34]

$$C = t_{01}r_{12}t_{10}e^{(2ik_{z1}d)}A \quad (1.27)$$

donde el factor $e^{(2ik_{z1}d)}$ corresponde al desfase de la onda producto de atravesar el medio 1.

Del mismo modo, se puede calcular la amplitud de la onda parcial D :

$$D = t_{01}r_{12}^2r_{10}t_{10}e^{(2ik_{z1}d)^2}A \quad (1.28)$$

y finalmente, la j -ésima onda parcial se puede calcular:

$$j^{ma} = t_{10}t_{01}r_{12}^j r_{10}^{j-1} e^{(2ik_{z1}d)j} A \quad (1.29)$$

Sumando todas las ondas parciales y dividiendo por la amplitud A de la onda incidente se puede obtener el coeficiente de Fresnel efectivo r_{02} para el problema de tres medios:

$$r_{02} = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{(2ik_{z1}d)} \sum_{j=0}^{\infty} r_{12}^j r_{10}^j e^{(2ik_{z1}d)j} \quad (1.30)$$

Reemplazando la serie por su suma se obtiene una forma sencilla para el coeficiente de Fresnel r_{02} :

$$r_{02} = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}r_{12}e^{(2ik_{z1}d)}}{1 - r_{12}r_{10}e^{(2ik_{z1}d)}} \quad (1.31)$$

Luego aplicando las relaciones conocidas para los coeficientes de Fresnel $r_{ij} = -r_{ji}$ y $1 + r = t$ [35] se puede expresar el coeficiente de Fresnel de reflexión efectivo:

$$r_{02} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{(2ik_{z1}d)}}{1 + r_{01}r_{12}e^{(2ik_{z1}d)}}, \quad (1.32)$$

y el de transmisión:

$$t_{02} = \frac{t_{01} + t_{12}e^{(2ik_{z1}d)}}{1 + r_{01}r_{12}e^{(2ik_{z1}d)}} \quad (1.33)$$

La demostración completa del problema, incluyendo las condiciones de frontera se encuentra en el apéndice [A](#).

Capítulo 2

Resonancia de plasmones superficiales propagantes

La resonancia de plasmón de superficie es la oscilación resonante de los electrones libres de un *film* metálico, cuando interactúan con una onda de luz con polarización transversal magnética TM. La resonancia de plasmones de superficie es el principio fundamental de muchas aplicaciones de biosensores. Se emplea la configuración de Kretschmann, porque en dicha configuración se utiliza un prisma de acoplamiento a través del cual se hace incidir un haz de luz con polarización TM, que se puede acoplar con el plasmón de superficie presente en la interfaz metal-dieléctrico. Esto se debe a la excitación de los electrones libres presentes en la superficie de dicho metal especialmente Au o Ag.

La organización de este capítulo se presenta de la siguiente manera: en la sección (2.1) se hace una descripción sobre los substratos usados para la resonancia de plasmones superficiales propagantes; en ella se estudia el depósito de *film* metálico, la caracterización superficial de substratos de *films* metálicos en los que se utilizan técnicas de alta resolución como son: la Microscopía de Fuerza Atómica AFM y la Microscopía Electrónica de Barrido SEM. En la sección (2.2) se estudian los plasmones superficiales propagantes y su dependencia de la polarización. En la sección (2.3) se hace un análisis sobre los plasmones superficiales propagantes y su dependencia del espesor de *film* metálico. En la sección (2.4) se estudia los plasmones superficiales propagantes y su dependencia con el tercer medio.

2.1. Substratos usados para la resonancia de plasmones superficiales propagantes

Para los estudios experimentales y simulaciones se usó un prisma de vidrio BK7: el

vidrio BK7 es uno de los materiales básicos para la fabricación de detalles ópticos para los láseres de rango de espectro visible e infrarrojo cercano. El índice de refracción del vidrio BK7 es de 1.515 para una longitud de onda de 632.8 nm , que son los parámetros más utilizados en las simulaciones del presente trabajo. Sobre el vidrio BK7 se deposita el *film* metálico para las respectivas pruebas, el *film* por lo general se adhiere al vidrio mediante la técnica de Sputtering (deposición de forma controlada) en el orden de los nanómetros. Los substratos usados en la configuración de Kretschmann son de tipo comercial, (empresa fabricante: Platypus Technologies). Este tipo de muestras metálicas suelen ser sometidas a procesos de limpieza. Este proceso suele ser de la siguiente manera: se sonicen durante 20 minutos a 60°C con acetona, seguido de etanol, para eliminar cualquier contaminante de la superficie. Posteriormente se secan con nitrógeno gaseoso.

2.1.1. Depósito de *film* metálico

La mayoría de empresas que fabrican las muestras para la resonancia de plasmones de superficie por la configuración de Kretschmann usan principalmente la técnica de Sputtering. Los recubrimientos suelen estar en el intervalo de espesores de Angstroms a micrones y pueden ser de un solo material o de múltiples materiales en una estructura en capas. La pulverización (técnica de Sputtering) es un proceso físico en el que los átomos en estado sólido (objetivo) se liberan y pasan a la fase gaseosa por bombardeo con iones energéticos (principalmente iones de gases nobles). [36] La pulverización se entiende generalmente como la deposición por pulverización catódica, una técnica de recubrimiento basada en alto vacío.

2.1.2. Caracterización superficial de substratos de *film* metálicos

Las superficies de *film* metálico usados para la resonancia de plasmones superficiales, suelen ser caracterizados por técnicas de alta resolución. Estas técnicas son utilizadas porque ofrecen resolución y visualización por debajo de los 300 nm , evitando las limitaciones en resolución impuestas por técnicas de microscopía óptica. En ese sentido, a continuación se describirá la superficie de estas muestras con imágenes de SEM y AFM.

Imágenes de SEM

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en las superficies de muestras sólidas. Las señales que se derivan de las interacciones entre electrones y la muestra revelan

información sobre la superficie de estudio, incluida la morfología externa, la composición química, la estructura cristalina y la orientación de los materiales que componen la muestra. En la mayoría de las aplicaciones, los datos se recopilan sobre un área seleccionada de la superficie de la muestra y se genera una imagen bidimensional que muestra variaciones espaciales en estas propiedades. [37] Se pueden obtener imágenes de áreas que varían de aproximadamente 1 cm a $5\ \mu\text{m}$ de ancho en un modo de escaneo utilizando técnicas SEM convencionales (aumento que varía de $20X$ a $\sim 30000X$ resolución espacial de 50 a 100 nm). En la Fig. 2.1 se muestra una imagen SEM, obtenida usando un microscopio con resolución en la escala nanométrica: SEM-FEG FEI Nova Nano Sem 230. Este dispositivo cuenta con un cañón de electrones de emisión de campo (FEG) que permite trabajar en modo de alta resolución espacial para el estudio y caracterización de materiales en la nanoescala. Posee clásicos detectores de electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BE). Cuenta también, con un detector “*SE in-lens*” o “*trough-the-lens*” (TLD-SE) que permite alcanzar una resolución de hasta 1 nm a 15 kV y $1,6\text{ nm}$ a 1 kV . [19] De esta imagen SEM se puede ver la forma de la superficie. Estas superficies no son perfectamente lisas, porque cuando se toma la imagen en el microscopio en el orden de unos pocos nanómetros, se puede visualizar el grado de rugosidad o imperfecciones del *film*. En la Fig. 2.1 b) se muestra un histograma construido a partir de medir el diámetro aproximado de protuberancias esféricas (o partículas) en la superficie de la muestra. Estas partículas fueron visualizadas con mayor facilidad usando un software comercial Imagen j. La estadística usando este software se realizó identificando 500 partículas aproximadamente, de los cuales el programa mide un diámetro aproximado. De esta distribución en función del diámetro es posible observar un máximo ubicado en 5 nm y que se extiende a los 30 nm . Este resultado indica que este tipo de muestras no son perfectamente lisas y por el contrario traen implícita de fábrica una rugosidad superficial. Más adelante cuando se evalúen las imágenes AFM de estas muestras, es posible cuantificar de mejor manera la rugosidad superficial que presentan estas muestras.

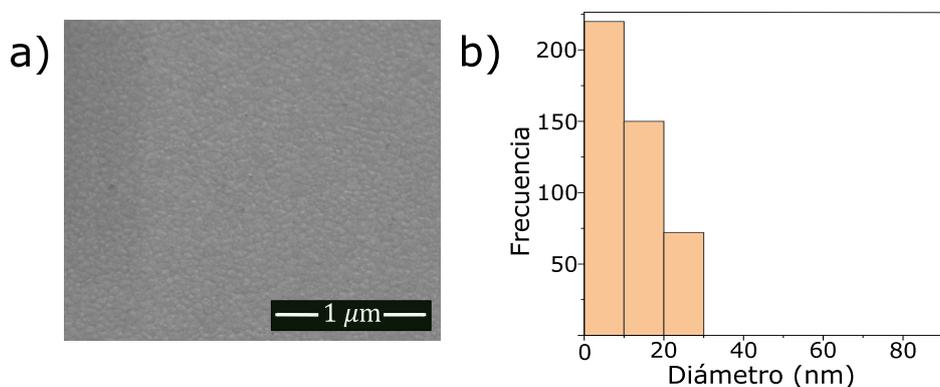


Figura 2.1: a) Imagen SEM de alta resolución que corresponde a un *film* de Au b) histograma de tamaño de 500 partículas elegidas al azar en un área de $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$.

Imágenes AFM

La microscopía de fuerza atómica escanea una pequeña punta (sonda) a través de la superficie de la muestra para obtener información. [38] La información recopilada de la interacción de la sonda con la superficie puede ser tan simple como la topografía física o tan diversa como las mediciones de las propiedades físicas, magnéticas o químicas del material. Estos datos se recopilan a medida que la sonda se escanea a lo largo de la muestra para formar un mapa de la propiedad medida en relación con las posición XY. La imagen microscópica de AFM muestra la variación en la propiedad medida por ejemplo, altura o dominios magnéticos, sobre el área de la imagen. [37]

En la Fig. 2.2 se muestra una secuencia de imágenes AFM con distinto acercamiento a la superficie, estas imágenes fueron obtenidas con un equipo Veeco Dimension 3100, electrónica Nanoscope IV, puntas de coercitividad media (MESP) de Bruker (radio de 35 nm , frecuencia de resonancia de 75 kHz y constante de amortiguamiento de $2,8\text{ N/m}$). El procesamiento y análisis de las imágenes se llevó a cabo en los programas WSxM 5.0 [19, 39] y Gwyddion 2.49. [19, 40] En a), puede verse una imagen aparentemente lisa. Esta misma zona escaneada con un acercamiento a la superficie da cuenta de la rugosidad en la superficie metálica (ver imagen (b) y (c)).

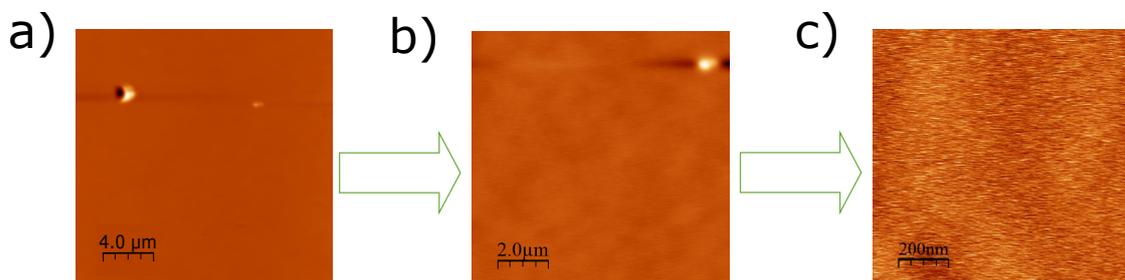


Figura 2.2: Imágenes AFM de distinta magnificación. a) Para un área de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$, en b) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, en c) $200 \times 200 \text{ nm}^2$.

La Fig. 2.3 muestra un histograma de la distribución de altura para la imagen AFM mostrada en la Fig. 2.2 (a). De esta distribución de altura, puede verse que el máximo de la distribución está centrado en $0,4\text{ nm}$ y se extiende desde $0,1\text{ nm}$ hasta $0,7\text{ nm}$. Este resultado, es bastante consistente si se considera que el espesor del *film* metálico de la muestra es de unos 50 nm y que esta distribución de altura corresponde a la rugosidad o protuberancias sobre la superficie de la muestra.

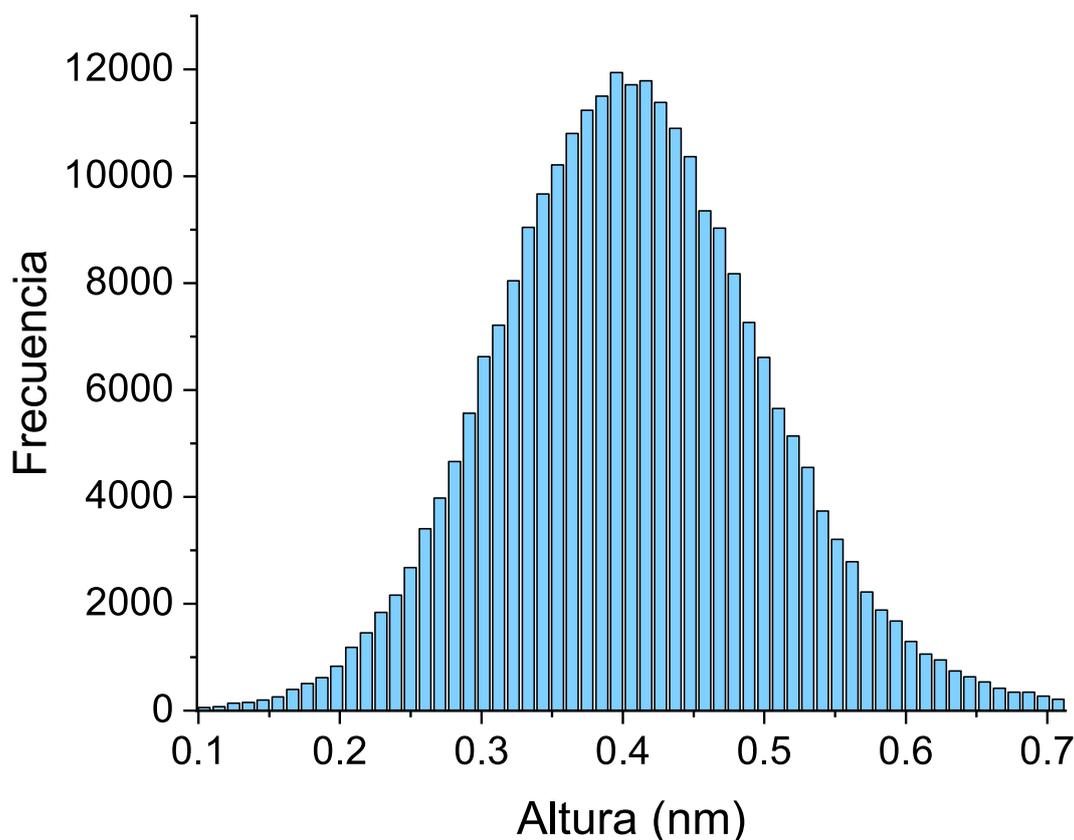


Figura 2.3: Histograma de la distribución de altura para una imagen AFM. El histograma se obtuvo del tratamiento de la imagen AFM (Fig. 2.2 (a)).

2.2. Resonancia de plasmones superficiales propagantes y dependencia de la polarización

Para estudiar la propagación de ondas electromagnéticas con polarización TE y TM al propagarse en una interfaz metal-dieléctrico, la ecuación de onda debe ser satisfecha por los campos que se propagan en el sistema. Para esto se supone que la onda electromagnética se propaga en una sola dirección y además la onda se propaga en la interfaz de los dos medios, así que se puede definir que la función dieléctrica solo varía al cambiar de medio, es decir, que $\varepsilon = \varepsilon(z)$ tal como se observa en la Fig. 2.4. [2] La onda se propaga en el espacio que existe entre los dos medios (ε_1 y ε_2), este campo electromagnético será modelado como una onda que está polarizada en z y se propaga en x , bajo estas condiciones la solución que se propone para el campo es de la forma $E(x, y, z) = E(z)e^{ikx}$. Donde k es la llamada constante de propagación de la onda y corresponde al vector de onda que se dirige en la dirección de propagación. [2]

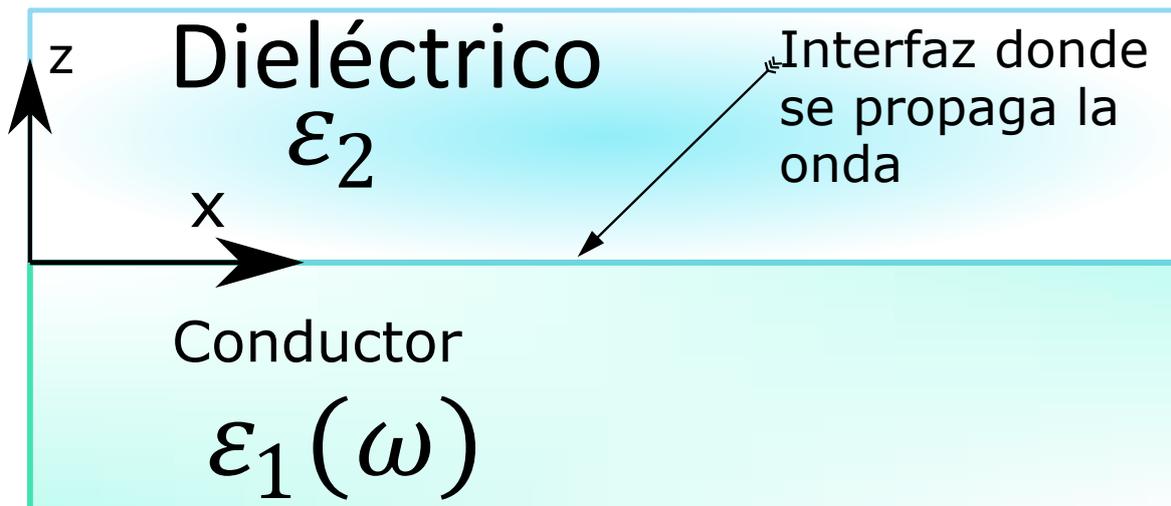


Figura 2.4: Sistema por el cual se propagan las ondas electromagnéticas con polarización TE y TM. [2]

En la Fig. 2.5, se muestra la resonancia de plasmones superficiales propagantes en función del ángulo de incidencia y longitud de onda de la radiación incidente, para un *film* metálico de Au y Ag de 50 nm de espesor. En a) y c), se muestran los resultados para la polarización TM, en b) y d), para la polarización TE. En ambos mapas la escala de colores corresponde a lo siguiente: el color rojo a alta reflectividad y el color azul a baja reflectividad. Para la simulación se usó un prisma BK7, la función dieléctrica que se utilizó para el *film* de Ag corresponde a la Ec. 1.16 y para el *film* de Au, la Ec. 1.17, como tercer medio se usó aire. Con este resultado es posible demostrar la dependencia de la resonancia de plasmones superficiales propagantes con las polarizaciones (TM y TE) de la radiación incidente. En las Figs. a) y c), se muestra que cuando se hace incidir sobre la superficie de un *film* metálico un haz de luz con polarización TM, se tiene una componente del campo eléctrico paralela a la superficie metálica, la cual permite la excitación del plasmón superficial propagante (la flecha mostrada en la figura indica la presencia de dicho plasmón). Se puede notar también en este resultado, que el plasmón se extiende en un amplio rango de longitudes de onda (desde visible hasta el infrarrojo cercano) y se ubica en un ángulo de incidencia casi constante $\sim 42^\circ$ en a) y $\sim 41,79^\circ$ en c) (ángulo de resonancia). Las Figs. b) y d), muestran el resultado para la polarización TE. En este caso la luz incidente con esta polarización no posee una componente del campo eléctrico que se propague a lo largo de la superficie del *film* metálico. Por lo tanto, no es posible producir la excitación de los plasmones de superficie propagantes (estos plasmones son de naturaleza longitudinal).

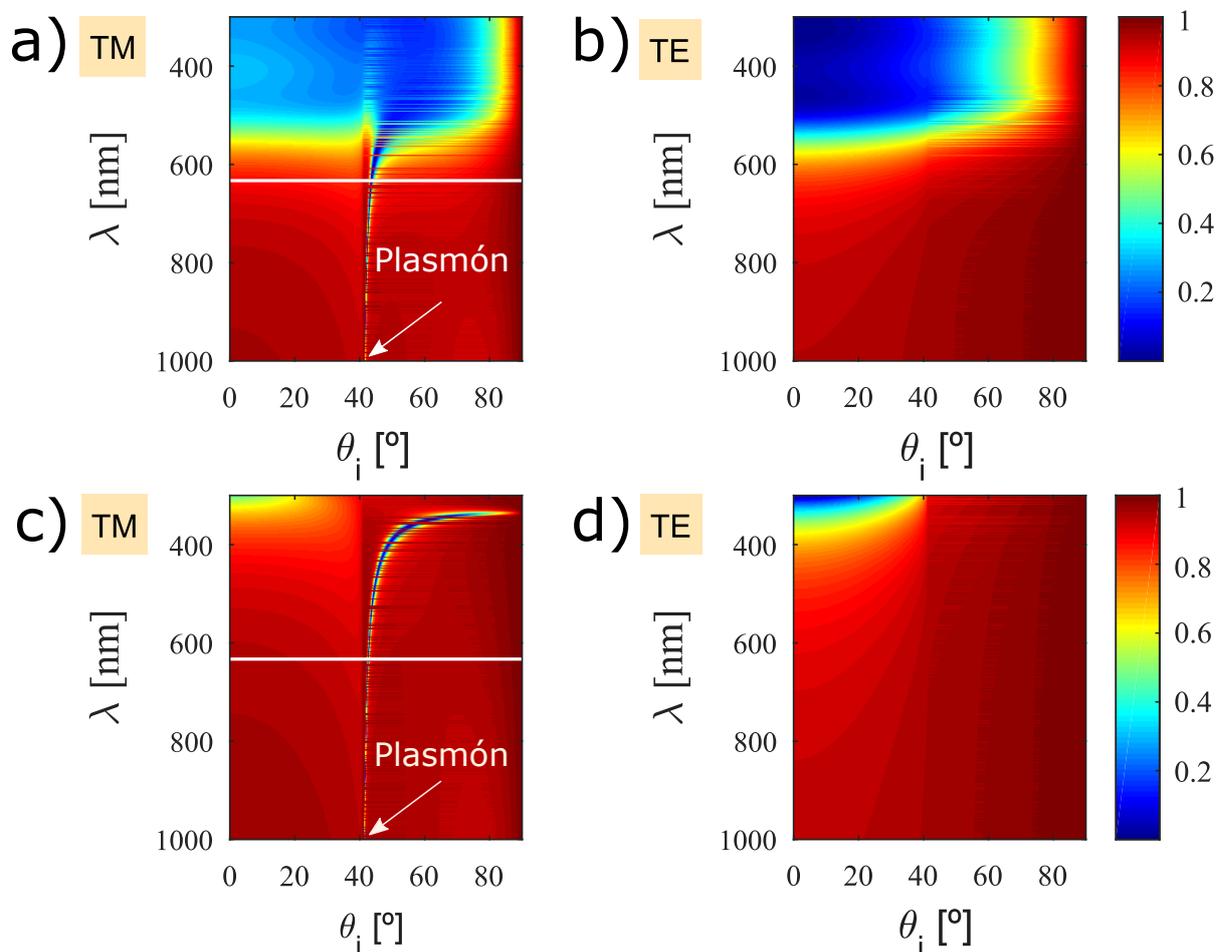


Figura 2.5: Resonancia de plasmones superficiales propagantes en función del ángulo de incidencia ($\theta_i = 0 - 80^\circ$) y longitud de onda de la radiación incidente ($\lambda = 400 - 1000nm$). En los mapas la escala de colores corresponde a lo siguiente: en color rojo a alta reflectividad (baja absorción) y color azul a baja reflectividad (alta absorción). Para la simulación se usó un prisma BK7 ($n=1.515$), la función dieléctrica está dada por las Ecs. 1.16 y 1.17 y como tercer medio se usó aire ($n=1$). En las Figs. a) y c), se muestran los resultados para la polarización TM y en las Figs. b) y d), para la polarización TE.

En la Fig. 2.6, la curva roja continua corresponde a un perfil tomado de la simulación que se realizó en la Fig. 2.5 para un *film* de Au, los cuadros azules representan los datos experimentales tomados para la misma longitud de onda. El valor de la función dieléctrica del metal para la longitud de onda de 633 nm es $\varepsilon = -11,42 + 1,186i$. De la simulación se puede observar la formación de un plasmón de superficie que evidencia un máximo en reflectividad y una absorción mínima. En la cual se pudo verificar una buena coincidencia entre el modelo teórico y los datos experimentales, la pequeña discrepancia puede ser debido a ajustes ópticos y de fijar correctamente el valor de la función dieléctrica. De estos resultados obtenidos también se pudo evidenciar que el pico de resonancia de plasmones superficiales propagantes para el modelo teórico y

para el experimento ocurre para un ángulo de $44,2^\circ$.

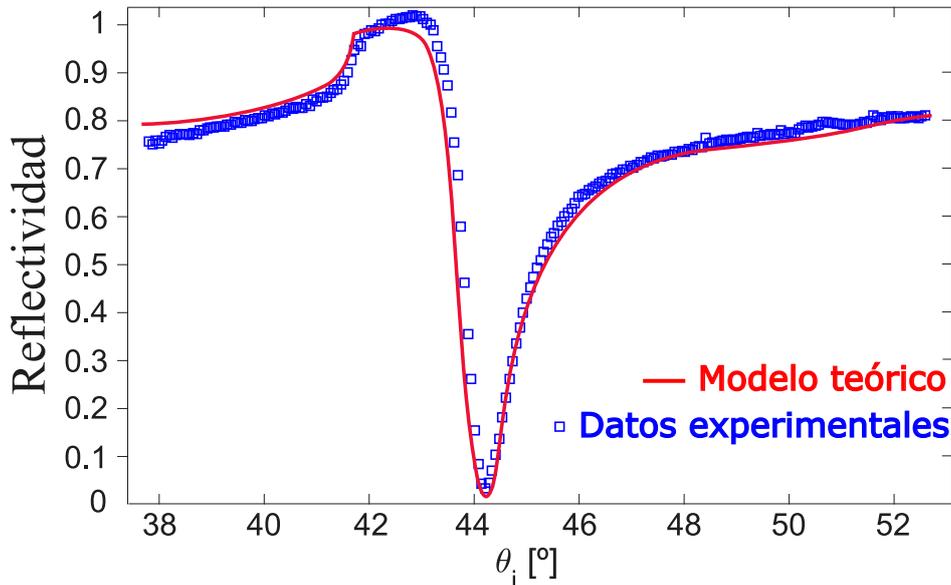


Figura 2.6: Resultados de reflectividad vs ángulo de incidencia. La curva roja continua corresponde al modelo teórico propuesto en la Ec. 1.17, los datos experimentales se representan por cuadros azules, para un *film* de Au de 50 nm , excitado con iluminación $\lambda = 633 \text{ nm}$, para un prisma BK7 ($n=1.515$), valor de la función dieléctrica a esa longitud de onda $\varepsilon = -11,42 + 1,186i$. Los datos experimentales fueron tomados en el Laboratorio de Fotónica y Optoelectrónica en el Departamento de Física del Centro Atómico Bariloche.

En la Fig. 2.7 se muestra la simulación de reflectividad para el Au (curva color rojo discontinua), para la Ag (curva continua color azul) en función del ángulo de incidencia en la configuración de Kretschmann, utilizando un *film* de 50 nm tanto para el Au como para la Ag, como medio dieléctrico se utilizó aire y un prisma BK7 con $n=1.515$, para el *film* de Au, $\lambda = 633 \text{ nm}$, función dieléctrica $\varepsilon = -11,42 + 1,186i$. Para el *film* de Ag, $\lambda = 633 \text{ nm}$ y función dieléctrica $\varepsilon = -16,13 + 0,7494i$. Como se puede evidenciar, ambas curvas alcanzan la reflectividad de 0, donde el haz de luz incidente se acopla con el plasmón de superficie propagante, es decir se nota que la reflectividad cae rápidamente formando un mínimo que evidencia la excitación del plasmón de superficie propagante, en donde el ángulo de excitación del plasmón de superficie para el Au es de $\sim 43,59^\circ$ mientras que para la Ag es de $\sim 42,74^\circ$. De la simulación se pudo evidenciar que el ancho del plasmón de superficie propagante depende de la parte real de la función dieléctrica, cuando aumenta la parte real de la función dieléctrica se incrementa el ancho del plasmón, es así que el plasmón de superficie de la Ag es más angosto que el plasmón de superficie del Au debido a que la parte real de la función dieléctrica del Au es mayor que la parte real de la función dieléctrica de la Ag.

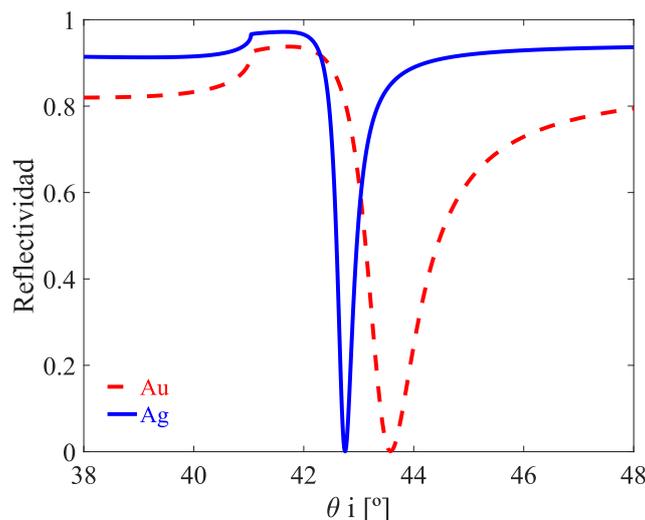


Figura 2.7: Curva de reflectividad vs ángulo de incidencia en la configuración de Kretschmann, desde un prisma BK7 con $n=1.515$, para un *film* de Au de 50 nm (curva roja discontinua), $\lambda = 633\text{nm}$ y función dieléctrica $\varepsilon = -11,42 + 1,186i$ y para un *film* de Ag de 50 nm (curva continua), $\lambda = 633\text{ nm}$ y función dieléctrica $\varepsilon = -16,13 + 0,7494i$; como tercer medio se utilizó aire ($n=1$) para ambos metales.

2.3. Resonancia de plasmones superficiales propagantes y dependencia del espesor del *film* metálico

En la Fig. 2.8 se muestran diferentes curvas de reflectividad vs el ángulo de incidencia a) para un *film* de Au y b) para un *film* de Ag. Se utilizaron espesores de *film* metálico de 45, 50, 55 y 60 nm para ambos metales, un prisma BK7, la función dieléctrica que se usó para el *film* de Au corresponde a $\varepsilon = -11,42 + 1,186i$ para una longitud de onda de $\lambda = 633\text{nm}$. Para el *film* de Ag la función dieléctrica utilizada corresponde a $\varepsilon = -16,13 + 0,7494i$ para $\lambda = 633\text{nm}$. Se puede observar en las curvas de reflectividad tanto para el Au como para la Ag que se produce un cambio mínimo en la resonancia. El ángulo de resonancia depende del espesor del *film* metálico. Para el *film* de Au de 45 nm de espesor el ángulo de resonancia es de 43,65°, para 50 nm es de 43,58°, para 55 nm es de 43,55° y para 60 nm es de 43,5°. Para el *film* de Ag de 45 nm de espesor el ángulo de resonancia es de 42,79°, para 50 nm es de 42,75°, para 55 nm es de 42,73° y para 60 nm es de 42,71°. Hay un pequeño corrimiento en las curvas de reflectividad debido al espesor de *film* metálico, para el *film* de Au ese corrimiento es: de 45-50 nm \rightarrow 0,015, de 50-55 nm \rightarrow 0,038 y de 55-60 nm \rightarrow 0,08. Para el *film* de Ag el corrimiento es: de 45-50 nm \rightarrow 0,045, de 50-55 nm \rightarrow 0,029 y de 55-60 nm \rightarrow 0,096. El máximo acoplamiento en el sistema entre la luz y el plasmón ocurre cuando el espesor es de 50 nm (curva continua de color verde para el Au y curva continua de color rojo para la Ag), esta curva indica que el máximo acoplamiento ocurre para

este espesor porque para la curva continua la reflectividad llega a 0, la reflectividad disminuye en grado mínimo cuando varía el espesor (puede notarse que el mínimo en la reflectividad es diferente de 0 para los otros espesores).

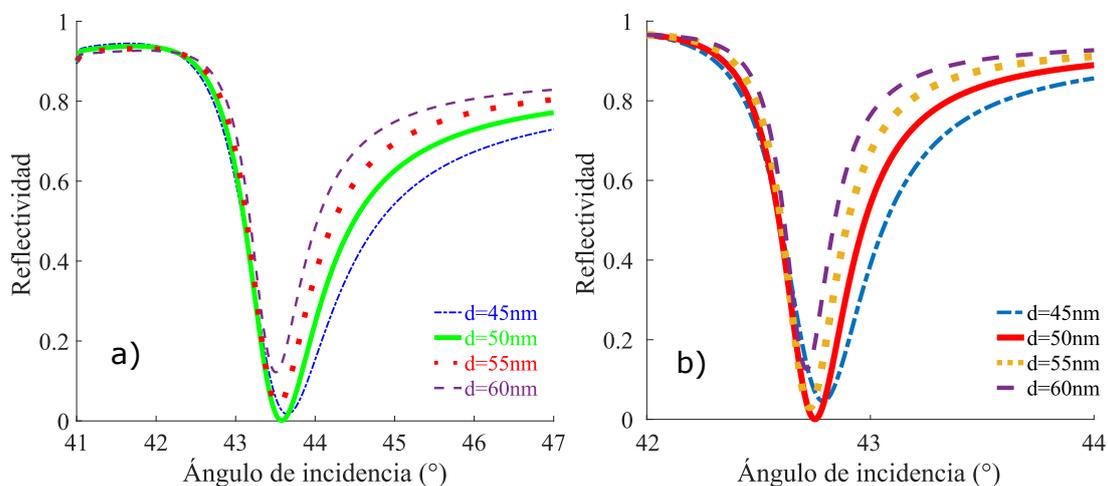


Figura 2.8: Curva de reflectividad para distintos espesores del *film* metálico de: a) para el Au y b) para la Ag. Como medio 3 se usó aire, se utilizaron espesores de *film* metálico de 45, 50, 55 y 60 *nm* para ambos metales, un prisma BK7, la función dieléctrica que se usó para el *film* de Au corresponde a $\varepsilon = -11,42 + 1,186i$ para una longitud de onda de $\lambda = 633nm$. Para el *film* de Ag la función dieléctrica utilizada corresponde a $\varepsilon = -16,13 + 0,7494i$ para $\lambda = 633nm$.

2.4. Resonancia de plasmones superficiales propagantes y su dependencia con el tercer medio

En la Fig. 2.9 se muestra la simulación de la reflectividad vs el ángulo de incidencia variando el índice de refracción del medio 3, curva continua de color amarillo para un plasmón de superficie propagante para el cual el medio dieléctrico es aire y curva discontinua de color azul para un plasmón de superficie propagante en el cual el medio dieléctrico es agua. Como se puede observar en la curva continua el ángulo de resonancia del plasmón de superficie para el *film* de Au es de $43,8^\circ$ cuyo medio dieléctrico es el aire, en tanto que el ángulo de resonancia es de $71,82^\circ$ para el plasmón de superficie propagante del *film* de Au cuyo medio dieléctrico es el agua.

De los resultados de esta simulación se puede evidenciar que la resonancia de plasmones de superficie propagantes es susceptible a los cambios de los índices de refracción del medio 3. Este comportamiento se puede utilizar para el funcionamiento de un sensor de moléculas que se estudiará en el próximo capítulo.

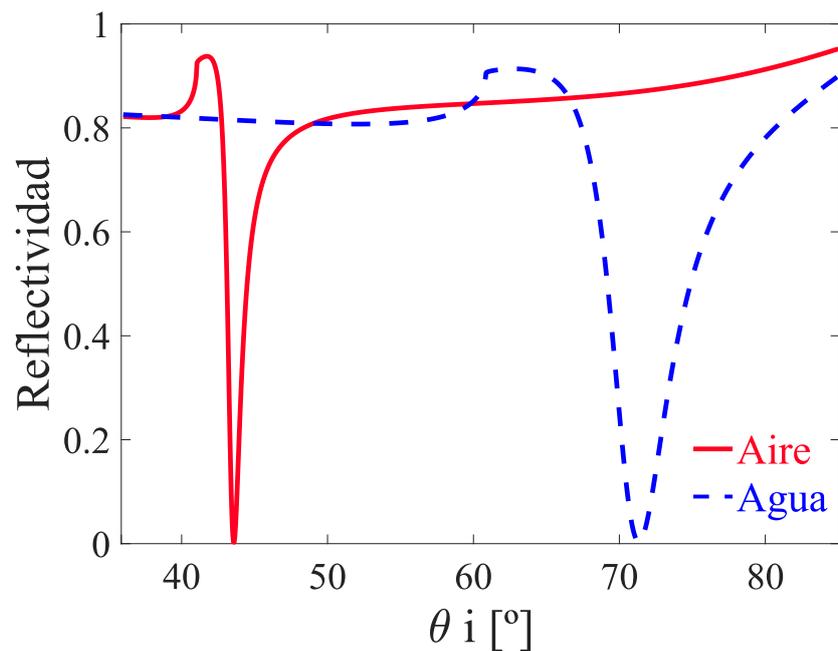


Figura 2.9: Resultados de la simulación de la reflectividad vs ángulo de incidencia. En estos resultados se cambió el índice de refracción del tercer medio (aire curva continua y agua curva discontinua). Para esta simulación se usaron los mismos parámetros mencionados alrededor de la Fig. 2.6.

Capítulo 3

Sensado de moléculas a partir de resonancia de plasmones superficiales propagantes usando la configuración de Kretschmann

En el capítulo 3, se presentan los aspectos básicos del funcionamiento de un sensor SPR basados en la configuración óptica de Kretschmann. Los sensores ópticos basados en SPR se caracterizan por presentar varias ventajas, entre ellas: i) es posible hacer monitoreo en tiempo real, ii) se usa poca muestra para los experimentos, iii) proporcionan resultados precisos y iv) la configuración óptica es de bajo costo.

De otra parte los sensores SPR se destacan por su excelente rendimiento cuantitativo y cualitativo en aplicaciones en tiempo real, incluido el descubrimiento de fármacos, la monitorización del medio ambiente, la seguridad alimentaria, el diagnóstico médico, el diagnóstico clínico, los estudios biológicos y las interacciones de biomoléculas. [41] El principio de funcionamiento de los sensores SPR, se basa, en la dependencia que el vector de propagación del plasmón posee respecto al índice de refracción del medio dieléctrico que forma la interfaz por la que se propaga el plasmón de superficie propagante, y en la posibilidad que brinda el receptor biológico de generar un cambio local de índice de refracción en las proximidades de dicha interfaz como consecuencia de la reacción de reconocimiento molecular. [41] La organización de este capítulo se presenta de la siguiente manera: en la sección (3.1) se describe el funcionamiento de un biosensor óptico por configuración de Kretschmann, esta descripción fue tomada de la Ref. [3] En la sección (3.2) se muestran los resultados de un sensor óptico por configuración de Kretschmann: estudio en función del índice de refracción que interactúa con el metal.

3.1. Funcionamiento de un biosensor óptico por configuración de Kretschmann

Los biosensores SPR convencionales emplean la configuración de Kretschmann para acoplarse de manera resonante con el plasmón superficial propagante. Se puede lograr una mejor sensibilidad para la detección del cambio del índice de refracción. Aunque el sistema óptico por estas configuraciones es voluminoso, se pueden fabricar sensores prácticos debido a su estructura simple y la respuesta de detección se puede obtener mediante cálculos teóricos de reflexión y transmisión electromagnética en el *film* metálico plano. [42, 43] Debido a su alta sensibilidad y confiabilidad, los sensores basados en SPR se utilizan comúnmente en aplicaciones de biodetección. [4, 42, 44]

El método SPR se basa en variaciones en el índice de refracción del tercer medio, quien tiene contacto directo con el plasmón superficial propagante y que se lleva a cabo en la interfaz metal muestra del sensor presentándose los siguientes fenómenos ópticos: i) se producen variaciones en las condiciones de SPR, ii) se producen variaciones en el vector de propagación en el plasmón de superficie propagante. iii) alta sensibilidad del campo eléctrico de los plasmones superficiales propagantes. iv) incremento en la constante de propagación a lo largo de la superficie metálica, v) corrimiento angular de las señales producidas (curvas de reflectividad) y vi) se pueden recolectar datos sobre la presencia, cantidad o pureza de un analito. La variación del índice de refracción que se produce en la superficie del *film* metálico se debe a la interacción biomolecular entre analitos y ligandos. Generalmente la variación del índice de refracción se puede medir determinando el ángulo SPR del sistema óptico multicapa que contiene el analito en la interfaz. La alta sensibilidad de esta técnica usando la configuración de Kretschmann se debe a la oscilación colectiva de los electrones libres presentes en la superficie del *film* metálico al ser perturbados por un haz de luz con polarización TM. La Fig. 3.1 muestra cómo mediante la configuración de Kretschmann se pueden detectar analitos en solución, en a) las moléculas de los analitos que entran en contacto con los ligandos puestos en el biosensor de afinidad, se unen al elemento de reconocimiento produciendo un incremento del índice de refracción local en la superficie, en b) cuando cambia el índice de refracción cambia el ángulo en el que se produce la reflectividad mínima, donde la curva continua de color azul representa la gráfica original de la intensidad de la luz reflejada vs el ángulo de incidencia y la curva de color rojo discontinua indica el corrimiento angular que se produce después del cambio en el índice de refracción. Este corrimiento en la resonancia plasmónica es el que permite la implementación de biosensores. En c) se muestra la variación del ángulo de la mínima intensidad reflejada (ángulo de resonancia) en función del tiempo, llamada sensograma. Si este cambio se debe a una interacción biomolecular, la cinética de la interacción se puede estudiar

en tiempo real. Cuando no hay presencia de analito al lado del *film* metálico no se produce ningún cambio en el sensor y se mide una línea de base con la inclinación en el ángulo SPR, después de la inyección continua de la solución de muestra (analitos), las biomoléculas se adsorben en la superficie del *film* metálico y se asocian, lo que provoca un cambio en el índice de refracción y un cambio en el ángulo de SPR de la posición o punto negro, hacia la posición o punto verde. El siguiente paso, es llamado inyección de tapón (etapa de disociación) donde vuelven a separarse ligandos y analitos. Después, de la eliminación de especies unidas de la superficie durante la inyección de solución de regeneración (pasos de regeneración) sigue de nuevo un ciclo de análisis, así que el sistema de los biosensores se regenera nuevamente para comenzar el proceso. [11] El proceso de asociación-disociación se puede seguir en tiempo real y la cantidad de sustancias adsorbidas puede ser determinado.

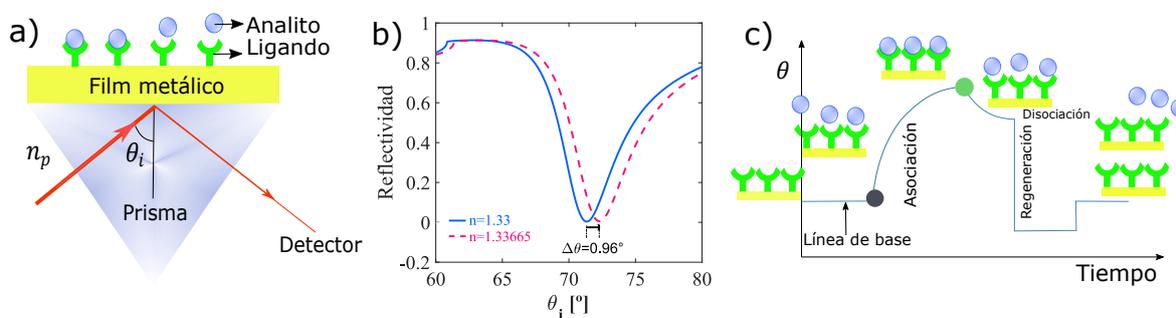


Figura 3.1: a) Representación esquemática de un biosensor SPR utilizando la configuración de Kretschmann, b) respuesta del sensor SPR al cambio de índice de refracción midiendo la intensidad de luz reflejada en función del ángulo de incidencia y c) sensograma de respuesta SPR en función del tiempo.

3.2. Sensor óptico por configuración de Kretschmann: estudio en función del índice de refracción

En esta sección se presenta un estudio realizado para verificar la respuesta plasmónica de la configuración de Kretschmann ante pequeños cambios en el índice de refracción del tercer medio, que tiene contacto directo con el plasmón de superficie propagante. La molécula a detectar puede estar en agua o puede estar en aire. Uno de los trabajos mas relevantes en la literatura es el presentado por Nylander et al publicado en 1982, quien investigó la posibilidad de emplear SPR como técnica de transducción para detección de gases. Estos sensores de gases o biosensores olfativos son dispositivos de un solo sensor capaces de detectar gases que constan de un receptor acoplado a un transductor y un sistema de procesamiento de datos. Con este trabajo Nylander demuestra

que la propagación de SPR es útil para aplicaciones de detección de moléculas en gases volátiles y soluciones acuosas, con configuraciones de acoplamiento utilizando un prisma entre ellos la configuración de Kretschmann, que son muy eficientes para tales aplicaciones. [45, 46]

Es así como en esta sección se hizo un estudio de los cambios de la resonancia plasmónica en función del índice de refracción del tercer medio, (este índice de refracción se varía por la presencia del analito). El estudio se realizó considerando que el analito puede estar en un medio que puede ser una solución líquida como agua o gaseosa como aire. Parte de estos resultados se sintetizan en la Fig. 3.2 donde se muestran las curvas de reflectividad en función del ángulo de incidencia, donde se varía el índice de refracción del medio dieléctrico. Para esta simulación se utilizó un *film* de Au de 50 nm a) para aire y b) para agua. Los parámetros ópticos empleados para la simulación fueron los mismos usados para la obtención de la Fig. 2.6, sólo se varió el índice de refracción del medio 3 (aire y agua).

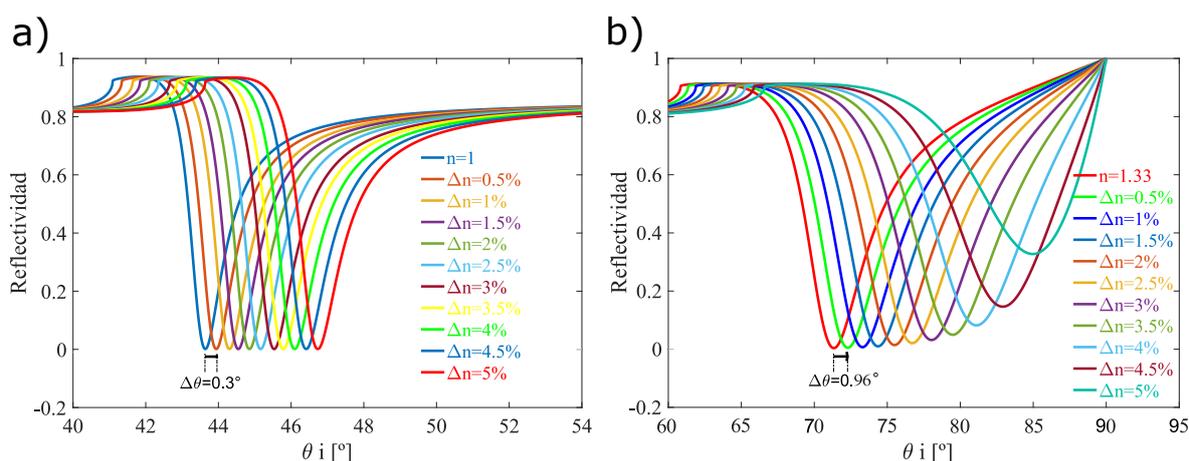


Figura 3.2: Curvas de reflectividad en función del ángulo de incidencia de un *film* de Au, donde se varía el índice de refracción en un 0,5%. En a) con medio dieléctrico aire ($n=1$) se presenta una variación del ángulo de resonancia entre cada curva de reflectividad de $\Delta\theta = 0,3^\circ$ mientras que en b) tomando como medio dieléctrico agua ($n=1,33$), $\Delta\theta = 0,96^\circ$.

Del resultado de la simulación se puede verificar que: en a) al variar el índice de refracción del medio 3 (aire) en 0,5%, se presenta un corrimiento angular en cada una de las curvas de reflectividad de $0,3^\circ$ y en b) al variar el índice de refracción del medio 3 (agua) en 0,5%, el desplazamiento angular en cada una de las curvas de reflectividad se corre hacia ángulos más grandes, porque las propiedades de la sustancia cambian, este cambio se debe principalmente a la variación o aumento en la concentración del analito, es decir en la medida en la que el material sea más denso el sistema pierde sensibilidad, porque cada vez entre mas va subiendo el pico, casi hasta llegar a una constante de reflectividad, el efecto plasmón sería difícilmente detectable, va perdiendo sensibilidad, verificando con estas simulaciones que tanto para el aire como para el agua se observa una buena sensibilidad de la técnica usando la configuración de Kretschman,

el cual si se tiene en cuenta que el medio 3 es gaseoso (aire) esta técnica puede servir como principio de funcionamiento para sensores de gases y si el medio 3 es una solución líquida (agua), este principio de funcionamiento puede servir de base para un biosensor molecular.

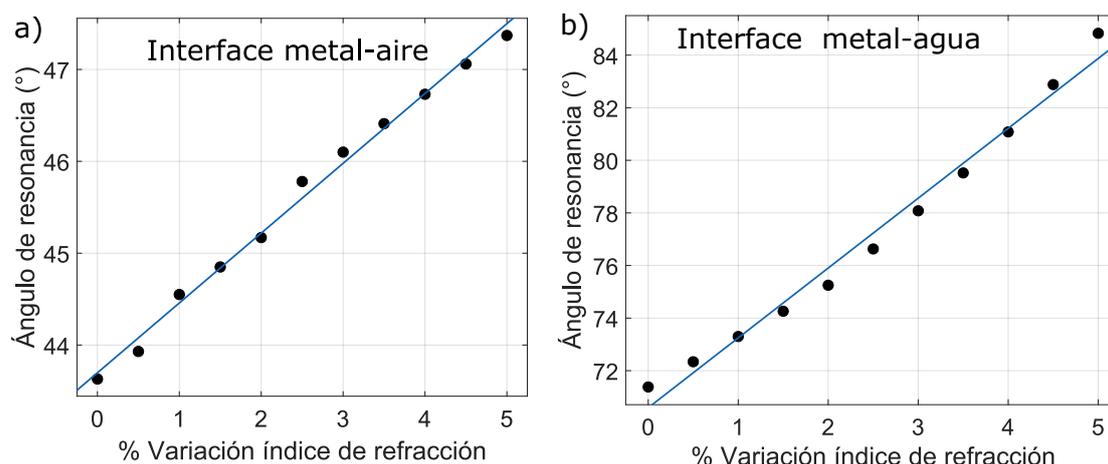


Figura 3.3: Resultado del ángulo de la resonancia plasmónica (θ_r) vs variación del índice de refracción Δn . Panel a), resultados para la interface metal-aire y panel b), para la interface metal-agua.

En la Fig. 3.3 se muestra un resultado del ángulo de resonancia plasmónica vs la variación del índice de refracción, para una interface metal-aire Fig. a) y para una interface metal-agua Fig. b). Cada punto en el gráfico corresponde al ángulo de resonancia tomado del resultado de la Fig.3.2 para cada Δn correspondiente. En ambos resultados (interface metal-aire y metal-agua) se puede observar que a medida que aumenta la variación del índice de refracción aumenta el ángulo de la resonancia plasmónica; este aumento tiene un comportamiento lineal. El ajuste lineal a estos puntos está dado mediante las siguientes expresiones: $\theta_r = 0,7602\Delta n + 43,7$ (interface metal-aire) y $\theta_r = 2,656\Delta n + 70,59$ (interface metal-agua).

Capítulo 4

Conclusiones

Mediante la realización del trabajo de investigación sobre resonancia de plasmones superficiales propagantes en sistemas de *film* metálicos de Au y Ag se pudieron evidenciar los siguientes aspectos:

En la primera parte del trabajo se analizaron aspectos teóricos sobre los plasmones superficiales propagantes como son las propiedades ópticas de los metales y los mecanismos ópticos para la medida de la respuesta plasmónica en los sistemas de *film* metálicos de Au y Ag.

Se estudiaron los tipos de configuraciones que permiten la resonancia de plasmones superficiales propagantes como son: la configuración óptica de Kretschmann y Otto, pero debido a que la configuración de Otto es difícil de realizar en la práctica porque el metal debe estar aproximadamente a 200 nm de la superficie del prisma, se empleó la configuración de Kretschmann por su estructura simple, fácil manejo y una buena respuesta de detección.

Se estudiaron los tipos de polarización: polarización TM y TE, porque para que exista acoplamiento de la luz con el plasmón de superficie propagante ésta debe estar polarizada, con longitud de onda de 633 nm produciendo de manera satisfactoria la excitación con los plasmones de superficie propagantes.

Para hallar la medida de la reflectividad se utilizaron las ecuaciones de Fresnel en sistemas multicapas las cuales permiten la simulación de los parámetros que inciden en la resonancia de los plasmones superficiales propagantes.

Se abordó la solución clásica para el movimiento del electrón en un material, de donde se obtiene la función dieléctrica la cual permite inferir el comportamiento óptico

del metal.

Se analizaron los modelos analíticos para la función dieléctrica del Au y la Ag propuesto por el Dr. Pablo Etchegoin Ref. [15] quien realizó una parametrización de estas funciones las cuales fueron utilizadas para las simulaciones del presente trabajo de investigación.

En la representación gráfica de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica se parametrizó la expresión del modelo de Drude, en esta representación gráfica se puede deducir que: para la curva de la parte imaginaria de la función dieléctrica se forma un pico que indica máxima absorción en la frecuencia de resonancia cuyo ancho medio es proporcional al amortiguamiento, la curva de la parte real permite distinguir la región de resonancia, la cual se da entre la zona pico-valle.

La parte real de la función dieléctrica indica que los electrones siguen de manera lineal el campo de radiación y contribuye entonces a la polarización eléctrica del material. En la curva de la parte real, el pico-valle representa la banda de frecuencias que el material absorbe fuertemente, entre las que está la frecuencia de resonancia.

De los datos experimentales y el modelo teórico de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica del Au y la Ag, se encontró estrecha concordancia en el comportamiento de la parte real de la función dieléctrica tanto para el Au como para la Ag. Esto no sucedió para la parte imaginaria de la función dieléctrica siendo marcada la diferencia en los casos (Au y Ag).

Al realizar la simulación de las relaciones de dispersión para el plasmón superficial propagante, para la luz en el vacío y para la luz en el vidrio se encontró que los plasmones superficiales propagantes no se acoplan directamente a un campo electromagnético incidiendo desde el vacío, por lo tanto, se utilizó un prisma de acoplamiento por configuración de Kretschmann.

En la segunda parte del trabajo se realizaron las simulaciones en los aspectos que tienen que ver con la resonancia de plasmones superficiales propagantes. Se verificó numéricamente que la resonancia de plasmones superficiales depende de los tipos de polarización, se concluyó de los resultados en los mapas de reflectividad que cuando la luz incide con polarización TM se tiene una componente paralela a la superficie, permitiendo la excitación del plasmón superficial mientras que para la polarización TE no se produce excitación de los plasmones de superficie.

En lo que refiere a la resonancia de plasmones superficiales propagantes y su dependencia del espesor del *film* metálico, se pudo evidenciar que el ángulo de resonancia depende del espesor del *film* metálico. El máximo acoplamiento del sistema entre la luz y el plasmón ocurre cuando el espesor es de 50 *nm* tanto para el Au como para la Ag, se observa que la reflectividad llega a cero, lo que evidencia un máximo acoplamiento entre la luz y los electrones del metal.

En la tercera parte del trabajo se realizó un estudio sobre los aspectos básicos del funcionamiento de un sensor SPR basados en la configuración óptica de Kretschmann y los resultados de un sensor óptico por configuración de Kretschmann en función del índice de refracción.

Se realizó un estudio para verificar la respuesta plasmónica de la configuración de Kretschmann ante pequeños cambios en el índice de refracción del tercer medio, quien tiene contacto directo con el plasmón de superficie propagante, en la cual el índice de refracción varía por la presencia de un analito. El estudio se realizó considerando que el analito puede estar en un medio que puede ser una solución líquida como agua o gaseosa como aire.

Estos resultados se sintetizaron mediante unas curvas de reflectividad en función del ángulo de incidencia, verificando con la simulación que al variar los índices de refracción del medio 3 (aire y agua) se presentó un corrimiento angular en cada una de las curvas de reflectividad, observando una buena sensibilidad de la técnica usando la configuración de Kretschmann. Esta técnica puede servir como principio de funcionamiento para sensores de gases si el medio 3 es gaseoso o para sensores moleculares si el medio 3 es una solución líquida.

Apéndice A

Amplitudes de las ondas reflejadas y transmitidas en la configuración de Kretschmann

En la Fig. A.1 una onda incide oblicuamente sobre un prisma con índice de refracción n_p . En el interior del prisma la onda electromagnética incide en la cara opuesta del prisma en la cual se ha depositado un *film* metálico con función dieléctrica ε_m .

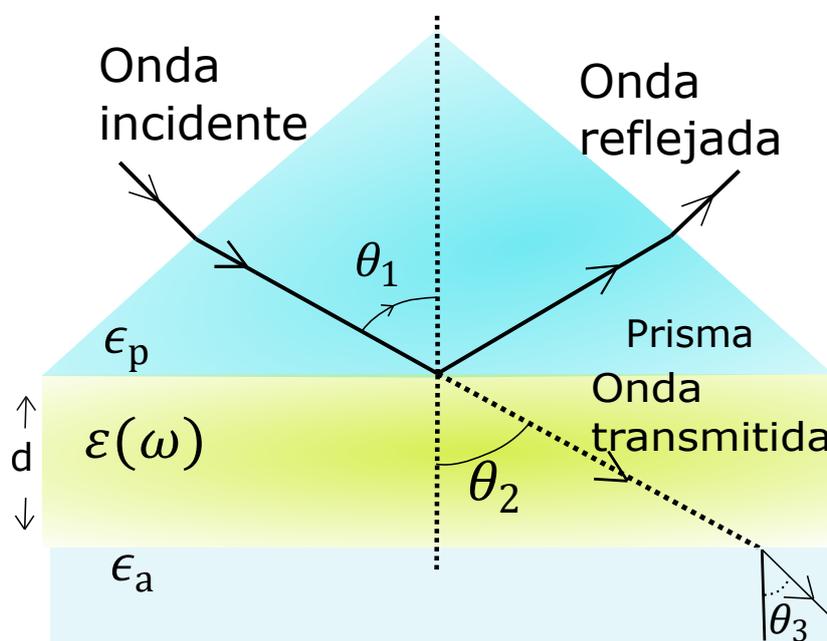


Figura A.1: Excitación de plasmones superficiales propagantes mediante la configuración óptica de Kretschmann. Donde θ_1 es el ángulo de incidencia del láser, θ_2 es el ángulo que forma la onda al pasar al metal, θ_3 es el ángulo que forma la onda al pasar al aire respecto a la normal, ϵ_p es la constante dieléctrica del prisma, $\varepsilon(\omega)$ es la función dieléctrica del metal, ϵ_a es la constante dieléctrica del aire y d es el espesor del *film* metálico.

De acuerdo con la Fig. (A.1), una parte de la onda es reflejada de nuevo en el prisma y la otra es transmitida en el interior del *film* que tiene en su otra frontera un material

dieléctrico (en este caso aire) con índice de refracción n_a . En la Fig. A.2 se representa la configuración óptica de Kretschmann con polarización TM.

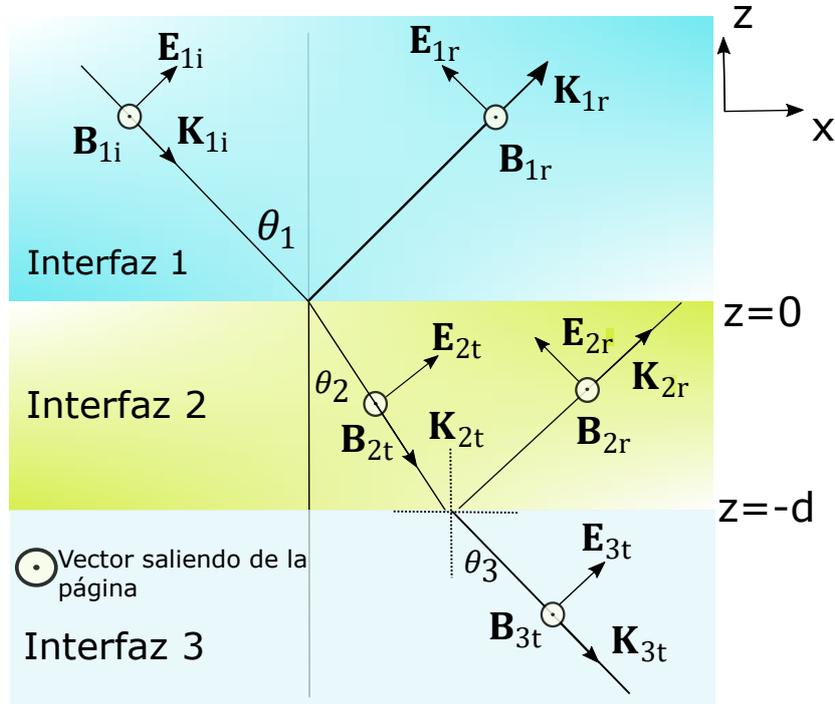


Figura A.2: Configuración óptica de Kretschmann con polarización TM. \vec{E}_{1i} la onda incidente en el prisma, \vec{E}_{1r} la onda reflejada en el prisma, \vec{E}_{2t} es la onda transmitida en el metal, \vec{E}_{2r} la onda reflejada en la interfaz metal-aire, \vec{E}_{3t} onda transmitida en el dieléctrico (aire), \vec{K}_{1i} , \vec{K}_{1r} , \vec{K}_{2t} , \vec{K}_{2r} y \vec{K}_{3t} son los vectores de onda en cada medio, \vec{B}_{1i} , \vec{B}_{1r} , \vec{B}_{2t} , \vec{B}_{2r} y \vec{B}_{3t} corresponden a los campos de inducción magnética en cada uno de los medios.

Para determinar las partes de onda reflejada y transmitida en cada interfaz, se deben aplicar las condiciones de frontera. Aplicando la Ley de Snell se pueden relacionar los ángulos θ_2 y θ_3 con el ángulo de incidencia θ_1 , de la siguiente manera:

$$n_p \sin \theta_1 = \sqrt{\epsilon_m} \sin \theta_2 \quad (\text{A.1})$$

En la interfaz metal-dieléctrico (aire), las mismas consideraciones conducen a:

$$\sqrt{\epsilon_m} \sin \theta_2 = n_d \sin \theta_3 \quad (\text{A.2})$$

El esquema que se muestra en la Fig. A.2 ayuda a definir los vectores de onda en los tres medios, para lograr escribir las funciones de onda de la luz que incide sobre el sistema, la componente que es reflejada, la transmitida al metal y la transmitida al tercer medio. Las ondas electromagnéticas pueden ser escritas en forma general como:

$$\vec{E}_n = E_n e^{i(\vec{K}_n \cdot \vec{r})} e^{i[-\omega t]} \quad (\text{A.3})$$

Donde el subíndice n identifica el medio donde se está propagando la onda, \vec{K} es el

vector de onda correspondiente, ω la frecuencia y t es el tiempo. Con esta especificación se puede describir la onda electromagnética que se propaga a través del prisma, metal y aire. El término $e^{i[-\omega t]}$ se va obviar ya que para todos los términos es el mismo y para mayor facilidad no se escribirán. Las funciones en los tres medios se pueden escribir:

$$\vec{\mathbf{E}}_{1i} = E_{1i} e^{i(\vec{\mathbf{K}}_{1i} \cdot \vec{\mathbf{r}})} \quad (\text{A.4})$$

$$\vec{\mathbf{E}}_{1r} = E_{1r} e^{i(\vec{\mathbf{K}}_{1r} \cdot \vec{\mathbf{r}})} \quad (\text{A.5})$$

$$\vec{\mathbf{E}}_{2t} = E_{2t} e^{i(\vec{\mathbf{K}}_{2t} \cdot \vec{\mathbf{r}})} \quad (\text{A.6})$$

$$\vec{\mathbf{E}}_{2r} = E_{2r} e^{i(\vec{\mathbf{K}}_{2r} \cdot \vec{\mathbf{r}})} \quad (\text{A.7})$$

$$\vec{\mathbf{E}}_{3t} = E_{3t} e^{i(\vec{\mathbf{K}}_{3t} \cdot \vec{\mathbf{r}})} \quad (\text{A.8})$$

Donde $\vec{\mathbf{E}}_{1i}$ es la onda incidente en el prisma, $\vec{\mathbf{E}}_{1r}$ es la onda reflejada en el prisma, $\vec{\mathbf{E}}_{2t}$ es la onda transmitida en el metal, $\vec{\mathbf{E}}_{2r}$ es la onda reflejada en la interfaz metal-aire, $\vec{\mathbf{E}}_{3t}$ es la onda transmitida al dieléctrico (aire). Los vectores con los mismos subíndices son los correspondientes vectores de onda en cada medio, n_p , n_d son los índices de refracción del prisma y del dieléctrico, respectivamente, ε_m es la función dieléctrica del metal. Teniendo en cuenta las relaciones:

$$\cos \theta_2 = \sqrt{1 - \sin^2 \theta_2} = \sqrt{\varepsilon_m - n_p^2 \sin^2 \theta_1} \quad (\text{A.9})$$

$$\cos \theta_3 = \sqrt{1 - \sin^2 \theta_3} = \sqrt{n_d^2 - n_p^2 \sin^2 \theta_1} \quad (\text{A.10})$$

$$\kappa = -i \sqrt{\varepsilon_m - n_p^2 \sin^2 \theta_1} \quad (\text{A.11})$$

sustituyendo las Ecs. A.9, A.10 y A.11 en las Ecs. de la A.4 a las Ecs A.8, se llega a que:

$$\vec{\mathbf{E}}_{1i} = E_{1i} e^{\left[\frac{in_p \omega}{c} \cdot (x \sin \theta_1 - z \cos \theta_1) \right]} \quad (\text{A.12})$$

$$\vec{\mathbf{E}}_{1r} = E_{1r} e^{\left[\frac{in_p \omega}{c} \cdot (x \sin \theta_1 + z \cos \theta_1) \right]} \quad (\text{A.13})$$

$$\vec{\mathbf{E}}_{2t} = E_{2t} e^{\left[\frac{in_p\omega}{c}x \text{sen } \theta_1\right]} e^{[kz]} \quad (\text{A.14})$$

$$\vec{\mathbf{E}}_{2r} = E_{2r} e^{\left[\frac{in_p\omega}{c}x \text{sen } \theta_1\right]} e^{[-kz]} \quad (\text{A.15})$$

$$\vec{\mathbf{E}}_{3t} = E_{3t} e^{\left[\frac{in_p\omega}{c}x \text{sen } \theta_1\right]} e^{[s_1]} \quad (\text{A.16})$$

Donde $s_1 = \left[-\frac{n_d\omega}{c}\sqrt{n_p^2 \text{sen}^2 \theta_1 - n_d^2}\right]$. Al tener las ondas electromagnéticas identificadas en los tres medios se descompone el campo electromagnético en sus componentes perpendiculares y paralelas a la interfaz para luego con ellos aplicar las condiciones de frontera necesarias para solucionar el sistema óptico. En términos de sus componentes cartesianas, las Ecs. A.4 a A.8 se representan en la Fig. A.2:

$$\vec{\mathbf{E}}_{1i} = E_{1i} \cos \theta_1 \hat{x} + E_{1i} \text{sen } \theta_1 \hat{z} \quad (\text{A.17})$$

$$\vec{\mathbf{E}}_{1r} = -E_{1r} \cos \theta_1 \hat{x} + E_{1r} \text{sen } \theta_1 \hat{z} \quad (\text{A.18})$$

$$\vec{\mathbf{E}}_{2t} = E_{2t} \cos \theta_2 \hat{x} + E_{1i} \text{sen } \theta_1 \hat{z} \quad (\text{A.19})$$

$$\vec{\mathbf{E}}_{2r} = -E_{2r} \cos \theta_1 \hat{x} + E_{2r} \text{sen } \theta_1 \hat{z} \quad (\text{A.20})$$

$$\vec{\mathbf{E}}_{3t} = -E_{3t} \cos \theta_3 \hat{x} + E_{3t} \text{sen } \theta_3 \hat{z} \quad (\text{A.21})$$

Ahora se aplican las condiciones de frontera en el sistema para llegar a una solución que brinda información sobre el fenómeno de la excitación de plasmones de superficie. Las condiciones de frontera son utilizadas para calcular los patrones de reflectividad en la interfaz prisma-metal y metal-dieléctrico. Suponiendo que no hay cargas ni corrientes libres (el metal macroscópicamente estará neutro), las condiciones de frontera se pueden escribir como:

$$\epsilon_1 E_1^\perp - \epsilon_2 E_2^\perp = 0 \quad (\text{A.22})$$

$$B_1^\perp - B_2^\perp = 0 \quad (\text{A.23})$$

$$E_1^\parallel - E_2^\parallel = 0 \quad (\text{A.24})$$

$$\frac{1}{\mu_1} B_1^{\parallel} - \frac{1}{\mu_2} B_2^{\parallel} = 0 \quad (\text{A.25})$$

Al trabajar con las Ecs. A.22 y A.24, en $Z = 0$ se tiene:

$$(E_{1i} - E_{1r}) \cos \theta_1 = (E_{2t} - E_{2r}) \cos \theta_2 \quad (\text{A.26})$$

$$n_p(E_{1i} + E_{1r}) \cos \theta_1 = \sqrt{\varepsilon_m}(E_{2t} + E_{2r}) \quad (\text{A.27})$$

En $z = -d$ se cumple que:

$$(E_{2t} - E_{2r}) \cos \theta_2 = E_{3t} \cos \theta_3 \quad (\text{A.28})$$

$$\sqrt{\varepsilon_2}(E_{2t} + E_{2r}) = E_{3t} \quad (\text{A.29})$$

Como las condiciones de frontera están definidas para la onda electromagnética en los tres medios, se pueden calcular las amplitudes de los campos electromagnéticos en el campo óptico. Tomando las Ecs. A.12 a A.16, sustituyendo en el sistema de Ecs. A.26 a A.27 y realizando lo mismo en las Ecs A.28 a A.29, se obtiene un sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas a conocer, que son: $E_{1r}, E_{2t}, E_{2r}, E_{3t}$ que se podrían dejar en términos de E_i que es un término conocido en el sistema.

En términos de los coeficientes de Fresnell, se pueden definir los términos a_1 y a_2 como:

$$\begin{aligned} a_1 = & -n_p \cos^2 \theta_2 + e^{[2kd]} n_p \cos^2 \theta_2 + \sqrt{\varepsilon_m} \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sqrt{\varepsilon_m} e^{[2kd]} \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \\ & + n_p \sqrt{\varepsilon_m} \cos \theta_2 \cos \theta_3 + n_p \sqrt{\varepsilon_m} e^{[2kd]} \cos \theta_2 \cos \theta_3 - \varepsilon_m \cos \theta_1 \cos \theta_3 + \\ & + \varepsilon_m e^{[2kd]} \cos \theta_1 \cos \theta_3. \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

$$\begin{aligned} a_1 = & n_p \cos^2 \theta_2 - e^{[2kd]} n_p \cos^2 \theta_2 + \sqrt{\varepsilon_m} \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sqrt{\varepsilon_m} e^{[2kd]} \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \\ & - n_p \sqrt{\varepsilon_m} \cos \theta_2 \cos \theta_3 - n_p \sqrt{\varepsilon_m} e^{[2kd]} \cos \theta_2 \cos \theta_3 - \varepsilon_m \cos \theta_1 \cos \theta_3 + \\ & + \varepsilon_m e^{[2kd]} \cos \theta_1 \cos \theta_3. \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Las soluciones del sistema de cuatro ecuaciones serán las siguientes:

$$E_{2t} = E_{1i} \frac{2n_p \cos \theta_1 (\cos \theta_2 + \sqrt{\varepsilon_m} \cos \theta_3) e^{[2kd]}}{a_1} \quad (\text{A.32})$$

Donde E_{1i} es el campo electromagnético que incide en el sistema, E_{2t} es el campo electromagnético que se transmite al metal.

$$E_{2r} = E_{1i} \frac{2n_p \cos \theta_1 (\cos \theta_2 + \sqrt{\varepsilon_m} \cos \theta_3)}{a_1} \quad (\text{A.33})$$

E_{2r} se define como el campo electromagnético que se refleja en la interfaz metal-aire.

$$E_{1r} = E_{1i} \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{A.34})$$

E_{1r} es el campo electromagnético reflejado en la interfaz metal y por último, E_{3t} es el campo electromagnético que se transmite al aire:

$$E_{3t} = E_{1i} \frac{4n_1 \sqrt{\varepsilon_2} \cos \theta_1 \cos \theta_2 e^{[kd + \frac{\omega}{c} \sqrt{n_p^2 \sin^2 \theta_1 - 1}]} }{a_1} \quad (\text{A.35})$$

Utilizando los coeficientes de Fresnel [47] para reescribir las ecuaciones anteriormente enunciadas se llega a formas más compactas.

$$t_{12} = \frac{2n_p \cos \theta_1}{\sqrt{\varepsilon_m} \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad (\text{A.36})$$

$$r_{12} = \frac{\sqrt{\varepsilon_m} \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{\sqrt{\varepsilon_m} \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad (\text{A.37})$$

$$r_{23} = \frac{\cos \theta_2 - \sqrt{\varepsilon_m} \cos \theta_3}{\cos \theta_2 + \sqrt{\varepsilon_m} \cos \theta_3} \quad (\text{A.38})$$

Donde t y r son coeficientes de Fresnel de la transmisión y reflectividad respectivamente. Los subíndices 1,2 y 3 identifican al prisma, metal y aire respectivamente. Multiplicando las Ecs. A.32 a A.35 por:

$$\frac{1}{(\sqrt{\varepsilon_m} + n_1 \cos \theta_2)(\sqrt{\varepsilon_m} \cos \theta_3 + \cos \theta_2) e^{[2kd]}} \quad (\text{A.39})$$

e incorporando los coeficientes de Fresnel mencionados anteriormente, las ecuaciones A.32 a A.35 se pueden escribir como:

$$E_{2t} = E_{1i} \frac{t_{12}}{1 + r_{23} r_{12} e^{[-2kd]}} \quad (\text{A.40})$$

$$E_{2r} = E_{1i} \frac{t_{12} r_{23} e^{[-2kd]}}{1 + r_{23} r_{12} e^{[-2kd]}} \quad (\text{A.41})$$

$$E_{1r} = E_{1i} \frac{r_{12} + r_{23} e^{[-2kd]}}{1 + r_{23} r_{12} e^{[-2kd]}} \quad (\text{A.42})$$

$$E_{3t} = E_{1i} \frac{2t_{12}\sqrt{\epsilon_1} \cos \theta_2 e^{[-kd]} e^{[s_2]}}{1 + r_{23}r_{12}e^{[-2kd]}} \quad (\text{A.43})$$

En el que $s_2 = \frac{\omega\sqrt{n^2 \sin^2 \theta_1 - 1}}{c}$, donde κ se define en la Ec. A.11. Estas ecuaciones son las amplitudes de los campos electromagnéticos en la configuración de Kretschmann, pero los coeficientes de reflectividad y transmisión, están en función de los ángulo θ_2 y θ_3 , que son ángulos que no pueden ser medidos directamente, por lo tanto estos términos se dejan en función del ángulo de incidencia con las Ecs. A.9 y A.10. De estos resultados se puede visualizar un mínimo de reflectividad (E_r mínimo) para el caso en el que $\theta_1 > \theta_c$. Dado que esto ocurre en la región de reflexión total, la atenuación inesperada de E_{1r} está asociada a la generación de plasmones superficiales propagantes. [2] Conociendo las amplitudes del campo eléctrico en el sistema se calculan los coeficientes de reflectividad y transmisión:

$$R = \left| \frac{E_{1r}}{E_{1i}} \right|^2 = \left| \frac{r_{12} + r_{23}e^{[-2kd]}}{1 + r_{12}r_{23}e^{[-2kd]}} \right|^2 \quad (\text{A.44})$$

$$T = \frac{\epsilon_m v_1}{n_p^2 v_2} \left| \frac{E_{3t}}{E_{1i}} \right|^2 \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_3}. \quad (\text{A.45})$$

Apéndice B

Ecuaciones de Maxwell y propagación de la onda electromagnética en medios materiales

La interacción de metales con campos electromagnéticos puede ser comprendida en el marco clásico basado en las ecuaciones de Maxwell. A continuación se presentan estas ecuaciones que gobiernan la respuesta de los campos electromagnéticos en un régimen macroscópico:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{ext} \quad (\text{B.1})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{B.2})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{B.3})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{ext} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (\text{B.4})$$

Estas ecuaciones vinculan los cuatro campos macroscópicos: \mathbf{D} (el desplazamiento dieléctrico), \mathbf{E} (el campo eléctrico), \mathbf{H} (el campo magnético) y \mathbf{B} (la inducción magnética o densidad de flujo magnético) con la carga externa y las densidades de corriente ρ_{ext} y \mathbf{J}_{ext} . Donde la carga total es $\rho_{tot} = \rho_{ext} + \rho$ y la densidad total es $\mathbf{J}_{tot} = \mathbf{J}_{ext} + \mathbf{J}$, el conjunto externo ($\rho_{ext}, \mathbf{J}_{ext}$) impulsa el sistema, mientras que el conjunto interno (ρ, \mathbf{J}) responde a estímulos externos. Las ecuaciones de Maxwell son utilizadas en los promedios de campos espaciales locales, sobre campos microscópicos asociados con car-

gas discretas. Por lo tanto, la naturaleza microscópica de la materia no está incluida en los campos macroscópicos. Las densidades de carga y corriente se consideran como funciones continuas del espacio. [48]

Los cuatro campos macroscópicos están vinculados a través de la polarización \mathbf{P} y la magnetización \mathbf{M} por:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (\text{B.5})$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} \quad (\text{B.6})$$

ϵ_0 y μ_0 son la permitividad eléctrica y magnética en el vacío. Para materiales no magnéticos no se considera la representación de la respuesta magnética \mathbf{M} , y solo se consideran los efectos de polarización eléctrica. \mathbf{P} describe el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen que induce en un material, causada por el alineamiento de dipolos microscópicos con el campo eléctrico. Para un medio isotrópico y no magnético, las relaciones constitutivas son:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}, \quad (\text{B.7})$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0 \mu} \mathbf{B} \quad (\text{B.8})$$

donde ϵ es la constante dieléctrica y μ es la permitividad relativa del medio, para un medio no magnético $\mu = 1$. La relación lineal entre \mathbf{P} y \mathbf{E} es:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}. \quad (\text{B.9})$$

Utilizando las Ecs. B.5, B.7 y B.9, se obtiene $\epsilon = 1 + \chi$, donde χ es la susceptibilidad dieléctrica. Otra relación lineal constitutiva de importancia es la densidad de corriente interna \mathbf{J} y el campo eléctrico \mathbf{E} , definida por la conductividad σ :

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}. \quad (\text{B.10})$$

Donde las Ecs. B.7 y B.10 son adecuadas para un medio lineal que no exhibe dispersión parcial o temporal. La respuesta óptica en los metales, depende de la frecuencia o también del vector de onda, por lo tanto se toma en cuenta la no localidad en el tiempo y el espacio y descomponiendo el campo \mathbf{E} en componentes de ondas planas individuales del vector de onda \mathbf{K} y la frecuencia angular ω , donde se tiene que la relación que existe entre ϵ y σ con los fenómenos electromagnéticos es:

$$\varepsilon(\mathbf{K}, \omega) = 1 + \frac{i\sigma(\mathbf{K}, \omega)}{\epsilon_0\omega}. \quad (\text{B.11})$$

En general se tiene que $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ y $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$ son funciones complejas que dependen de la frecuencia angular ω donde es posible determinar el índice de refracción complejo en el medio $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$, donde $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon}$, de manera explícita se obtiene:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{B.12})$$

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa \quad (\text{B.13})$$

$$n^2 = \frac{\varepsilon_1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (\text{B.14})$$

$$\kappa = \frac{\varepsilon_2}{2n}, \quad (\text{B.15})$$

donde κ se denomina coeficiente de extinción y determina la absorción óptica de ondas electromagnéticas que se propagan a través del medio, está vinculado al coeficiente de absorción α de la ley de Beer (que describe la atenuación exponencial de la intensidad de un haz de luz que se propaga a través del medio $I(x) = I_0e^{-\alpha x}$) mediante la relación:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\kappa(\omega)\omega}{c} \quad (\text{B.16})$$

donde la parte imaginaria ε_2 de la función dieléctrica determina la cantidad de absorción dentro del medio. Para $|\varepsilon_1| \gg |\varepsilon_2|$, la parte real del índice de refracción n cuantifica la disminución de la velocidad de fase de las ondas de propagación debido a la polarización del material. En la Ec. B.12 la parte real de σ determina la cantidad de absorción, mientras que la parte imaginaria contribuye a ε_1 y por lo tanto a la cantidad de polarización. En ausencia de cualquier fuente las Ecs. B.13 y B.14 se pueden combinar y obtener la ecuación de onda:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} \quad (\text{B.17})$$

$$\mathbf{K}(\mathbf{K} \cdot \mathbf{E}) - K^2 \mathbf{E} = -\varepsilon(\mathbf{K}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}, \quad (\text{B.18})$$

En el dominio del tiempo y el dominio de frecuencia, donde c es la velocidad de la luz en el vacío. La polarización depende de la dirección del vector del campo eléctrico. Para ondas transversales $\mathbf{K} \cdot \mathbf{E} = 0$, se tiene de la Ec. B.18 la relación de dispersión

$$k^2 = \varepsilon(\mathbf{K}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (\text{B.19})$$

Para ondas longitudinales implica que:

$$\varepsilon(\mathbf{K}, \omega) = 0, \quad (\text{B.20})$$

lo que significa que las oscilaciones colectivas longitudinales solo pueden ocurrir en frecuencias correspondientes a ceros de $\varepsilon(\omega)$.

Apéndice C

Código en Matlab de las simulaciones realizadas en el trabajo de investigación

Expresión parte real e imaginaria de la función dieléctrica

```
clear all, clc, close all

%% Modelo de Lorentz/

constante1=0.5; %[(n^2*e^2)/wo^2*m*E0];
constante2=sqrt (0.01); %Gama/Omega

x=0:0.00001:2;

EpsilonLorentz = 1 + (constante1)./(1 - x.^2 - i*constante2.*x); % Función...
del modelo de Lorentz

% Figuras del modelo de Lorentz

plot (x,real(EpsilonLorentz),'-r','LineWidth',3,'Color',[0 0 1]), hold on

plot (x,imag(EpsilonLorentz),'-','LineWidth',3,'Color',[1 0 0]), hold on
```

```

Eje=zeros(size(x));plot (x,Eje,'-', 'LineWidth',0.2,'Color',[0 0 0]), hold off

xlabel('\omega/\omega_0','FontName', 'Times', 'FontSize', 18),

ylabel('\epsilon (\omega)','FontName', 'Times', 'FontSize', 18)

legend('\epsilon^{,}','\epsilon^{,,}'); set(gca,'FontName','Times',...
'FontSize',[18])

set(gca,'FontName','Times','FontSize',[18]), axis ([ 0 2 -2 5 ])

%% Modelo de Drude

constante1=0.5;%(n^2*e^2)/wo^2*m*E0];
constante2=sqrt (0.110); %Gama/Omega_o
x=0:0.00001:2;

EpsilonLorentz = 1 + (constante1)./(1 - x.^2 - i*constante2.*x); % Función...
del modelo de Lorentz

saveas(gcf,'Lorentz','pdf')

```

Expresión en Matlab para calcular la relación de dispersión de los SPP

```

y1=10.3e15;
x1=0;
x2=0.08;

nprism=1.523;
T=10^14;
%wp=1.36*10^16;
wp=1.50*10^16;
lambda=(189:1940);
c=3e8/10^-9;
w=2*pi*c./lambda;

```

```

%omega=[0.001:0.0099:w];

Eg=1-((wp^2)./(w.^2+1i*T*w));
Kx=w/c.*((Eg)./(Eg+1)).^0.5;

Ka=w./c;

q1=plot([x1, x2], [y1, y1], '--g', 'linewidth', 3);
hold on
q2=plot(Kx,w, 'r', 'linewidth', 3);
hold on
q3=plot(Ka,w, '--black', 'linewidth', 3);
%plot(Ka*nprism,w, '--m');
%title('Relación de dispersión de SPP.', 'FontSize', 24)
xlabel('k_{x}', 'FontSize', 35)
ylabel('\omega', 'FontSize', 35)
set(gca, 'FontSize', 18)
legend([q1 q2 q3], {'$\{\omega\}_{p}/\sqrt{2}$', 'Rel dispersi\On SPP', ...
'Rel dispersi\On luz vaci0'}, 'FontSize', 20, 'Interpreter', 'Latex')

```

Expresión en Matlab para graficar la Función dieléctrica del Au y la Ag

```

clc;
clear;

L=300:.1:1000;
Aur=real(AuDielec(L));
AuI=imag(AuDielec(L));

Agr=real(AgDielec(L));
AgI=imag(AgDielec(L));

subplot(2,2,1);
plot(L,Agr, 'b--', L,Aur, 'g', 'LineWidth', 1.2, 'Color', [0 1 0]);...

```

```

axis([300 1000 0-50 0]), hold on
xlabel('Longitud de Onda [nm]','FontName','Times','FontSize',12)
ylabel('Re[\epsilon(\omega)]','FontName','Times','FontSize',12)
legend({'Ag','Au'},'FontSize',12,'FontWeight','bold'); legend('boxoff')
set(gca,'FontName','Times','FontSize',[12])
subplot(2,2,2);
plot(L,AgI,'b--',L,AuI,'g','LineWidth',0.8,'Color',[0.7 0.5 0]);...
axis([300 1000 0 6]), hold on
xlabel('Longitud de Onda [nm]','FontName','Times','FontSize',12)
ylabel('Im[\epsilon(\omega)]','FontName','Times','FontSize',12)
legend({'Ag','Au'},'FontSize',12,'FontWeight','bold'); legend('boxoff')
set(gca,'FontName','Times','FontSize',[12])
saveas(gcf,'Funcdielectricateorica','pdf')

```

Expresión en Matlab para calcular el espectro de reflectividad para polarización TM

```

Ai=linspace(0,(pi/2),1500); %Ángulo de incidencia dentro del prisma
L=linspace(400e-9,1000e-9,1500); %Longitud de onda en nanómetros

```

```

length(L)
d=50e-9; %Espesor del film de Au
n1=1.523; %Índice de refracción para el medio 1 ---BK7
epsAu=AuEpsilon(L); n2 = sqrt(epsAu); %Función Dieléctrica e índice...
de refracción del oro

```

```

n3=1; %Índice de refracción para el medio 3 /aire
resul =[];

```

```

for (j =1:length(L))
    [Rp13, Rs13]=Reflec(Ai, L(j), d, n1, n2(j), n3); %Función de Reflectividad
    Rp(j,:) = Rp13; Rs(j,:) = Rs13;

```

```

end

```

```

%Gráfica

subplot (2,2,1), imagesc(Ai*180/pi,(1*10^+9)*L,Rp);...
colormap(jet), colorbar, hold on % TM

xlabel('\theta_{i} [°]', 'FontName', 'Times', 'FontSize', 12),...
ylabel('\lambda [nm]', 'FontName', 'Times', 'FontSize', 18)

set(gca, 'FontName', 'Times', 'FontSize', [12]),...
text (3,480, 'TM', 'BackgroundColor', [1 .9 .7])

subplot (2,2,2), imagesc(Ai*180/pi,(1*10^+9)*L,Rs);...
colormap(jet), colorbar, hold off % TE

xlabel('\theta_{i} [°]', 'FontName', 'Times', 'FontSize', 12),

legend('TM', 'TE'); set(gca, 'FontName', 'Times', 'FontSize', [12]),...
text (3,480, 'TE', 'BackgroundColor', [1 .9 .7])

```

Expresión en Matlab para calcular la curva de reflectividad para un film de Au

```

clear all, clc, close all

% Definición de Parámetros
Ai=pi/5:0.01:pi/2.9; % Ángulo de incidencia dentro del prisma.

L=633; %Longitud de onda en nanómetros
d=50:10:59; %Espesor de la película de Au
n1=1.523; %Índice de refracción para el medio 1
n2=sqrt(-9.45 + 1.12*i); %Índice de refracción para el medio 2...
/ medido experimentalmente--9.2 + 1.08*i
n3=1; % Índice de refracción para el medio 3

resultados =[];

```

```

for (i =1:length(d))
    [Rp13, Rs13]=Reflec(Ai, L, d(i), n1, n2, n3); %Función de reflectividad
    Rp(i,:) = Rp13;
    Rs(:,i) = Rs13;
end

TM=importdata(['dataTM.txt']);

% SPR: Corrección del Ángulo de incidencia en el prisma%TM

ATM1=(TM(:,1).*pi)./180;    %Ángulo de incidencia en el aire
ATM2=asin(1*sin(ATM1-(pi/4))/1.523);    %Ángulo de Refracción en el prisma
ATM= ATM2 +(pi/4); %    %Ángulo detro del prisma (aire corregido)

% Figura de Resultados
%subplot (1,2,1), % TM - - - - -
plot(Ai*180/pi,Rp,'r','LineWidth',0.5); hold on
plot(ATM*180/pi,TM(:,2)/max(TM(:,2)),': r','LineWidth',1.6,'Color',[0 0 1]);
hold off
xlabel('\theta_{i} [°]','FontSize',16)
ylabel('Reflectividad','FontName', 'Times', 'FontSize', 16)
legend({'Modelo','Datos'},'FontSize', 14);
%set(gca,'FontName','Times','FontSize',[12])
%text(6, 0.5,'TM')

%saveTightFigure ('PlasmonSuperficieTM&TE.pdf')

```

Bibliografía

- [1] Rojas Bejarano, Carlos Javier and others. Resonancia de plasmones superficiales localizados en nanopartículas de oro y plata. Universidad Distrital Francisco José de Caldas, 2020. [iv](#), [2](#), [9](#)
- [2] Cárdenas, M., Castiblanco, R. E., Vargas, J. H., Morales, J. Estudio de las funciones reflectancia y transmitancia de los plasmones de superficies en la configuración de Kretschmann. *Momento*, (40), 30–55, 2010. [v](#), [23](#), [24](#), [44](#)
- [3] Rodríguez Rodríguez, Anyi Ximena and others. Sensibilidad al entorno dieléctrico de las propiedades plasmónicas del oro. Universidad Distrital de Colombia, 2018. [x](#), [30](#)
- [4] Maharana, P. K., Jha, R. Chalcogenide prism and graphene multilayer based surface plasmon resonance affinity biosensor for high performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **169**, 161–166, 2012. [x](#), [31](#)
- [5] Otto, A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, **216** (4), 398–410, 1968. [x](#)
- [6] E. Kretschmann and H. Raether. Notizen: Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light. *Zeitschrift für Naturforschung A*, **23** (12), 2135–2136, 1968. [x](#)
- [7] Nylander, C., Liedberg, B., Lind, T. Gas detection by means of surface plasmon resonance. *Sensors and Actuators*, **3**, 79–88, 1982. [x](#)
- [8] Liedberg, B., Nylander, C., Lunström, I. Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing. *Sensors and actuators*, **4**, 299–304, 1983. [x](#)
- [9] BBC News Mundo. Las empresas que ganan millones vendiendo pesticidas peligrosos al mundo en desarrollo (y qué país de américa latina es líder mundial en su uso), 2020. URL <https://www.bbc.com/mundo/noticias-51575375>. [x](#)

- [10] BBC News Mundo. Organización de las naciones unidas para la alimentación y la agricultura (2011). agronoticias: Actualidad agropecuaria de américa latina y el caribe, 2011. URL <https://www.bbc.com/mundo/noticias-51575375>. x
- [11] Schasfoort, R. B., Lokate, A. M., Beusink, J. B., Pruijn, G. J., Engbers, G. H. Measurement of the analysis cycle: Scanning spr microarray imaging of autoimmune diseases. En: Handbook of Surface Plasmon Resonance, págs. 221–245. Royal Society of Chemistry, 2008. xii, 32
- [12] Knoll, Wolfgang. Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves. Annual review of physical chemistry, 1998. xii
- [13] Sepúlveda, Borja and Regatos, David and Armelles Reig, Gaspar and Lechuga, Laura M and Fariña, David. Método para el análisis del índice de refracción de un medio dieléctrico adyacente a un medio plasmónico, y dispositivo correspondiente. Oficina española de patentes y marcas, 2011. xii, xii
- [14] Cesar Aurelio Herreño Fierro. Magneto-plasmónica de estructuras multicapa Au—Co—Au. Universidad de los Andes, 2015. xii
- [15] Le Ru, E., Etchegoin, P. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects. Elsevier, 2009. 2, 3, 5, 6, 7, 36
- [16] Maier, S. A. Plasmonics: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media, 2007. 2, 3, 4, 9, 14
- [17] Fox, Mark. Optical properties of solids. American Association of Physics Teachers, 2002. 2
- [18] Neil W. Ashcroft, N.David Mermin. Solid State Physics. Harcourt College Publishers, 1976. 3
- [19] Guerra Hernández, L. A. Antenas ópticas en la nano y microescala. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Cuyo, 2019. 4, 9, 21, 22
- [20] Etchegoin, P. G., Le Ru, E., Meyer, M. An analytic model for the optical properties of gold. *The Journal of chemical physics*, **125** (16), 164705, 2006. 6, 7
- [21] Cubillos Morales, Fabián Camilo. Resonancia de plasmón superficial en películas delgadas de ZnO. Universidad Tecnológica de Pereira, 2017. 9
- [22] Guerra Hernandez, L. A., Daza Millone, M. A., Cortés, E., Castez, M. F., Auguieé, B., Vela, M. E., *et al.* Synergetic light-harvesting and near-field enhancement in multiscale patterned gold substrates. *ACS Photonics*, **2** (9), 1355–1365, 2015. 9

- [23] Pines, D. Collective energy losses in solids. *Reviews of modern physics*, **28** (3), 184, 1956. [10](#)
- [24] Jackson, J. D. Classical Electrodynamics. ed. Wiley, New York,, 1999. [10](#)
- [25] Barker Jr, A. Optical measurements of surface plasmons in gold. *Physical Review B*, **8** (12), 5418, 1973. [10](#), [11](#)
- [26] Raether, H. Surface plasmons on smooth surfaces. En: Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings, págs. 4–39. Springer, 1988. [10](#), [11](#)
- [27] Sambles, J., Bradbery, G., Yang, F. Optical excitation of surface plasmons: an introduction. *Contemporary physics*, **32** (3), 173–183, 1991. [11](#), [12](#)
- [28] Yannopapas, V., Stefanou, N. Optical excitation of coupled waveguide-particle plasmon modes: A theoretical analysis. *Physical Review B*, **69** (1), 012408, 2004. [11](#)
- [29] Goñi Olóriz, Carlos. Camino de la resonancia de plasmón superficial en fibra óptica pulida lateralmente. Universidad Pública de Navarra, 2010. [13](#)
- [30] Interaxn S.L. Informe de vigilancia tecnológica sobre aplicación de biosensores al diagnóstico simultáneo de enfermedades infecciosas. Tesis Doctoral, Fundación para el conocimiento Madrid, 2004. [13](#)
- [31] Sanchez, Y. M. E. Automatización de un sistema de resonancia de plasmones de superficie para medición de índice de refracción. Tesis Doctoral, Centro de investigación óptica A. C., 2013. [13](#), [14](#), [15](#)
- [32] Sharma, A. K., Jha, R., Gupta, B. Fiber-optic sensors based on surface plasmon resonance: a comprehensive review. *IEEE Sensors Journal*, **7** (8), 1118–1129, 2007. [13](#), [14](#)
- [33] Homola, J., Piliarik, M. Surface plasmon resonance (SPR) sensors. En: Surface plasmon resonance based sensors, págs. 45–67. Springer, 2006. [14](#)
- [34] Cocco, Mauro Daniel. Detección ultrasensible de moléculas por resonancia de plasmones de superficie. Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche, 2015. [15](#), [16](#), [17](#)
- [35] Stenzel, O., *et al.* The physics of thin film optical spectra. Springer, 2015. [18](#)
- [36] Behrisch, Rainer and Eckstein, Wolfgang. Sputtering Process, Types and Uses. Nanografi Nano Technology, 2019. [20](#)

- [37] Hanke, L. D. Handbook of analytical methods for materials. *Materials Evaluation and Engineering Inc., Plymouth*, págs. 35–38, 2001. [21](#), [22](#)
- [38] Swapp, Susan. Scanning Electron Microscopy (SEM). University of Wyoming, 2019. [22](#)
- [39] Horcas, I., Fernández, R., Gomez-Rodriguez, J., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., Baro, A. Wsxn: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of scientific instruments*, **78** (1), 013705, 2007. [22](#)
- [40] David Nečas and Petr Klapetek. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, 2020. URL <http://gwyddion.net/>. [22](#)
- [41] Yesudasu, V., Pradhan, H. S., Pandya, R. J. Recent progress in surface plasmon resonance based sensors: A comprehensive review. *Heliyon*, **7** (3), 2021. [30](#)
- [42] Roh, S., Chung, T., Lee, B. Overview of the characteristics of micro-and nano-structured surface plasmon resonance sensors. *Sensors*, **11** (2), 1565–1588, 2011. [31](#)
- [43] Homola, J., Yee, S. S., Gauglitz, G. Surface plasmon resonance sensors. *Sensors and actuators B: Chemical*, **54** (1-2), 3–15, 1999. [31](#)
- [44] Jha, R., Sharma, A. K. High-performance sensor based on surface plasmon resonance with chalcogenide prism and aluminum for detection in infrared. *Optics letters*, **34** (6), 749–751, 2009. [31](#)
- [45] Claes Nylander and Bo Liedberg and Tommy Lind. Gas detection by means of surface plasmon resonance. *Sensors and Actuators*, **3**, 79–88, 1982. [33](#)
- [46] El Kazzy, Marielle and Weerakkody, Jonathan S. and Hurot, Charlotte and Mathey, Raphaël and Buhot, Arnaud and Scaramozzino, Natale and Hou, Yanxia. An Overview of Artificial Olfaction Systems with a Focus on Surface Plasmon Resonance for the Analysis of Volatile Organic Compounds. *Biosensors*, 2021. [33](#)
- [47] Hecht, E. Optics. Adelphi University, 2002. [43](#)
- [48] Marder, A. The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in materials science*, **45** (3), 191–271, 2000. [46](#)

Productos asociados al trabajo de grado

(**Artículo en redacción**): Edinson Leonardo Gélvez Rodríguez, Luis Alfonso Guerra Hernández y Jorge Enrique Rueda Parada. “Optical characterization of surface plasmon resonance in metallic film systems”.

(**Artículo**): Edinson Leonardo Gélvez Rodríguez, Jorge Enrique Rueda Parada y Luis Alfonso Guerra Hernández. “Resonancia de plasmones superficiales propagantes en sistemas *film* metálicos utilizando la configuración de Kretschmann”, Revista digital de Semilleros de Investigación REDSI (2022).

(**Ponencia**): Edinson Leonardo Gélvez Rodríguez, Luis Alfonso Guerra Hernández y Jorge Enrique Rueda Parada. “Sensado óptico de sustancias a partir de plasmones superficiales propagantes, usando la configuración de Kretschmann”, presentado en el marco del XVII Encuentro Nacional de Óptica y la VIII Conferencia Andina y del Caribe en Óptica y sus Aplicaciones realizado en la ciudad de Medellín (2021).

Agradecimientos

Mis sinceros agradecimientos al Dr. Jorge Enrique Rueda Parada y al Dr. Luis Alfonso Guerra Hernández por su valiosa colaboración en la realización de mi trabajo de grado, ya que estuvieron dispuestos a asesorarme de forma acertada, poniendo a su disposición su tiempo y todos sus conocimientos de óptica para la realización del trabajo de investigación.