

**Centro de Investigación y de Estudios Avanzados
del
Instituto Politécnico Nacional**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Búsqueda de análogos a condensados de
Bose Einstein en la respuesta óptica de
sistemas metálicos nanoestructurados**

Tesis que presenta

José Humberto Parrilla de la O

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Física

Director de tesis: **Dr. Salvador Gallardo Hernández**

Ciudad de México

Julio, 2023



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

DEPARTAMENTO DE FÍSICA, CINVESTAV

BÚSQUEDA DE ANÁLOGOS A CONDENSADOS DE BOSE EINSTEIN
EN LA RESPUESTA ÓPTICA DE SISTEMAS METÁLICOS
NANOESTRUCTURADOS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN LA ESPECIALIDAD DE FÍSICA

PRESENTA:

JOSÉ HUMBERTO PARRILLA DE LA O

DIRECTOR DE TESIS:

DR. SALVADOR GALLARDO HERNÁNDEZ



ZACATENCO, CD. MX.

JULIO, 2023

**Búsqueda de análogos a condensados de Bose Einstein en la
respuesta optica de sistemas metálicos nanoestructurados.**

por

José Humberto Parrilla de la O

Tesis presentada para obtener el grado de

Maestro en la especialidad de Física

en el

DEPARTAMENTO DE FÍSICA, CINVESTAV

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Zacatenco, CD. MX. Julio, 2023

Mientras más difícil sea el camino más grande será la gloria

Pierre Corneille

Agradecimientos

Agradezco a CONAHCYT por la beca otorgada para poder realizar mis estudios de maestría, así como la finalización de esta tesis.

Agradezco a M. en C. Adolfo Tavira Fuentes por su enorme apoyo para poder realizar los experimentos de fotoluminiscencia y así obtener los resultados necesarios para continuar con mi investigación. También agradezco a mi asesor Dr. Salvador Gallardo Hernández, por su paciencia, tiempo, consejos en general por todo el apoyo tanto académico como personal que me ha brindado. De la misma manera agradezco al Dr. Miguel García Rocha y al Dr. Ciro Falcony Guajardo que amablemente accedieron a ser mis sinodales y compartieron sus ideas y sugerencias para mejorar este trabajo.

Mamá y papá, quiero que sepan que, aunque muchas veces no expreso lo que siento, quiero darles las gracias, porque sin ustedes simplemente, no estaría aquí. Papa gracias por darme tu fuerza, enseñarme que a veces las cosas se pueden complicar y aun así hay que seguir adelante, mamá gracias por tanta paciencia, consejos, por haberme enseñado a pensar en los demás, a esforzarme y siempre creer en mí, los amo. A mi Hermana Laura y mejor amigo Daniel, no tengo palabras para expresar mi agradecimiento. Mil gracias a los dos por su amabilidad y generosidad, gracias por siempre estar a mi lado en las buenas y en las malas, en especial cuando pensé que no podía seguir adelante y me dieron la fuerza que necesitaba para seguir. En verdad les agradezco que sigan conmigo a pesar de todo.

Agradecerles a Christian, Jhonny, Luis, Martin, Rafael, Toño que son un grupo de personas que se han convertido en mis amigos, cómplices, hermanos, se han convertido en personas muy importantes que me han ayudado a crecer, estoy muy agradecido por lo que se ha significado compartir todo este tiempo con ustedes, los trabajos realizados en conjunto, las historias vividas, todas las pláticas que ayudan a crecer, así como los consejos, en general por tantos momentos especiales y divertidos.

Agradecer al CINVESTAV que me ha exigido tanto, pero al mismo tiempo me ha permitido desarrollarme. Agradezco a cada directivo por su trabajo y por su gestión, sin lo cual no estarían las bases ni las condiciones para aprender conocimientos. Son muchos los doctores, que han sido parte de mi camino en la maestría, a todos ellos les quiero agradecer por transmitirme los conocimientos necesarios para hoy poder estar aquí.

Por último agradecerle a ti por tantos detalles bonitos y especiales que siempre recordare.

Índice general

1. Introducción	13
1.1. Fundamentos teóricos	17
1.2. Resonancia de plasmón	21
1.3. Efecto SERS	23
1.3.1. Dispersión Raman	24
1.4. Métodos de caracterización óptica de materiales	28
1.4.1. Luminiscencia	28
1.4.2. Fotoluminiscencia	30
1.4.3. Espectroscopia ultrarrápida	30
1.5. La cuantificación de la interacción luz-materia empleando fotoluminiscencia	31
1.6. Discusión	35
2. Obtención de NP's de Oro y Desarrollo Experimental	39
2.1. Sustancias y Materiales	39
2.1.1. Rodamina 6G como emisor cuántico	40
2.2. Síntesis de las muestras	41
2.2.1. Síntesis de soporte poroso de alúmina	41
2.2.2. Síntesis de las nanopartículas metálicas	42
2.3. Desarrollo Experimental	44
2.3.1. Espectroscopia Raman	45
2.3.2. Fotoluminiscencia (PL)	47
2.3.3. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo	48
3. Resultados y conclusiones	53
3.1. Resultados	53

3.1.1. Espectroscopia Raman	53
3.1.2. Experimento PL	55
3.1.3. Experimento Espectroscopia ultrarrápida	61
3.2. Conclusiones y perspectiva	63
Bibliografía	65

Antecedentes del estudio

La teoría del campo medio descubierta o publicada por primera vez en trabajos de Pierre Curie y Pierre Weiss, proporciona un marco teórico para comprender las principales características del fenómeno de condensación de quasipartículas y de las interacciones entre partículas, así como las configuraciones de energía sobre todo en el estado fundamental, a pesar de que el estudio es sobre gases diluido se ve la modificación de las propiedades estáticas y dinámicas del sistema por causas de interacción. Una señal clara de que ocurre el fenómeno de condensación es observar un pico agudo en la distribución de velocidades por debajo de una cierta temperatura crítica. Los esfuerzos por condensar bosones comenzaron con gases atómicos, es decir átomos de hidrógenos que se enfrían primero en un refrigerador de disolución, se atrapan en un campo magnético y se enfrían aún más por evaporación. Una de las características más importantes de estos gases atrapados es que son sistemas no homogéneos de tamaño finito el número de átomos varía de entre unos miles a millones además los potenciales que se usan para mantener atrapados estos átomos son bien aproximados por potenciales armónicos. Cuando se tiene este tipo de sistemas no homogéneos sale a relucir la señal de un BEC no solo en el espacio de momentos si no también en el espacio de coordenadas así se pueden estudiar cantidades relevantes como distribuciones de energía y densidad. Otra consecuencia importante es el rol que juegan las interacciones entre dos cuerpos a pesar de que el sistema sea muy diluido, el atrapamiento armónico mejora considerablemente la interacción átomo-átomo y la solución al sistema de muchos cuerpos resulta ser no trivial y permite describir efectos de interacción de manera fundamental. El punto de partida para estudiar el comportamiento de estos sistemas es la teoría de gases bosónicos que interactúan débilmente y es que para este sistema el hamiltoniano de muchos cuerpos toma la forma de Gross-Pitaevskii

Para las trampas magnéticas para átomos alcalinos el potencial de confinamiento se puede

aproximar de forma cuadrática:

$$V_{ext}(\vec{r}) = \frac{m}{2} (\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2) \quad (0.1)$$

Vale la pena preguntarse si es la única forma de confinar átomos, resulta que además de las trampas magnéticas, también se utilizan pinzas ópticas para atrapar y manipular átomos ultrafríos. Las pinzas ópticas utilizan haces de luz láser enfocados para crear un potencial de confinamiento para los átomos. En el caso de las pinzas ópticas, el potencial de confinamiento se puede aproximar de diferentes formas matemáticas, dependiendo de cómo se diseñen las características del haz láser como:

- **Potencial armónico:** Es similar a la aproximación cuadrática utilizada en las trampas magnéticas. Aquí, el potencial se modela como un oscilador armónico tridimensional.
- **Potencial de pozo cuadrado:** En este caso, el potencial de confinamiento tiene una forma de «pozo» cuadrado con paredes abruptas.
- **Potencial de trampa gaussiana:** El potencial se modela como una trampa gaussiana, con una forma de campana característica.
- **Potencial de trampa elíptica:** En lugar de ser simétrico en todas las direcciones, el potencial de confinamiento puede tener una forma elíptica, lo que resulta en una mayor confinamiento en una dirección específica.

Las nanopartículas también pueden utilizarse para crear potenciales de confinamiento para átomos y sistemas ultrafríos. Las características y formas matemáticas del potencial dependen del tipo de nanopartícula y su interacción con los átomos. Algunas formas matemáticas posibles para el potencial de confinamiento mediante nanopartículas incluyen:

- **Potencial de pozo cuántico:** Las nanopartículas semiconductoras, como los puntos cuánticos, pueden crear un potencial de pozo cuántico para atrapar y confinar los átomos. Este potencial tiene una forma similar a un pozo cuadrado con niveles de energía discretos.
- **Potencial de trampa óptica-plasmónica:** Al combinar nanopartículas metálicas con haces de luz láser, se puede crear un potencial de trampa óptica-plasmónica. En este caso, la interacción entre la luz láser y las nanopartículas metálicas genera un campo óptico localizado que atrapa y confina los átomos cercanos.

- **Potencial dipolar magnético:** Al recubrir las nanopartículas con capas magnéticas, se puede crear un potencial de confinamiento basado en las interacciones dipolares magnéticas entre las nanopartículas y los átomos. Este potencial puede tener una forma anisotrópica dependiendo de la orientación de los dipolos magnéticos.

Es importante tener en cuenta que la manipulación precisa de nanopartículas y su interacción con átomos ultrafríos es un campo de investigación en constante desarrollo y se están explorando nuevas técnicas y enfoques para lograr diferentes formas de potencial de confinamiento.

Aplicando mecánica cuántica no relativista para partículas idénticas en forma de puntos en un potencial armónico ignorando la interacción átomo-átomo, así el hamiltoniano de muchos cuerpos resulta ser la suma de hamiltonianos de una sola partícula cuyos eigenvalores tienen la forma:

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \left(n_x + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_x + \left(n_y + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_y + \left(n_z + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_z \quad (0.2)$$

con n_x, n_y, n_z enteros no negativos.

El estado base $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ de N bosones no interactuantes confinados por el potencial cuadrático ecuación 0.1 se obtiene poniendo a todas las partículas en el estado mas bajo de una sola partícula $n_x = n_y = n_z = 0$ esto se ve como $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_i \varphi_0(\vec{r}_i)$ donde $\varphi_0(\vec{r})$ es

$$\varphi_0(\vec{r}) = \left(\frac{m\omega_{ho}}{\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{4}} \exp\left[-\frac{m}{2\hbar}(\omega_x x^2 + \omega_y y^2 + \omega_z z^2)\right] \quad (0.3)$$

Donde se ha introducido la media geométrica de las frecuencias del oscilador $\omega_{ho} = (\omega_x \omega_y \omega_z)^{\frac{1}{3}}$

Ahora la distribución de la densidad se convierte en $n(\vec{r}) = N|\varphi_0(\vec{r})|^2$ y su valor crece con N y esta fijado por la dimensión de la trampa que se le conoce como longitud del oscilador armónico.

$$a_{ho} = \left(\frac{\hbar}{m\omega_{ho}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (0.4)$$

La longitud del oscilador armónico, denotada como a_{ho} , es una longitud característica asociada al confinamiento del potencial cuadrático. En la ecuación anterior, la longitud del oscilador armónico está elevada a la potencia $\frac{1}{2}$, Si nos referimos al orden de magnitud de la longitud del oscilador armónico, podemos considerarla como una cantidad de orden 1. Esto significa que la longitud del oscilador armónico no presenta una gran variación en su escala, independiente-

mente de los valores específicos de las masas y frecuencias involucradas.

Sin embargo, es importante destacar que el valor exacto de la longitud del oscilador armónico puede variar según el sistema y las condiciones específicas. En algunos casos, puede estar en la escala de micrómetros (μm) o incluso llegar a milímetros (mm), pero esto dependerá de los parámetros y propiedades particulares del sistema en cuestión. La masa m en la ecuación representa la masa de una partícula individual en el sistema. Para el caso específico de átomos de cesio o rubidio, la masa m sería la masa de un solo átomo de cesio ($2.20665 \times 10^{-25} kg$) o rubidio ($1.4432 \times 10^{-25} kg$). La frecuencia angular ω_{ho} , que se utiliza para determinar la longitud del oscilador armónico, está compuesta por las frecuencias ω_x , ω_y y ω_z . El orden de la frecuencia en sí misma depende de las unidades utilizadas para expresarla. En el caso más común, las frecuencias se miden en radianes por segundo (rad/s), por lo que la frecuencia sería de primer orden. Es importante tener en cuenta que los valores específicos de la masa y las frecuencias dependerán del sistema físico y de las unidades utilizadas en cada caso particular. A temperatura finita (crítica)¹ solo una parte de los átomos empiezan a ocupar el estado más bajo de energía, los otros son térmicamente distribuidos en los siguientes estados excitados. Esto da pie para confirmar que la condensación de Bose-Einstein en trampas armónicas se muestra con la aparición de un pico agudo en la región central de la distribución de la densidad. Ahora se puede tomar la transformada de Fourier de la función de onda del estado base y calcular la distribución de momentos de los átomos del condensado. Se halla que la distribución de la nube térmica también aparece en el espacio de momentos y por lo tanto la aparición del condensado como un pico estrecho se encuentra en espacios de coordenadas y de momentos y esto es normal en gases de Bose atrapados. Así se ha detectado experimentalmente el condensado como la ocurrencia de un pico agudo sobre una distribución tanto en el espacio de momentos como en el de coordenadas.

Ahora para ver los efectos de interacción en el estado base consideremos que el Hamiltoniano de muchos cuerpos que nos describe N bosones que interactúan confinados por un potencial externo V_{ext} que viene dado a partir de la 2da cuantización.

$$\hat{H} = \int d\vec{r} \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) \right] \hat{\Psi}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}') V(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}) \quad (0.5)$$

¹Para un gas de átomos ultrafríos, como los átomos de rubidio o cesio, la temperatura crítica típica se encuentra en el rango de microkelvin (μK) a milikelvin (mK). En el caso del átomo de rubidio, la temperatura crítica está alrededor de 170 nK (nanokelvin), mientras que para el átomo de cesio está cerca de 500 nK.

Donde $\hat{\Psi}(\vec{r})$ y $\hat{\Psi}^\dagger(\vec{r})$ son los operadores de campo bosonicos que aniquilan o crean partículas en un posición \vec{r} respectivamente, $V(\vec{r} - \vec{r}')$ es el potencial de interacción de 2 cuerpos. Teniendo en cuenta la teoría del campo medio que fue desarrollada precisamente para sistemas que interactúan, esta permite comprender el comportamiento de un sistema en términos de un conjunto de parámetros que se logran interpretar físicamente. La idea básica para una descripción del campo medio para un gas de Bose atrapado se formuló en 1947 por Bogoliubov y consiste en separar la contribución del condensado del operador de campo bosonico.

De forma general el operador de campo se puede escribir como $\hat{\Psi}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \Psi_{\alpha}(\vec{r}) a_{\alpha}$ donde $\Psi_{\alpha}(\vec{r})$ son funciones de onda de una sola partícula y a_{α} son los correspondientes operadores de aniquilación.

Ahora los operadores de creación y aniquilación a_{α}^{\dagger} y a_{α} se definen en el espacio de fock como:

$$\begin{aligned} a_{\alpha}^{\dagger} |n_0 n_1, \dots, n_{\alpha}\rangle &= \sqrt{n_{\alpha} + 1} |n_0, n_1, \dots, n_{\alpha} + 1, \dots\rangle \\ a_{\alpha} |n_0 n_1, \dots, n_{\alpha}\rangle &= \sqrt{n_{\alpha}} |n_0, n_1, \dots, n_{\alpha} - 1, \dots\rangle \end{aligned} \quad (0.6)$$

Donde n_{α} son los eigenvalores del operador $\hat{n}_{\alpha} = a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha}$ que da el número de átomos en el estado α de una sola partícula.

Como es sabido obedecen las reglas de conmutación usuales:

$$[a_{\alpha}, a_{\beta}^{\dagger}] = \delta_{\alpha, \beta}, \quad [a_{\alpha}, a_{\beta}] = 0, \quad [a_{\alpha}^{\dagger}, a_{\beta}^{\dagger}] = 0 \quad (0.7)$$

Entonces la condensación de Bose-Einstein ocurre cuando el numero de átomos n_0 del estado de una sola partícula se vuelve muy grande : $n_0 \equiv N_0 \gg 1$ y la razón $\frac{N_0}{N}$ permanece finita en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$. En el límite termodinámico los estados con N_0 y $N_0 \pm 1 \approx N_0$ corresponden a la misma configuración física y por lo tanto los operadores a_0 y a_0^{\dagger} pueden ser tratados como números $a_0 = a_0^{\dagger} = \sqrt{N_0}$. Para un gas uniforme en un volumen V , ya se ha dicho que un BEC ocurre en el estado de una sola partícula $\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{V}}$ teniendo momento 0 y el operador de campo $\hat{\Psi}(\vec{r})$ se puede descomponer en la forma $\hat{\Psi}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{N_0}{V}} + \hat{\Psi}'(\vec{r})$.

Ahora, si tratamos al operador $\hat{\Psi}'$ como una pequeña perturbación, para ello Bogoliubov desarrollo la teoría de primer orden para las excitaciones de gases de Bose que interactúan. Luego se tiene una generalización de esta para el caso de configuraciones no uniformes y dependientes

del tiempo, esta viene dada de la forma:

$$\hat{\Psi}(\vec{r}, t) = \Phi(\vec{r}, t) + \hat{\Psi}'(\vec{r}, t) \quad (0.8)$$

Donde se ha usado la representación de Heisenberg para los operadores de campo. Aquí $\Phi(\vec{r}, t)$ es una función compleja definida como el valor esperado del operador de campo: $\Phi(\vec{r}, t) \equiv \langle \hat{\Psi}(\vec{r}, t) \rangle$ y su modulo fija la densidad del condensado a travez de:

$$n_0 = (\vec{r}, t) = |\Phi(\vec{r}, t)|^2 \quad (0.9)$$

La función $\Phi(\vec{r}, t)$ posee una fase bien definida y similar al caso de gases uniformes, es normal asumir la ocurrencia de rompimiento de simetría de norma para un sistema con muchos cuerpos. La función $\Phi(\vec{r}, t)$ es un campo clásico que tiene significado de parámetro de orden y se le denomina “ función de onda del condensado” ya que caracteriza el comportamiento fuera de la diagonal de largo alcance de la matriz densidad . Ahora en un sistema de tamaño finito, estrictamente no se puede hablar sobre rompimiento de simetría de norma ni de orden de largo alcance fuera de la diagonal. Sin embargo la función de onda del condensado Φ todavía tiene un significado y puede determinarse a través de la diagonalización de la matriz densidad de un cuerpo $\int d\vec{r}' \rho_1(\vec{r}', r) \Phi_i(\vec{r}') = N_i \Phi_i(\vec{r})$ y corresponde la eigenfunción Φ con el mayor eigenvalor N_i . Lo siguiente es derivar la función de onda del condensado $\Phi(\vec{r}, t)$ para ello escribimos la evolución temporal del operador de campo $\hat{\Psi}(\vec{r}, t)$ utilizando la ecuación de Heisenberg con el Hamiltoniano de muchos cuerpos ec. 0.5 dando por resultado:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\Psi}(\vec{r}, t) = [\hat{\Psi}, \hat{H}] = \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}', t) \times V(\vec{r}' - \vec{r}) \hat{\Psi}(\vec{r}', t) \right] \hat{\Psi}(\vec{r}, t) \quad (0.10)$$

Uno tiene que remplazar el operador $\hat{\Psi}$ con el campo clasico Φ , esta aproximación se justifica en el límite de un gran número de partículas y una ocupación macroscópica del estado fundamental del sistema, donde las fluctuaciones cuánticas son despreciables y el campo de ondas macroscópico domina el comportamiento del sistema. El cambio a un campo clásico simplifica la ecuación diferencial y permite obtener una descripción más manejable del condensado. Sin embargo, es importante destacar que esta aproximación no tiene en cuenta las fluctuaciones cuánticas y es válida solo en el límite de sistemas macroscópicos y altas ocupaciones del estado fundamenta. Además en la integral que contiene la interacción (repulsiva o atractiva dependiendo de los átomos y características del sistema) átomo-atomo $V(\vec{r}' - \vec{r})$ el remplazo anterior

resulta en una mala aproximación cuando se trata de distancias cortas en la parte $(\vec{r}' - \vec{r})$. Sin embargo en un gas diluido y frío se puede obtener una expresión adecuada para el término de interacción observando que en este caso solo son relevantes las colisiones binarias a baja energía y estas colisiones se caracterizan por un único parámetro, la dispersión de la onda S ². Esto permite remplazar $V(\vec{r}' - \vec{r})$ con una interacción efectiva.

$$V(\vec{r}' - \vec{r}) = g\delta(\vec{r}' - \vec{r}) \quad (0.11)$$

Donde g es una constante de acoplamiento relacionada con la longitud de dispersión³ como:

$$g = \frac{4\pi\hbar^2 a}{m} \quad (0.12)$$

El uso del potencial efectivo 0.11 en la ec. 0.10 es compatible con la sustitución de $\hat{\Psi}$ con Φ y produce la siguiente ecuación.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\vec{r}, t) = \left(\overbrace{\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}}^{\text{Termino Cinetico}} + \underbrace{V_{ext}(\vec{r})}_{\text{Termino potencial externo}} + \overbrace{g|\Phi(\vec{r}, t)|^2}^{\text{Termino de interaccion}} \right) \Phi(\vec{r}, t) \quad (0.13)$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación de Gross-Pitaevskii (GP) fue derivada independientemente por Gross (1961,1963) y Pitaevskii (1961) es válida siempre y cuando la longitud de dispersión de la onda S ⁴ sea mucho menor que la distancia promedio entre átomos y que el número de átomos en el condensado sea mucho mayor a 1. La ecuación GP se ha usado a bajas temperaturas para explorar el comportamiento macroscópico del sistema, caracterizado por variaciones del parámetro de orden en distancias mayores que la distancia media entre átomos. Históricamente, para un sistema de bosones no interactuantes en una **trampa armónica**, el condensado tiene forma de una gaussiana de ancho promedio a_{ho} y la densidad central es proporcional a N . **Si los átomos interactúan la forma del condensado puede cambiar significativamente con respecto a una gaussiana.** La longitud de dispersión que se encuentra en la ecuación de GP puede ser positiva o negativa y el signo y magnitud dependen de los detalles

²La onda S , también conocida como función de dispersión de la onda S , es una cantidad fundamental utilizada para describir las colisiones binarias en un gas diluido y frío. Esta función de dispersión está relacionada con la amplitud de dispersión de una onda incidente en una colisión entre dos partículas.

³La longitud de dispersión en un condensado de Bose-Einstein de átomos ultrafríos se refiere a la escala de distancia sobre la cual las perturbaciones se propagan a través del condensado. Esta longitud está relacionada con las propiedades de dispersión de los átomos en el condensado y depende del tipo de interacción entre los átomos

⁴la onda S se refiere a la solución estacionaria de la ecuación de Gross-Pitaevskii, donde la función de onda se puede expresar en términos de una onda de esparcimiento (scattering) estacionaria.

del potencial que allí entre átomo y átomo. La densidad central disminuye (aumenta) por una interacción repulsiva (atractiva).

Sin embargo, recientemente los investigadores en materia condensada han encontrado la viabilidad de aplicar el formalismo a la descripción de condensados bosónicos basados en polaritones.

Estos polaritones que describimos mas adelante, nos dan ventajas sobre las constantes de acoplamiento por encima de los potenciales que se pueden obtener en laboratorios de óptica cuántica empleando el hecho de que los polaritones estarán confinados físicamente en el interior de una nanopartícula metálica a la cual se le puede cambiar tanto la forma como el tamaño y entonces el potencial de confinamiento e incluso el potencial de excitación. todo esto se verá a detalle en el capítulo 1.

Capítulo 1

Introducción

En el año de 1924 Albert Einstein recibe un artículo del físico Satyendra Nath Bose en donde se describe la teoría de la ley de Planck para la radiación de cuerpo negro considerando que los fotones pueden ser vistos como un gas de partículas idénticas. Einstein se basa en esto y generaliza la teoría de Bose para un gas ideal de átomos o moléculas idénticas, en donde se tiene en cuenta que el número total de partículas se conserva y más adelante en el mismo año, logra predecir que las partículas a temperatura suficientemente bajas coexistirán en el estado cuántico con menos energía. Hoy en día a este fenómeno se le conoce como condensación de Bose-Einstein (BEC) y se tenía entendido que **solo ocurre con partículas llamados bosones o con partículas que posean spin entero**. La idea de la condensación de Bose, así como el proceso de conseguirlo, tiene propiedades inusuales y durante varios años muchos grupos de investigación trataron de hallar la forma de conseguirlo experimentalmente. Se tiene registro de que en 1995 grupos de JILA y el MIT logran obtener evidencia para la condensación de Bose-Einstein en gases atómicos diluidos⁵, a la par de los experimentales los teóricos logran aclarar diversas cuestiones fundamentales y logran desarrollar métodos para simular sistemas reales. Para un gas dinámico a una temperatura ambiente donde los átomos no se puedan distinguir entre sí, no se afecta al comportamiento del gas, ya que teniendo en cuenta el principio de incertidumbre de Heisenberg se pierde la incertidumbre en la posición del átomo. Además de

⁵Los gases atómicos diluidos son gases que consisten en átomos aislados que están muy separados entre sí. Estos gases se encuentran en un estado gaseoso a temperaturas y presiones normales, la interacción entre los átomos es generalmente muy débil debido a la falta de uniones moleculares. Esto permite que los átomos se muevan libremente y no se atraigan entre sí, lo que hace que el gas se comporte como un gas ideal.

acuerdo con la longitud de onda térmica de De Broglie:

$$\lambda_{dB} = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{k_B m T} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

La ecuación relaciona la longitud de onda de De Broglie con las características del sistema como la masa de la partícula, la temperatura y las constantes fundamentales como la constante de Planck y la constante de Boltzmann. Es conocida como longitud de onda térmica de Broglie y se utiliza a menudo en la física estadística para describir el comportamiento de las partículas a escalas microscópicas, donde:

- λ es la longitud de onda térmica de De Broglie, medida en metros (m).
- \hbar es la constante de Planck reducida, con un valor de aproximadamente $1.055 \times 10^{-34} \text{ Js}$.
- k_B es la constante de Boltzmann, con un valor de aproximadamente $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.
- T es la temperatura absoluta del sistema, medida en kelvin (K).
- m es la masa en reposo de la partícula, medida en kilogramos (kg). Por ejemplo para el electrón es $9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, cesio $2.20665 \times 10^{-25} \text{ kg}$, rubidio $1.4432 \times 10^{-25} \text{ kg}$.

Además con T a temperatura ambiente se ocasiona que la longitud de onda de De Broglie sea 10,000 veces más pequeña que el espacio promedio entre los átomos, esto se debe a que la energía cinética de las partículas en un sistema aumenta con la temperatura, lo que resulta en una mayor velocidad promedio de las partículas. Como la longitud de onda térmica de De Broglie está inversamente relacionada con el momento de las partículas, que a su vez está relacionado con su velocidad, la longitud de onda disminuye con la temperatura. Ya que

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p} \quad (1.2)$$

Donde:

- λ_{dB} es la longitud de onda de De Broglie.
- h es la constante de Planck.
- p es el momento de la partícula.

El momento de una partícula está relacionado con su masa y velocidad a través de la siguiente ecuación:

$$p = mv \tag{1.3}$$

Donde: m es la masa de la partícula, v es la velocidad de la partícula. Por eso en el caso de átomos ultrafríos se requieren bajas temperaturas, pero con este razonamiento si logramos decrecer la masa y mantenemos constante el momento, tendríamos un aumento en la temperatura, puesto que para mantener el momento constante decreciendo la masa incluye un aumento en la velocidad y dado que la temperatura de un sistema depende de la energía cinética y esta depende del cuadrado de la velocidad tendríamos un aumento en la temperatura.

A temperatura ambiente, la longitud de onda térmica de Broglie para una partícula de masa típica (por ejemplo, un átomo) es del orden de nanómetros ($10^{-9}m$). Esto significa que para partículas con velocidades térmicas típicas, la longitud de onda de De Broglie es mucho más pequeña que las dimensiones macroscópicas del sistema, por lo que no se observan efectos cuánticos a nivel macroscópico es decir no hay correlación entre las funciones de onda de los átomos, y el gas es descrito con la estadística de Boltzmann. Pero se tiene un comportamiento diferente cuando el gas se va enfriando, la longitud de onda térmica de De Broglie aumenta. Esto se debe a que a temperaturas más bajas, la energía cinética promedio de las partículas disminuye, lo que a su vez disminuye su velocidad promedio y su momento. Ya que la longitud de onda térmica es inversamente proporcional al momento de las partículas, una disminución en la velocidad promedio y el momento de las partículas resulta en un aumento de la longitud de onda de De Broglie y a temperaturas extremadamente bajas, cuando la energía cinética de las partículas se acerca a cero, la longitud de onda térmica de De Broglie puede llegar a ser comparable a las dimensiones del sistema. En este régimen, la mecánica cuántica se vuelve más relevante y empiezan a encontrarse más de un átomo en un cubo de lado λ_{dB} , entonces las funciones de onda de los átomos se empiezan a superponer unas con otras y se pierde la individualidad de estos; ahora el comportamiento del gas ya no se describe por una estadística clásica. Ahora empiezan a surgir fenómenos cuánticos y por lo tanto se rigen por estadísticas cuánticas. Al usar estadística de Bose-Einstein se tiene un aumento en la posibilidad de encontrar más de un átomo en el mismo estado cuántico y las ondas de materia del gas de Bose oscilarían todas sincronizadas por lo tanto como resultado final de bajar la temperatura es la

condensación de Bose-Einstein donde ya se tiene una ocupación «macroscópica» en el estado base del gas. Así Einstein describe el proceso de condensación de partículas como sin interacción y la distribución de la densidad del condensado solo es representado por una sola función de onda «macroscópica» única con una amplitud y fase bien definidas. (Townsend et al., 1997)

Como bien se ha dicho la condensación es una manifestación cuántica y la coherencia cuántica su principal característica descrita estadísticamente, los gases diluidos ciertamente han proporcionado condensados cercanos a las ideas originales de Bose y Einstein, pero se tienen también condensados de cuasipartículas como los polaritones que proporcionan nuevos esquemas tanto experimentales como teóricos tales como la condensación fuera del equilibrio que nos brindan la facilidad de estudiar los análogos a condensados de Bose sin la estricta necesidad de un costosísimo laboratorio de óptica cuántica en donde se tenga además cavidades al ultra alto vacío para el atrapamiento de átomos denominados ultrafríos. Sin embargo, se tienen ya en el siglo XXI las primeras observaciones de una condensación de Bose-Einstein de polaritones reportadas en la literatura: Bose–Einstein condensation of exciton polaritons (Kasprzak et al., 2006), Observation of Bose-Einstein Condensation of Long-Lifetime Polaritons in Microcavities (Balili, 2007).

1.1. Fundamentos teóricos

Un polaritón es una cuasipartícula bosónica resultado del fuerte acoplamiento de ondas electromagnéticas con una onda de polarización eléctrica o magnética. Cuando los fotones se encuentran por ejemplo con un semiconductor, excitan sus electrones por medio de la interacción eléctrica activa, lo cual los deja ligados al hueco creado en el material, de este modo se crea una cuasipartícula llamada excitón. Este excitón creado se deshace aproximadamente en un periodo de $1 \times 10^{-7} \text{s}$ liberando un fotón. Ahora si el excitón es encerrado en una cavidad óptica, donde el fotón emitido (en la desintegración del excitón) puede ser reflejado en las paredes que conforman a la cavidad formada por el material, un excitón puede «mantenerse» un tiempo adicional al tiempo de vida característico visto clásicamente. Si existe la reabsorción de fotones por parte del excitón y además sucede más rápido que el tiempo de vida de los fotones en la cavidad, se tiene un acoplamiento fuerte entre luz y materia. Donde excitones y fotones en este proceso pierden su «identidad» para dar lugar a estas cuasipartículas híbridas conocidas como polaritones que tiene una componente de luz y una componente de materia y estos hamiltonianos con operadores de creación y aniquilación desarrollados para los condensados de Bose y explicados en la sección 1.5 se vuelven la herramienta matemática ideal para su estudio. Se tiene de la literatura que partículas híbridas como excitones en semiconductores y fotones encerrados en una cavidad llamados excitones-polaritones, estos han mostrado efectos análogos de condensación y de interacción creando una salida de luz coherente cuánticamente hablando. Ahora los magnones que son una clase particular de polaritones y están formados por excitaciones de ondas de espín en materiales magnéticos y fotones en microcavidades también forman condensados. Y como es sabido que una de **las manifestaciones tecnológicas más importantes e innovadoras de una población macroscópica a partir de las estadísticas bosónicas es luz laser por su coherencia temporal.** (Hakala et al., 2018)

Entonces se tienen fenómenos de condensación de diferente tipo de sistemas bosónicos (tradicionalmente sistemas bidimensionales) como lo son:

- Átomos ultrafríos (Dalfovo et al., 1998)
- Polaritones
 - Magnones (Bennett y Torre, 2014)
 - Pares de Cooper (Cooper, 1956)

- Excitones (Deng et al., 2010)
- Plasmones de superficie (Rodriguez et al., 2013)
- Plasmones de superficie localizados (SLR) (sistemas nanoestructurados) (Hakala et al., 2018)
- Plasmones en sistemas desordenados (que nos da pie a plantear el sistema estudiado en la presente tesis como candidato a esta clase de condensados).

En este proyecto nos enfocamos en tratar de encontrar alguna evidencia experimental que nos permita ver si el sistema que trabajamos (descrito más adelante) es práctico y susceptible de condensación y nos permita estudiar en un futuro cercano análogos a condensados de Bose-Einstein. El tipo de condensado que nos permite estudiar nuestro sistema son los de polaritones en específico plasmones de superficie localizados, para esto tenemos que partir del estudio del principal fenómeno que permite la condensación de polaritones, este es la interacción luz-materia, ilustrada dentro de uno de los muchos marcos teóricos que la describen.

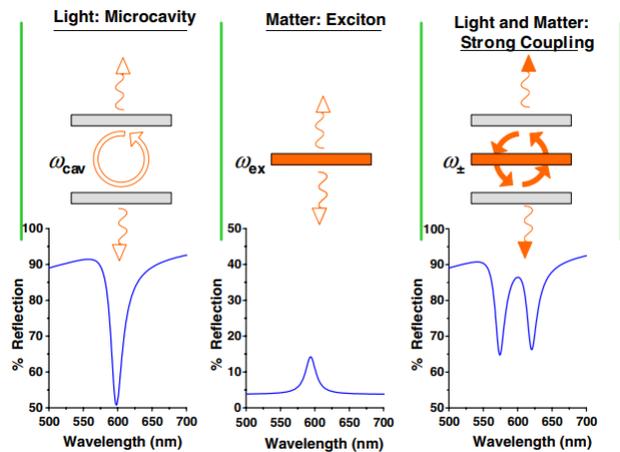


Figura 1.1: Espectros de reflectancia que demuestran las consecuencias del acoplamiento fuerte entre la luz y la materia. La microcavidad (luz) y la materia (capa de excitones) poseen frecuencias de resonancia de ω_{cav} y ω_{ex} . Cuando ocurre el acoplamiento fuerte, el sistema compuesto muestra nuevas resonancias en ω_{\pm} que ingenuamente podrían verse como la superposición espectral de las señales por separado. (Tischler et al., 2007)

La interacción entre fotones y partículas cuánticas tiene que ver con fundamentos de electromagnetismo y óptica cuántica, donde la fuerza de interacción entre una cavidad óptica ⁶ y

⁶Una cavidad óptica es un dispositivo utilizado en óptica para confinar la luz y aumentar su interacción con la materia. Consiste en un espacio entre dos espejos altamente reflectantes, donde la luz puede reflejarse de un espejo al otro múltiples veces antes de escapar. La distancia entre los espejos determina la longitud de la cavidad y, por lo tanto, la frecuencia de resonancia de la luz en la misma.

materia es caracterizada por la frecuencia de Rabi⁷. Además para la formación de un condensado de polaritones, se requiere una cavidad óptica que cumpla ciertas condiciones. En particular, la cavidad óptica debe tener un tamaño adecuado para que la frecuencia de resonancia de los plasmones-polaritones se encuentre dentro del rango accesible para la excitación óptica. La determinación del tamaño óptimo de una cavidad para la condensación de plasmones de nanopartículas de oro depende de varios factores, como la longitud de onda del plasmón y las propiedades ópticas y geométricas de la cavidad. Sin embargo, se han realizado algunos estudios teóricos y experimentales que sugieren que una cavidad con dimensiones en el rango de 100-200 nm podría ser adecuada para la observación de la condensación de plasmones en nanopartículas de oro (Kéna-Cohen y Forrest, 2010). Por supuesto, estos valores pueden variar dependiendo de las condiciones específicas de cada experimento.

Resultan dos regímenes de interacción

- Acoplamiento débil
- Acoplamiento fuerte

Para que el sistema nanoestructurado aquí propuesto sea candidato a condensación de Bose (con polaritones) estamos interesados en el régimen de acoplamiento fuerte donde la frecuencia de Rabi excede la tasa de amortiguamiento del modo electromagnético y manifiesta oscilaciones coherentes debido al intercambio de energía entre la materia y la cavidad óptica, lo que ocasiona una modificación de la respuesta espectroscópica del sistema, en consecuencia surgen 2 nuevos modos normales, fenómeno aquí llamado desdoblamiento de Rabi y este acoplamiento es una condición necesaria para que ocurran efectos análogos a la condensación de Bose-Einstein. (Baranov et al., 2017) Alcanzar el régimen de acoplamiento fuerte depende estrictamente de las características de 2 «componentes»:

- Cavidad Óptica
- Emisor cuántico (QE)⁸

⁷La frecuencia de Rabi es una medida de la fuerza de interacción entre un campo electromagnético (como el de una cavidad óptica) y una partícula cuántica (como un átomo o una molécula). Esta frecuencia describe la rapidez con la que una partícula cuántica puede oscilar entre dos estados cuánticos cuando se le somete a la influencia de un campo electromagnético

⁸En óptica cuántica y en la interacción luz-materia, un QE se refiere a un sistema cuántico capaz de emitir o absorber fotones individualmente. Puede ser una partícula cuántica, como un átomo, una molécula, una nanopartícula, o combinación de estas, que exhibe propiedades cuánticas significativas, como niveles de energía discretos

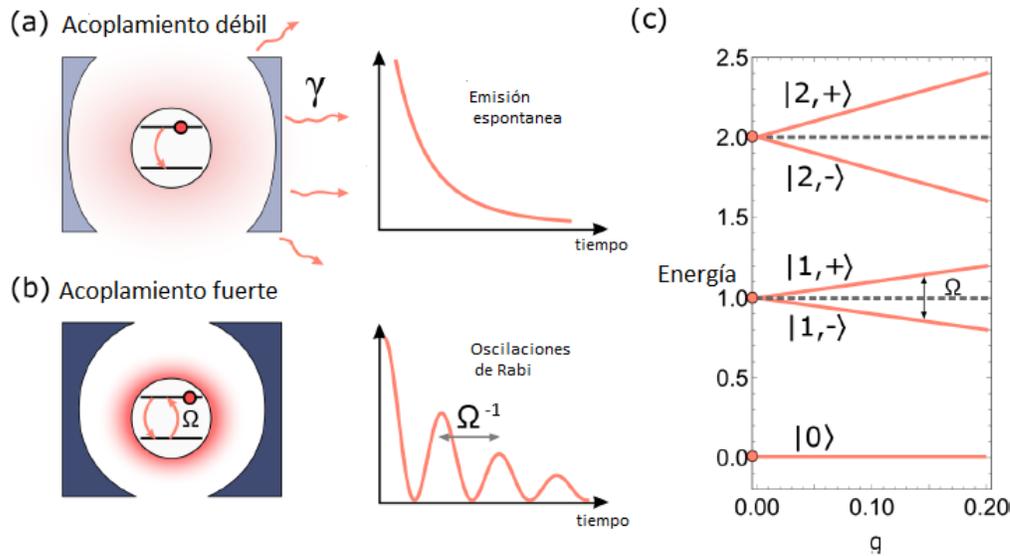


Figura 1.2: Esquema del acoplamiento débil y fuerte entre una cavidad óptica y materia. (a) El acoplamiento débil resulta en la decaída espontánea de lo que mas adelante llamaremos emisor cuántico (QE) a una velocidad dada γ , acompañada de la emisión de un fotón. (b) El acoplamiento fuerte resulta en oscilaciones de Rabi para el decaimiento del QE a una velocidad Ω . (c) Escalera de Jaynes-Cummings de un sistema QE-cavidad fuertemente acoplado. El estado fundamental del sistema $|0\rangle$ no se ve afectado por la interacción, mientras que las energías de los estados excitados se dividen y se parece el fenómeno de desdoblamiento de Rabi ($\Omega = 2g$ para los dos estados vestidos más bajos $|1, \pm\rangle$) (Baranov et al., 2017)

Es por ello que a continuación en la sección 1.2 hablamos de una de las partes que constituyen la cavidad óptica, las nanopartículas metálicas del sistema, y una de las características inherentes a una nanopartícula metálica lo es la resonancia de plasmon. **En este trabajo hablaremos de polaritones plasmónicos, pues se tiene conceptualizado un sistema de interacción de luz-plasmon. En donde la molécula de tinte Rodamina 6G o molécula fluorescente proporciona el acoplamiento fuerte entre los plasmones y los fotones, y de las nanopartículas de oro que soportan a los plasmones. Juntos, podrían generar el régimen de acoplamiento fuerte y la formación de los polaritones que quizá podrían condensar en un estado de baja energía.** Existen estudios previos en la literatura en donde se han explorado emisiones de una sola molécula para sistemas similares que presentan cavidades resonantes formadas por una nanopartícula de oro y una laminilla de oro con separación de unas cuantas decenas de angstroms (Baumberg et al., 2019), así mismo existen algunos cálculos teóricos realizados por el grupo de del Dr. Feist en el cual se muestran las posiciones teóricas de los picos provenientes

y transiciones cuánticas. Se les llama «emisores cuánticos» ya que su comportamiento de emisión y absorción de luz está gobernado por las leyes y fenómenos cuánticos, como la superposición de estados y la interferencia cuántica. Los QE exhiben un comportamiento discreto y pueden emitir o absorber fotones uno a la vez en niveles de energía específicos.

de la rodamina en una cavidad resonante.(Galego et al., 2015)

Así también estudiamos en la sección 1.5 el modelo teórico que nos permite encontrar las condiciones que ayudaran a concluir si tenemos un acoplamiento fuerte en nuestro sistema.

1.2. Resonancia de plasmón

Se tiene que la luz al interactuar con un metal, hace que los electrones en el metal pueden ser perturbados de su estado de equilibrio esto provoca cambios en la distribución de carga, así el material se transforma en algo que conocemos como un estado modificado.

Existe un fenómeno que se ha estudiado con mucho interés debido a su utilidad en aplicaciones recientes, son conocidas como oscilaciones colectivas y coherentes de electrones libres (gas de Fermi) a frecuencias ópticas, esto es a lo que conocemos como resonancia de plasmón. **Ahora como se explica este fenómeno, es de acuerdo al modelo de Drude de los metales, de los primeros en describir dicho fenómeno, ya que la idea es considerar a los átomos como puntos fijos en la red cristalina con carga positiva y representa a los electrones libres en el metal como un gas homogéneo en un potencial uniforme**(Shi et al., 2021). Este modelo es importante ya que sienta las bases para la existencia de los plasmones. Como anteriormente se había mencionado los plasmones son producidos cuando una gran cantidad de electrones son perturbados de sus estados iniciales en equilibrio por una radiación electromagnética, la nube electrónica es desplazada y aparece una fuerza opuesta, debido a la red cristalina, para tratar de recuperar su posición inicial de equilibrio que fue perdida, puede ser visto como un proceso de acción y reacción según la tercera ley de Newton. **Este tipo de movimiento termina pareciéndose a un oscilador armónico, donde cada nube oscilante de electrones es un plasmón cuya vibración característica depende del metal usado** (MAIER, 2007). Un dato importante es que la longitud de onda en la que los plasmones resuenan depende del material y de la geometría de la superficie metálica. En general, la resonancia de plasmón se produce en la región del espectro electromagnético conocida como espectro visible, es decir, en longitudes de onda de aproximadamente 400 a 700 nanómetros. Sin embargo, la posición exacta de la resonancia de plasmón puede variar significativamente según el tipo de metal, la forma y tamaño de la nanoestructura metálica, la densidad de carga en la superficie y otros factores. Por ejemplo, para partículas de oro de forma esférica de tamaño nanométrico, la resonancia de plasmón se produce en el rango de 520 a 550 nanómetros. Mientras que para

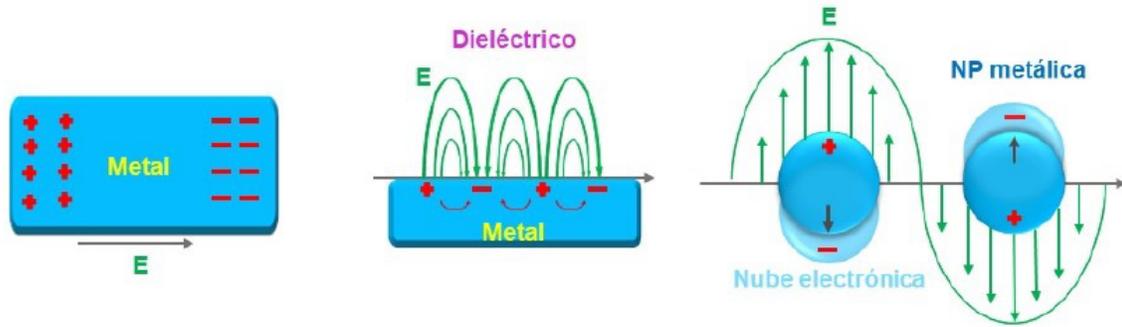


Figura 1.3: Se muestra un diagrama visual que representa un plasmón. En el caso de un plasmón en masa, el desplazamiento de las cargas ocurre dentro del material sólido. Por otro lado, si este desplazamiento tiene lugar en la superficie de un metal, se le denomina plasmón de superficie. Y si el plasmón está confinado dentro de una partícula metálica, se le conoce como plasmón de superficie localizado.

nanohilos de plata, la resonancia de plasmón puede ocurrir en longitudes de onda más largas, en el rango de 600 a 800 nanómetros.

En general, la resonancia de plasmón se puede ajustar a diferentes longitudes de onda al modificar la forma, tamaño, densidad de carga o el material de la nanoestructura metálica, lo que permite su uso en una amplia gama de aplicaciones en la óptica, la electrónica y la biología. **Tenemos la existencia de tres tipos de plasmones** (Rider et al., 2012) como se muestra en la figura 1.3. Cuando tenemos las oscilaciones, lo que realmente queremos decir es que la carga está oscilando y esto ocurre dentro de un volumen de un sólido, estos son conocidos como plasmones de bulto. Ahora si las oscilaciones se están propagando a través de una superficie metálica (o guía de onda) son conocidos como plasmones de superficie (SPPs, Surface plasmon polaritons), estos son producidos en la interfaz del dieléctrico y el metal. Ahora cuando una onda electromagnética penetra la superficie del metal no es mayor a 50nm, por lo tanto, solo los plasmones que son producidos en la superficie son los que tienen mayor importancia. Así tenemos entonces que la excitación de los plasmones superficiales en nanoestructuras metálicas mediante radiación electromagnética (luz) se le conoce como resonancia de plasmón superficial.

Por último cuando estos plasmones superficiales se encuentran contenidos en un volumen finito, como en una partícula metálica son conocidos como plasmones de superficie localizados (LSPs, Localised Surface plasmons), entonces cuando la partícula metálica tiene una dimensión menor a la longitud de onda de la radiación incidente, el campo eléctrico de la luz es capaz de inducir un dipolo en la partícula, generando una carga negativa de un lado de la partícula

y el resto que no se desplaza genera una carga positiva (Fuentes, 2022). Esta separación de cargas actúa como un dipolo eléctrico que al acoplarse con el campo electromagnético surge la resonancia de plasmón (Kelly et al., 2002) provocando un aumento en la intensidad del campo eléctrico en la vecindad de la partícula, comúnmente llamado campo cercano (Kuppe et al., 2019).

1.3. Efecto SERS

El efecto SERS (Superficie Mejorada por Dispersión Raman) es un fenómeno que ocurre cuando las moléculas interactúan con una superficie metálica rugosa o nanopartículas metálicas, como oro o plata, y experimentan un aumento significativo en la intensidad de la dispersión Raman. La dispersión Raman es una técnica espectroscópica utilizada para analizar las vibraciones moleculares y obtener información sobre la composición química y la estructura de las moléculas.

El efecto SERS se basa en dos mecanismos principales: la amplificación electromagnética y la amplificación química.

- **Amplificación electromagnética:** La presencia de superficies metálicas rugosas o nanopartículas metálicas crea plasmones de superficie, que son oscilaciones colectivas de electrones en la interfaz metal-solución. Estos plasmones generan un campo eléctrico intenso en la proximidad de la superficie metálica. Cuando las moléculas se adsorben en la superficie metálica, el campo eléctrico amplifica la señal Raman mediante la interacción entre el campo y las vibraciones moleculares. Esto resulta en un aumento dramático de la señal Raman detectada, lo que permite la detección de moléculas en concentraciones muy bajas.
- **Amplificación química:** Además de la amplificación electromagnética, también se ha observado que la presencia de superficies metálicas activas puede inducir reacciones químicas específicas en las moléculas adsorbidas. Estas reacciones químicas pueden alterar las propiedades vibracionales de las moléculas y, por lo tanto, aumentar la intensidad de la dispersión Raman. Este mecanismo es especialmente importante para la detección selectiva y la mejora de la sensibilidad en aplicaciones de análisis químico y detección de moléculas.

El efecto SERS ha demostrado ser una herramienta valiosa en una amplia gama de campos, como la ciencia de materiales, la química, la biología y la investigación biomédica. Se utiliza para la detección y el análisis de moléculas en soluciones, la caracterización de superficies, la identificación de materiales y la investigación de interfaces. Además, la combinación del efecto SERS con técnicas de nanotecnología ha permitido el desarrollo de sensores ultrasensibles y selectivos para aplicaciones de diagnóstico y detección de sustancias químicas y biológicas.

En resumen, el efecto SERS se puede explicar a partir de que consideremos una nanoestructura metálica, se le hace incidir con luz, así los electrones se deslocalizan y empiezan a oscilar colectivamente, lo que genera un campo EM alrededor de la interfaz del sistema (nanoestructura metálica y el entorno dieléctrico), ahora la frecuencia de las oscilaciones colectivas dependen de ciertas características como: densidad de electrones, masa efectiva de electrones, forma y tamaño de la distribución de carga. Si tenemos el caso donde la frecuencia de radiación que está incidiendo es resonante con la oscilación de electrones tenemos el fenómeno conocido como resonancia de plasmon superficial (SPR). Esta SPR se puede propagar como una onda longitudinal en superficies metálicas extendidas (corresponde a polaritones de plasmon de superficie- SPP) o quedarse localizadas en los bordes de la interfaz metálica y el dieléctrico (correspondería a resonancia de plasmon de superficie localizados- LSPR). Ahora por lo general el campo EM local que se asocia a LSPR es mayor en magnitud que el campo EM incidente, lo que ocasiona una mejora del campo EM del SERS. También se tiene conocimiento de que otras fuentes de oscilación como dipolos o cuadrupolos, llevan a la excitación de LSPR. Así la polarización Raman de las moléculas que interactúan con nanoestructuras metálicas es aproximadamente de 1 a 3 ordenes de magnitud mayor que la de moléculas libres y como la dispersión Raman generada por moléculas es fácilmente amplificada colocando a las moléculas cerca de la superficie de sustratos nanoestructurados.

1.3.1. Dispersión Raman

En particular, el efecto Raman, también conocido como dispersión Raman, es un fenómeno inelástico de dispersión de la luz visible. Fue propuesto inicialmente en 1922 por Brillouin y en 1923 por Smekal (Smekal, 1923), pero no se observó experimentalmente hasta 1928 por Raman y Krishnan. Este fenómeno ocurre cuando la radiación electromagnética incide sobre un material, perturbando la nube electrónica de los átomos o moléculas que lo componen debido a su campo eléctrico (Jones et al., 2019). Esto provoca como primer aproximación, una

redistribución de la carga y la formación de un dipolo en la nube electrónica. Como resultado, las moléculas se excitan a un estado virtual de corta vida útil, donde se producen vibraciones y rotaciones moleculares de baja frecuencia. Cuando las moléculas regresan a su estado no excitado, emiten radiación con energía (o frecuencia) diferente a la radiación electromagnética incidente.

La dispersión Raman se explica considerando la radiación electromagnética como un grupo de partículas (fotones) que interactúan con las moléculas en la red cristalina (no necesariamente cuando el material es orgánico) del material de muestra. Un fotón puede dispersarse elásticamente (dispersión de Rayleigh) o inelásticamente (dispersión Raman) por la muestra. La figura 1.4 ilustra estos fenómenos. Antes de que un fotón incida en un material, posee una

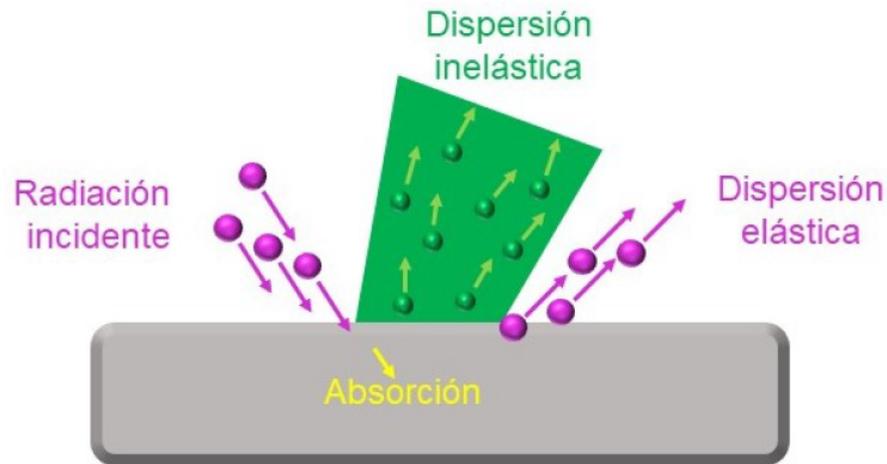


Figura 1.4: Diagrama de dispersión de la luz que representa los diferentes procesos de dispersión que pueden ocurrir cuando la luz interactúa con un material. Se distinguen dos tipos principales de dispersión: la dispersión elástica y la dispersión inelástica.

cierta energía $\hbar\omega_i$ y un momento $\hbar k_i$. Dependiendo del tipo de dispersión que ocurra, el fotón experimentará cambios en su momento y energía.

- En el caso de la dispersión elástica, el momento del fotón cambia a $\hbar k_e$, pero su energía permanece igual, $\hbar\omega_e = \hbar\omega_i$.
- En cambio, en la dispersión inelástica, tanto la energía como el momento del fotón son diferentes a los incidentes, es decir, $\hbar\omega_s \neq \hbar\omega_i$ y $\hbar k_i \neq \hbar k_s$. **La diferencia entre los momentos y energías incidentes y dispersadas inelásticamente es lo que el material**

absorbe y es responsable de la excitación de las moléculas. Esta diferencia energética es característica del material, lo que permite identificar las moléculas presentes en el material (Fuentes, 2022).

La mayoría de los fotones experimentan dispersión elástica, donde no hay cambio en la energía. Sin embargo, una pequeña fracción de los fotones incidentes, aproximadamente uno de cada diez millones, se dispersa con una frecuencia diferente (McCreery, 2005). Esta diferencia de energía es la que el material absorbe y es disipada como una energía de vibración de la molécula. Esto proporciona información sobre la composición química del material, ya que cada molécula presenta una frecuencia de vibración distinta. Posteriormente, esta energía se disipa en forma de calor. Debido a que la dispersión Raman es muy baja, la disipación de calor no causa un aumento medible en la temperatura del material. Aquí vale la pena aclarar que las vibraciones Raman son modos de vibración específicos excitados por la radiación electromagnética durante la espectroscopía Raman, mientras que las vibraciones térmicas son el movimiento aleatorio de las moléculas debido a su energía térmica.

La dispersión Raman puede ocurrir de dos formas:

- En la dispersión Raman Stokes, un fotón incide y excita a la molécula desde un estado base fundamental a un estado virtual, y luego se relaja a un estado vibracional. En este caso, la frecuencia del fotón dispersado es menor que la del fotón incidente.
- En la dispersión Raman Anti-Stokes, la molécula se encuentra en un estado base vibracional y se relaja a un estado base fundamental. En este caso, la frecuencia del fotón dispersado es mayor que la del fotón incidente (revisar figura 1.5) (Turrell y Corset, 1996).

A temperatura ambiente, la cantidad de moléculas en estados excitados vibracionales es bastante baja. Esto implica que la dispersión Raman anti-Stokes, donde las moléculas se relajan de un estado base vibracional a un estado base fundamental, es menos intensa en comparación con la dispersión Raman Stokes. **Por lo tanto, cuando se realiza espectroscopía Raman, es más común observar la dispersión Raman Stokes en lugar de la anti-Stokes (Schrader, 2008).** Basado en lo mencionado anteriormente, la espectroscopía Raman se ha convertido en una de las técnicas más utilizadas en diversas áreas, ya que ofrece numerosas aplicaciones, tales como:

- Caracterización vibracional de materiales: La espectroscopía Raman permite obtener información detallada sobre la composición y estructura de los materiales, tanto cristalinos

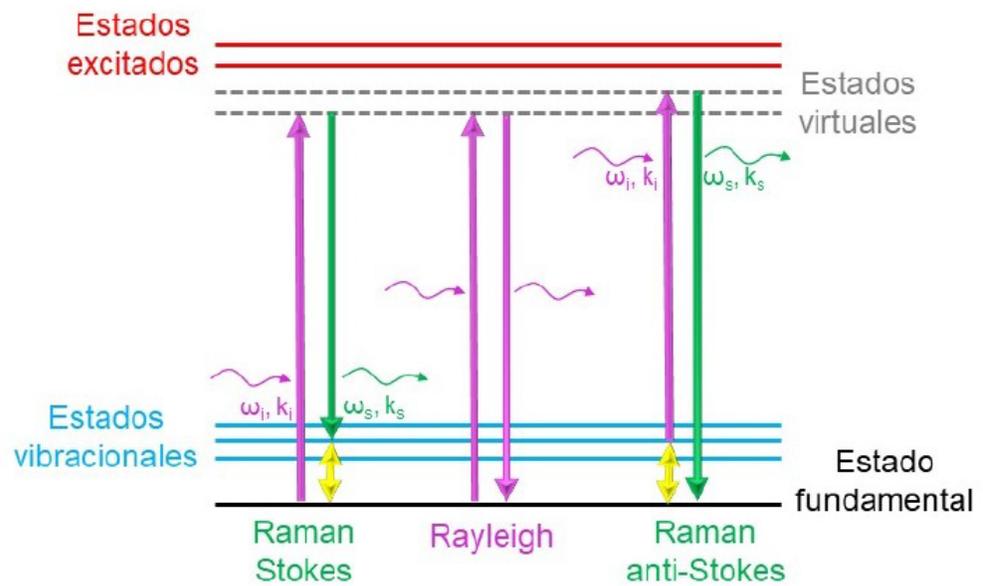


Figura 1.5: Esquema de niveles de energía de la dispersión Rayleigh y Raman.

como amorfos. A través del análisis de los espectros Raman, es posible identificar los componentes presentes en una muestra y determinar su distribución y concentración.

- Determinación de la estructura cristalográfica: La técnica Raman puede proporcionar datos sobre la estructura cristalina de un material, incluyendo la orientación de los cristales, la presencia de defectos estructurales y las vibraciones de las redes cristalinas.
- Estudio de modos de baja frecuencia de plasmones: La espectroscopía Raman permite detectar y analizar los modos de baja frecuencia de plasmones en materiales, lo que proporciona información valiosa sobre las propiedades ópticas y electrónicas de los plasmones.

Con los avances en la tecnología láser, se han desarrollado diversas técnicas y metodologías de espectroscopía Raman, ampliando su aplicabilidad en campos que van desde la medicina hasta la ingeniería de materiales. Esta versatilidad ha contribuido al crecimiento y diversificación de su uso en diferentes disciplinas científicas y tecnológicas.

En el presente trabajo, se utilizó la espectroscopía Raman, para corroborar que efectivamente se conservan los plasmones de superficie de nanopartículas de oro fabricadas y estudiadas en una tesis previa del Dr. Cigarro (Mayorga, 2021) que fueron diseñadas para ser utilizadas en un futuro próximo como biosensores. La hipótesis de este trabajo es que dada la gran magni-

ficación de la respuesta óptica (Raman) que se presenta, consideramos que hay una cantidad suficiente de plasmones de superficie sujetos a condensación, que posiblemente puedan mostrar alguna de las características de acoplamiento fuerte anteriormente discutidas.

La espectroscopia Raman es una técnica ampliamente utilizada para estudiar los modos vibracionales y rotacionales de las moléculas, lo cual proporciona información sobre la composición química, la estructura cristalina y los modos de baja frecuencia, como los plasmones. **Esta técnica se basa en la dispersión inelástica de la luz monocromática** (Toporski et al., 2011).

1.4. Métodos de caracterización óptica de materiales

Cuando la radiación electromagnética interactúa con la materia, se producen varios efectos según las propiedades del material y del experimento usado como:

- Espectroscopía de UV/VIS
 - Luz transmitida
 - Luz absorbida
- Espectroscopía de reflectancia y/o reflectancia diferencial
 - Luz reflejada
- Espectroscopía de luz dispersada o espectroscopía Raman
 - Dispersada

Y cada uno de estos fenómenos da lugar a técnicas ópticas de caracterización de materiales, denominadas comúnmente espectroscopías, pues se trata de obtener la respuesta óptica del fenómeno asociado como una función de la energía o de la longitud de onda de la luz sujeta de estudio.

1.4.1. Luminiscencia

La fotoluminiscencia (PL) es una técnica no destructiva de caracterización óptica que implica iluminar una región específica del material que se desea estudiar. En este proceso, el material absorbe parte de la energía de la luz incidente y, como resultado, emite luz.

La fotoluminiscencia es ampliamente utilizada en diversas áreas de la industria y la investigación básica. Puede emplearse una variedad de fuentes de excitación, como lámparas, láseres

e incluso luz solar. Estos procesos pueden ocurrir en escalas de tiempo extremadamente cortas. Para abordar esta cuestión, se han desarrollado nuevas técnicas, como la fotoluminiscencia de tiempo resuelto. En esta variante, se utilizan pulsos de láser ultracortos con una duración de unos pocos nanosegundos (10^{-9} segundos) hasta femtosegundos (10^{-15} segundos). El uso de láseres pulsados ha permitido el desarrollo de nuevos métodos de caracterización en optoelectrónica e incluso en áreas biológicas.

En cuanto al fenómeno de la luminiscencia, este se manifiesta en materiales, organismos vivos y reacciones químicas, y puede dividirse en dos categorías principales (Sotelo Gonzalez et al., 2013)

- Fosforescencia.

- Fluorescencia.

La fluorescencia es un fenómeno óptico en el cual una molécula absorbe un fotón de alta energía y emite un fotón con una energía menor (longitud de onda más larga). La diferencia de energía entre los fotones absorbidos y emitidos se disipa como vibraciones moleculares (calor). Por lo general, el fotón absorbido se encuentra en la región ultravioleta, mientras que la luz emitida (luminiscencia) se sitúa en el rango visible.

En la fosforescencia, el material es excitado por una fuente de luz y continúa emitiendo luz incluso después de que se interrumpe la excitación. Esta emisión puede durar desde milisegundos hasta horas.

En resumen, la técnica de fotoluminiscencia consiste en iluminar un material para que absorba energía y emita luz como respuesta. La elección de la fuente de luz depende de factores como el tipo de emisión (continua o pulsada) y la longitud de onda de excitación. Estos procesos pueden tener lugar en escalas de tiempo extremadamente cortas.

En este trabajo se utiliza para determinar la formación o no de un gap polaritónico, es decir la aparición de dos diferentes bandas de energía resultado de la interacción de radiación con materia ilustrado en la figura 1.1. Aunado a esto, es posible empleando espectroscopías ultrarápidas determinar si existe acoplamiento luz materia y el régimen de acoplamiento, tal como se ilustra en la figura 1.2.

1.4.2. Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es un fenómeno luminiscente en el que se irradia continuamente una muestra de material en el rango visible (200-800 nanómetros) con el objetivo de excitarla y provocar su emisión en el rango visible o infrarrojo cercano (Mitra, 1976).

Este proceso se basa en la interacción de fotones a una longitud de onda específica con la muestra, los cuales son parcialmente absorbidos por la estructura electrónica del material, generando una foto-excitación. Esta foto-excitación hace que los electrones pasen a un estado energético superior. Con el tiempo, estos electrones se desexcitarán, perderán energía y volverán a niveles de energía inferiores, liberando el exceso de energía en forma de radiación, lo que conocemos como fotoluminiscencia (PL) (Yu, 2010). Es importante mencionar que durante la desexcitación, además del proceso radiativo de emisión de luz, también pueden ocurrir procesos no radiativos, como la producción de fonones, que son vibraciones en la red cristalina de un material. Durante la desexcitación, parte de la energía excitada puede transferirse a los fonones, lo que provoca su generación y aumenta la temperatura del material. Este proceso no radiativo disipa la energía sin emisión de luz y puede reducir la eficiencia de la fotoluminiscencia.

La energía de la luz emitida está relacionada con la diferencia de energía entre los niveles energéticos involucrados en la transición que ocurre entre estados excitados y estados de equilibrio.

Para excitar el material, se puede utilizar una lámpara de luz blanca o un láser, siempre asegurándose de que la energía de excitación sea igual o mayor que la energía de la banda prohibida del material en estudio. La luz emitida se recoge mediante un monocromador y un fotodetector (como un fotodiodo o un CCD), para luego ser procesada por una computadora. Esta técnica es no destructiva. En algunos equipos, la muestra se enfría para mejorar la eficiencia de la recombinación electrón-hueco (excitón) tratándose de semiconductores y minimizar los procesos no radiativos.

1.4.3. Espectroscopia ultrarrápida

Las técnicas y tecnologías de las espectroscopías ultrarrápidas proveen un método para la investigación de fenómenos físicos, ya sea para las ciencias físicas o biológicas. Ultrarrápido es

un término típicamente usado para describir que ocurren en una escala temporal de picosegundos (10^{-12} s) o mas rápida. Las fuentes principales de pulsos cortos de radiación coherente han sido los láseres de modos amarrados, los cuales emiten trenes de pulsos ópticos ultracortos en la región espectral visible o infrarroja cercana. En años recientes, se ha incrementado el interés por pulsos laser ultracortos en la region que va desde el ultravioleta hasta el infrarrojo y se han implementado nuevas técnicas de modulación óptica desarrollada y usadas inicialmente para los láseres Ti:Sa (Tsunami, Spectral Physics) de auto-modos bloqueados, que permiten pulsos de femtosegundos con estabilidad, confiabilidad y reproducibilidad.

1.5. La cuantificación de la interacción luz-materia empleando fotoluminiscencia

Como antes se menciona el grado de interacción entre la luz y materia caracteriza por la frecuencia de Rabi, que nos da a conocer la tasa de intercambio de la materia con un modo electromagnético, en esta interacción se conocen dos regímenes: el de acoplamiento débil que se manifiesta con la emisión de luz espontanea e incoherente como en las lámparas fluorescentes y diodos emisores de luz, el régimen de acoplamiento fuerte se da cuando la frecuencia de Rabi excede la tasa de amortiguamiento del modo electromagnético, se logra manifestar oscilaciones coherentes (vease figura 1.2) de energía debido al intercambio entre la materia y el subsistema fotónico, esto nos lleva a tener una modificación en la respuesta espectroscópica del sistema lo que origina el surgimiento de dos nuevos modos normales, este fenómeno es conocido como desdoblamiento de Rabi. Esto es de interés ya que al existir un acoplamiento fuerte entre luz y materia se permite ver efectos como condensados de Bose-Einstein y la superfluidez, siempre y cuando se tenga la instrumentación adecuada, como lo son los espectroscopios ultra rápidos.

Para ver la descripción de la interacción de un emisor cuántico (QE) como lo puede ser un átomo, molécula, exciton, . . . con un modo electromagnético dentro de una cavidad óptica, tenemos el modelo mas sencillo para lograr efectos inherentes a los emisores cuánticos reales, consideremos un sistema de dos niveles (Two Level Sistem-TLS) con $|g\rangle$ estado base, $|e\rangle$ estado excitado, que estaran separados por una energía de transición $\hbar\omega_0$, entonces se tiene el Hamiltoniano del QE

$$H_{QE} = \hbar\omega_0 \hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma} \quad (1.4)$$

Con $\hat{\sigma} = |g\rangle \langle e|$ el operador de aniquilación, y su conjugado $\hat{\sigma}^\dagger = |e\rangle \langle g|$ el QE es caracterizado

por un momento dipolar de transición $\mathbf{d}_{eg} = \langle e|q\hat{r}|g\rangle$ siendo q la carga elemental [Baranov et al. \(2017\)](#).

Cuando se tiene un acoplamiento entre el QE y una cavidad óptica resultan dos casos como ya se ha mencionado anteriormente. Para el primer caso tenemos el régimen de acoplamiento débil donde el QE es excitado y tiene un decaimiento exponencial hacia el estado base con una velocidad γ y tiene una emisión espontanea de un fotón. La presencia de la cavidad modifica la densidad local de estados ópticos y siguiendo la regla de oro de fermi se obtiene una tasa de descomposición (revisar figura 1.2 a).

El segundo caso que el de interés para nosotros es el régimen de acoplamiento fuerte en donde se produce un intercambio de energía coherente entre el QE y el modo de cavidad se tiene la tasa de este intercambio Ω cumple con la característica de que es el proceso de descomposición más rápido que ocurre en el sistema por esta razón la dinámica de decaimiento en este régimen es muy diferente al otro caso (revisar figura 1.2 b). Entonces el modo de la cavidad se describe mediante un hamiltoniano estándar $\hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a}$ donde ω es la frecuencia modal y \hat{a} el operador de aniquilación de fotones. Ahora la interacción emisor-cavidad viene mediada por un término de dipolo eléctrico $\hat{\mathbf{d}} \cdot \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_d)$ donde $\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_d) = \varepsilon(\hat{a}^\dagger + \hat{a})$ es el operador de campo eléctrico.

Ahora una aproximación comunmente utilizada en óptica cuántica y resonancia magnética donde se ignoran los términos de un hamiltoniano que oscilan rápidamente, conocida como aproximación de onda oscilatoria e ignora términos como: $\hat{a}\hat{\sigma}$ y $\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}^\dagger$, se logra escribir el hamiltoniano con la forma de Jaynes-Cummings (JC)

$$H = \underbrace{\hbar\omega_0\hat{\sigma}^\dagger\hat{\sigma}}_{\text{Termino del QE}} + \underbrace{\hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a}}_{\text{Termino de la Cavidad}} + \underbrace{\hbar g(\hat{\sigma}\hat{a}^\dagger + \hat{\sigma}^\dagger\hat{a})}_{\text{Termino de interaccin}} \quad (1.5)$$

Aquí g es el acoplamiento que viene dado por $g = -\mathbf{d}_{eg}\frac{\varepsilon}{\hbar}$, en el caso en el que el acoplamiento no exista es decir $g = 0$, los estados propios del sistema vienen siendo los de un producto directo de los estados atómicos $|g\rangle$, $|e\rangle$ y los estados de Fock de la cavidad $|n\rangle$. Por otro lado si consideramos que existe una interacción resonante el resultado del hamiltoniano es conocido como espectro de estados vestidos ligeros:

$$|n, \pm\rangle = \frac{|g, n\rangle \pm |e, n-1\rangle}{\sqrt{2}}, n \geq 1 \quad (1.6)$$

Número de muestra	Etiquetado de muestra	Valor de g ($n=1$)
1	i)	0.085eV
2	ii)	0.08eV
3	iii)	0.079eV
4	iv)	0.785eV

Tabla 1.1: Identificación de las muestras con su respectivo tiempo de deposito de la capa de oro

Con su espectro de energías:

$$E_n^\pm = n\hbar\omega_0 \pm g\sqrt{n}, n \geq 0 \quad (1.7)$$

En la figura 1c se logra ver como el acoplamiento modifica el espectro del sistema, teniendo un gap de:

$$\Omega = E_+ - E_- = 2g\sqrt{n} \quad (1.8)$$

Esta ecuación es muy importante, pues permite calcular a partir de la medición experimental del decaimiento oscilatorio a la constante de acoplamiento g . Entonces el gap Ω es entre los estados polaritonicos superior e inferior del sistema acoplado y se le conoce como Rabi splittin (desdoblamiento de Rabi). A partir de los resultados obtenidos en la sección 2.3.2, en donde experimentalmente conocemos el valor de Ω para cada una de las muestras y mediante la ecuación 1.8 calculamos las diferentes constantes de acoplamiento que se muestran en la tabla 1.1

También se puede observar que el estado base global $|g\rangle \otimes |0\rangle$ no se ve afectado por este acoplamiento (termino de interacción del hamiltoniano) dando $E_0 = 0$ como energía del estado base. La forma anarmónica de los niveles de energía en un diagrama de dispersión (de bandas) es conocida como escalera de JC quien posee un efecto óptico de bloquear fotones que no es mas que una señal de la existencia de interacción luz materia (revisar figura 1.2 c). Este bloqueo surge a partir de que un sistema fuertemente acoplado absorbe un fotón resonante causando la excitación al primer estado polaritonic $|1, \pm\rangle$, de la misma forma anarmónica de la escalera de JC se ve que la excitación bloquea la absorción de un segundo fotón con la misma energía, lo que permite un respuesta no lineal con un solo fotón. Algo muy importante por mencionar es el hecho de que el acoplamiento que describe el hamiltoniano de JC es indistinto a cualquier interacción de cavidad-QE, sin embargo, debido al bloqueo de fotones y desfases del sistema puede que el Rabi splitting desaparezca. Entonces para modelar los distintos casos se

opta por introducir pérdidas asociadas con procesos de interacción incoherentes. La manera de hacerlo es introduciendo un hamiltoniano con energías complejas de QE, $\omega_0 - i\gamma_{QE}$ y la cavidad $\omega - i\gamma_{cav}$. Para encontrar las energías propias en un subespacio donde este una excitación simple $n = 1$ se logra diagonalizando el hamiltoniano no hermitiano siguiente:

$$H_{\ell_{oss}} = \begin{pmatrix} \omega_0 - i\gamma_{QE} & g \\ g & \omega - i\gamma_{cav} \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

Con γ_{cav} y γ_{QE} como la razón de decaimiento de las amplitudes de la cavidad fenomenológica y el emisor cuantico respectivamente, cuyo anchos completos la mitad del máximo (FWHM) resultan ser $2\gamma_{cav}$ y $2\gamma_{QE}$.

Despues de la diagonalización del hamiltoniano se obtienen las energías de los 2 estados polaritonicos dadas por la siguiente ecuación:

$$E_{\pm} = \frac{\omega + \omega_0}{2} - \frac{i}{2}(\gamma_{QE} + \gamma_{cav}) \pm \sqrt{g^2 + \frac{1}{4}(\delta - i(\gamma_{QE} - \gamma_{cav}))^2} \quad (1.10)$$

Donde $\delta = \omega - \omega_0$ es la desintonización. Esto nos lleva a que en el caso resonante $\omega = \omega_0$ el desdoblamiento de rabi entre estos estados es $\Omega = \sqrt{4g^2 - (\gamma_{QE} - \gamma_{cav})^2}$, por lo tanto el desdoblamiento es real cuando $2g > |\gamma_{QE} - \gamma_{cav}|$ y por lo tanto es experimentalmente observable.

El cumplimiento de esta condición no garantiza la observación de los 2 picos espectrales. La condición adecuada para que esto ocurra es que el desdoblamiento de Rabi Ω excede la anchura a media altura (FWHM) del polariton ([Baranov et al., 2017](#)).

$$\Omega > \gamma_{QE} + \gamma_{cav} \quad (1.11)$$

A partir de la ecuación (1.8) el régimen de acoplamiento fuerte se puede visualizar con los espectros de fotoluminiscencia (PL). El lograr un acoplamiento fuerte entre luz materia requiere la combinación de dos factores. La constante de acoplamiento g y el ancho de línea de la cavidad.

Por otro lado, para obtener un aumento en el desdoblamiento de Rabi se puede hacer que un conjunto de QE idénticos se acoplen a una cavidad: es importante mencionar que el espectro del sistema cambia cuando mas de un QE se involucra en la interacción. Un sistema de N emisores cuánticos que se acoplan al mismo modo electromagnético, se describe mediante un hamiltoniano conocido como Tavis-Cummings que no es mas que la generalización del de

Jaynes-CummingsMostrado en la ecuación 1.2).

$$\mathcal{H}_{T-C} = \underbrace{\sum_j \hbar\omega_0 \hat{\sigma}_j^\dagger \hat{\sigma}_j}_{\text{Terminos de los QE}} + \underbrace{\hbar\omega \hat{a}^\dagger \hat{a}}_{\text{Termino de la Cavity}} + \underbrace{\hbar \sum_j g_j (\hat{\sigma}_j \hat{a}^\dagger + \hat{\sigma}_j^\dagger \hat{a})}_{\text{Terminos de interaccion}} \quad (1.12)$$

El estado fundamental del sistema global $|G\rangle = |g, \dots, g\rangle \otimes |0\rangle$ no se ve afectado por la interacción. Ahora si los QE son idénticos y todos acoplados a la cavidad $g_j \equiv g$ lo mas interesante y relevante es una excitación única entonces el hamiltoniano (1.9) tiene dos estados vestidos brillantes:

$$|1, \pm\rangle = \frac{|g, \dots, g\rangle |1\rangle \pm \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \hat{\sigma}_j^\dagger |g, \dots, g\rangle |0\rangle}{\sqrt{2}} \quad (1.13)$$

Cuyos eigenvalores vienen dados por:

$$\omega_{\pm} = \omega_0 \pm \sqrt{N} g \quad (1.14)$$

Ademas de los dos estados brillantes, en el subespacio de excitación unica también contienen $(N - 1)$ estados oscuros que son ortogonales a $|1, \pm\rangle$. La función de onda para estos estados oscuros se escribe de la forma $|D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\sigma}_1^\dagger - \hat{\sigma}_j^\dagger) |G\rangle$ con $j > 1$. Estos estados no se acoplan a los componentes fotónicos y sus energías son iguales a la de los emisores cuánticos que no están acoplados al sistema QE-cavidad $\hbar\omega_0$. Estos estados conocidos como estados oscuros puesto que su momento dipolar de transición entre el estado fundamental global $|G\rangle$ y cualquiera de estos estados es 0. Es claro que cualquier superposición lineal de los estados oscuros de la forma en que se escribió es también una solución del hamiltoniano TC. Una vez establecido los enfoques básicos para el acoplamiento fuerte, describiremos nuestro sistema de estudio que creemos que presanta el fenómeno de desdoblamiento de Rabi (Baranov et al., 2017).

1.6. Discusión

En adición a lo mencionado en las otras secciones comentamos las características mas importantes del Hamiltoniano de Tavis-Cummings utilizado en la descripción del sistema de nanopartículas como cavidad resonante con la rodamina como emisor cuántico y Gross-Pitaevskii utilizado en la descripción de sistemas basados en átomos ultrfríos. Como anteriormente se dijo el Hamiltoniano de TC es una generalización del hamiltoniano de Jaynes-Cummings puesto que esta trata de un solo emisor cuántico (QE) confinado y en la práctica es extremadamente

difícil aislar un sólo QE por lo que es necesario describir la interacción del campo con un conjunto de QE que se comportan de forma colectiva por ello se usa la generalización TC y se usa un ensamble de emisores cuánticos. Por lo tanto, el Hamiltoniano de Tavis-Cummings

- Es un modelo que aun sigue en estudio.
- Es utilizado en información cuántica y en circuitos de QED.
- Tiene la característica de que cumple con el algebra bosonica.
- Como es el caso de esta tesis se utiliza para estudiar la emisión coherente de un sistema de N átomos de 2 niveles que interactúan con un solo modo de cavidad.
- Es una ecuación integro-diferencial.
- Los hamiltonianos JC y TC pierden grados de libertad respecto de átomos ultrafríos debido a que su dimensionalidad es reducida de 3 a 2.

Por otro lado la ecuación de Gross-Pitaevskii también conocida como ecuación de Schrödinger no lineal usada para describir el estado fundamental de un sistema de bosones interactuantes, fue desarrollada por Eugene Gross y Lev Pitaevskii de manera independiente hacia 1961.

- Describe el estado base de un sistema cuántico de Bosones idénticos.
- Es una ecuación modelo, para la función de onda de partícula de un condensado de Bose-Einstein.
- Es difícil encontrar soluciones exactas y por ello se usan varios métodos de aproximación.
- Es una ecuación diferencial parcial y tiene soluciones solitónicas.
- Dimensionalidad 3

También vale la pena mencionar en el caso de condensados de átomos ultrafríos tenemos un potencial externo de confinamiento ec. 0.1 podríamos decir que este se encarga de mantener los átomos en una región limitada del espacio, lo que permite la formación y estabilización del condensado, en el caso de condensados de polaritones la cavidad óptica mantiene a los fotones capturados, así interactúan con los plasmones y dado que la cavidad mantiene un mayor tiempo a estas interacciones, se crean las partículas híbridas denominadas polaritones, y

estos son los que serán susceptibles de el fenómeno de condensación. Si bien parece que tanto la cavidad para el caso de condensación de polaritones y el potencial externo en el caso de átomos ultrafríos están encargados de mantener en confinamiento a las partículas y eso mismo permite que sea factible observar el fenómeno de condensación. También tenemos que en el caso de átomos ultrafríos tenemos una densidad de condensado dada por ec. 0.9, ¿podemos pensar en un análogo en la formulación de polaritones?, fijándonos simplemente en el modulo del valor de expectación del operador de campo, hay expresiones que dependen del número de QEs, pero estas nos dan como resultado del acoplamiento. Esto nos lleva a pensar en ver al acoplamiento no como una «fuerza» sino como una densidad de «cosas» interactuantes.

Motivados por toda la teoría respecto a los dos esquemas que planteamos, en este trabajo estudiamos un sistema nanoestructurado fácilmente reproducible en el laboratorio que manifiesta características espectrales que nos sugieren que existe un acoplamiento fuerte luz-materia. Se realizaron algunas caracterizaciones ópticas para mostrar que dichas características vayan de acuerdo con lo que la teoría nos menciona, **también hicimos una comparación con otros sistemas reportados en la literatura para ver que nuestros resultados sean físicamente razonables.**

Resulta muy interesante que se den fenómenos de condensación a temperatura ambiente y fuera del equilibrio, esto gracias a que la longitud de onda de De Broglie para los polaritones a temperatura ambiente es comparable con la longitud de onda de la luz de excitación esto puede deberse a las propiedades de los materiales y las estructuras utilizadas, así como a las condiciones específicas del experimento. Observar esto en un sistema altamente reproducible y fácil de lograr, además comprobar que realmente hay un acoplamiento en nuestro sistema plasmonico es un primer paso para poder seguir estudiando al sistema, así como otros fenómenos que se logren observar.

Entonces realizamos experimentos primeramente de espectroscopía raman, para corroborar que efectivamente las nanoestructuras siguen estables y capaces de generar plasmones y/o que la rodamina no se ha degradado con el paso del tiempo, despues hacemos fotoluminiscencia (PL) a temperatura ambiente donde observamos algo que presumiblemente es el desdoblamiento de los estados cuánticos de los polaritones conocido como desdoblamiento de Rabi, tratamos de mostrar que verdaremente se trata de un desdoblamiento de los niveles puesto que concuerda con los limites que la teoría da.

Luego hicimos espectroscopia ultrarrápida para poder ver el perfil de decaimiento de la emisión de fotones, ya que posiblemente haya reabsorción de los fotones que se encuentran en la cavidad y determinar el régimen de acoplamiento, encontramos por similitud con perfiles reportados en la literatura e ilustrados en la figura 1.2 que presumiblemente estamos en un régimen de acoplamiento fuerte.

Capítulo 2

Obtención de NP's de Oro y Desarrollo Experimental

Es sabido que los condensados de Bose-Einstein se crearon con átomos alcalinos ultrafríos y la conexión entre la superfluidez y BEC fue confirmada precisamente con experimentos de este tipo, si bien estos condensados permiten esencialmente una descripción en equilibrio, el marco teórico-conceptual que describe la fenomenología va avanzando y se expande a otros sistemas que no necesariamente están en equilibrio, aquí es donde las ya nombradas partículas híbridas⁹ de excitones (o polaritones, etc) junto con los fotones producidos y encerrados en la cavidad comienzan a tener importancia, ya que muestran efectos de condensación e interacción. El fenómeno de BEC se ha observado en un número limitado de sistemas con condiciones muy específicas, por lo que es necesario buscar sistemas análogos que pueden ser factibles para poder observar el fenómeno como escalas de tiempo, temperaturas y espacio de esta forma poder abrir nuevas rutas de investigación y aplicaciones tecnológicas.

2.1. Sustancias y Materiales

Parte de las muestras que fueron objeto de estudio fueron donadas por el Dr. Oscar Eduardo Cigarroa Mayorga quien los utilizó en su tesis doctoral: Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro sobre alúmina porosa para detección de biomarcadores mediante espectroscopía SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) además donó algunos materiales como rodamina 6G, así como hojs de aluminio.

Para ello se consiguió una hoja de aluminio (Al, SIGMA: 326860-3.6G), obleas de silicio de dos pulgadas de diámetro y orientación (100), ácido oxálico (C₂H₂O₄, SIGMA: 247537-500G),

⁹Los excitones y polaritones pueden describirse tanto como partículas de materia (excitones) como entidades híbridas de materia y energía (polaritones), dependiendo de cómo se muestren y se estudien en un contexto específico.

ácido perclórico (HClO₄, SIGMA: 311421-250ML), ácido fosfórico (H₃PO₄, SIGMA: 695017-500ML), hidróxido de sodio (NaOH, SIGMA: 306576-100G), rodamina 6G (R6G, C₂₈H₃₁N₂O₃Cl, SIGMA: 56226-25MG) y agua desionizada (H₂O, SIGMA: W4502-1L, 18 MΩ).

Todos los reactivos químicos fueron usados sin ningún tratamiento previo o purificación adicional.

2.1.1. Rodamina 6G como emisor cuántico

La rodamina 6G (R6G) es un colorante altamente fluorescente. Su fórmula química es:



Y tiene una solubilidad en agua de $20g L^{-1}$ a 25C. La absorbancia de R6G varía entre 400 y 700 nanómetros en diferentes disolventes (Kubin y Fletcher, 1982) también un dato importante es que tiene una emisión en el rango de 550 a 580 nanómetros por lo cual en las mediciones de fotoluminiscencia se espera tener emisión por parte de la rodamina 6G (Yoshino et al., 1998).

Este compuesto se utiliza comúnmente como un tinte trazador en el agua para determinar la velocidad y dirección del flujo y transporte. Debido a su naturaleza fluorescente, los tintes de rodamina se pueden detectar de manera sencilla y económica utilizando instrumentos como los fluorómetros. La rodamina se aplica ampliamente en diversas áreas, incluyendo aplicaciones biotecnológicas, microscopía de fluorescencia, citometría de flujo, espectrometría de correlación de fluorescencia, ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay), entre otras técnicas. (Mayorga, 2021)

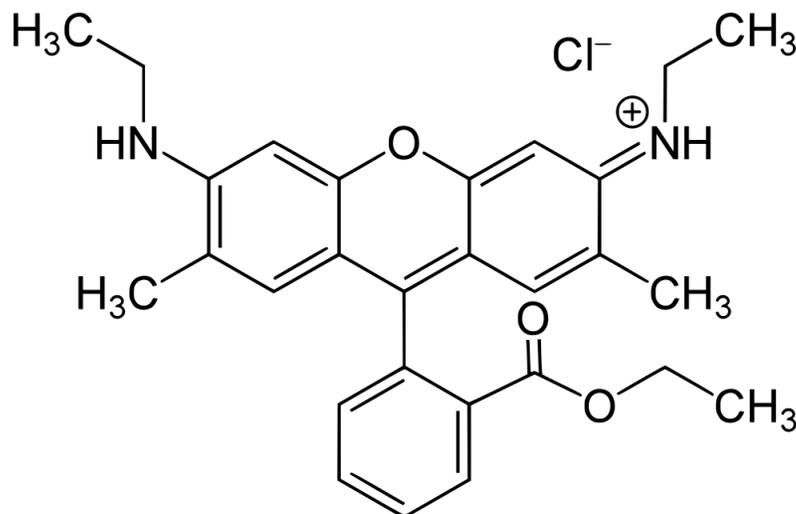


Figura 2.1: La Figura muestra una representación de la estructura química rodamina 6G. (Al-Kadhemy et al., 2014)

2.2. Síntesis de las muestras

2.2.1. Síntesis de soporte poroso de alúmina

Para obtener las muestras usadas en los experimentos primero se tuvo que sintetizar el soporte de AAO. Lo primero es sintetizar el soporte de AAO (óxido de alumina anodizada) mediante el método conocido como anodización en dos pasos. Luego, la hoja de Al se corta en formas circulares de 10mm de diámetro para tener una mejor manipulación de estas, se pulen mecánicamente hasta que su superficie se como la de un espejo. Posteriormente, el Al fue pulido electroquímicamente dentro de una solución de ácido perclórico mezclado con etanol a una tasa de volumen de 4:1 usando un potenciostato y bajo un voltaje continuo de 20 V (respecto al electrodo de referencia) durante 1 min a temperatura ambiente. Los residuos de ácidos perclórico se eliminaron limpiando las muestras secuencialmente por medio de 4 ciclos de baños ultrasónicos, alternando entre agua desionizada y metanol durante 10 minutos cada uno; después, las muestras fueron secadas bajo un flujo de nitrógeno.

El sustrato pulido se anodizó para formar la alúmina sobre la superficie de Aluminio mediante un potenciostato en una solución de ácido oxálico 3 M con una diferencia de potencial de 20 V esto con respecto al electrodo de referencia durante 2 horas a 4°C, la primera capa de alúmina se disolvió en una solución de ácido fosfórico 0.5 M durante 20 min, y luego se realizo un segundo proceso de anodización, manteniendo los mismos parámetros de la primera anodización, pero cambiando el tiempo hasta 6 horas. Terminando el proceso de anodización en

dos pasos, las muestras se limpiaron mediante 6 ciclos de baños ultrasónicos, alternando agua desionizada y metanol durante 15 minutos cada uno, y luego se dejaron secar bajo flujo de nitrógeno. En la figura 2.2 se muestra el esquema de la obtención del AAO.

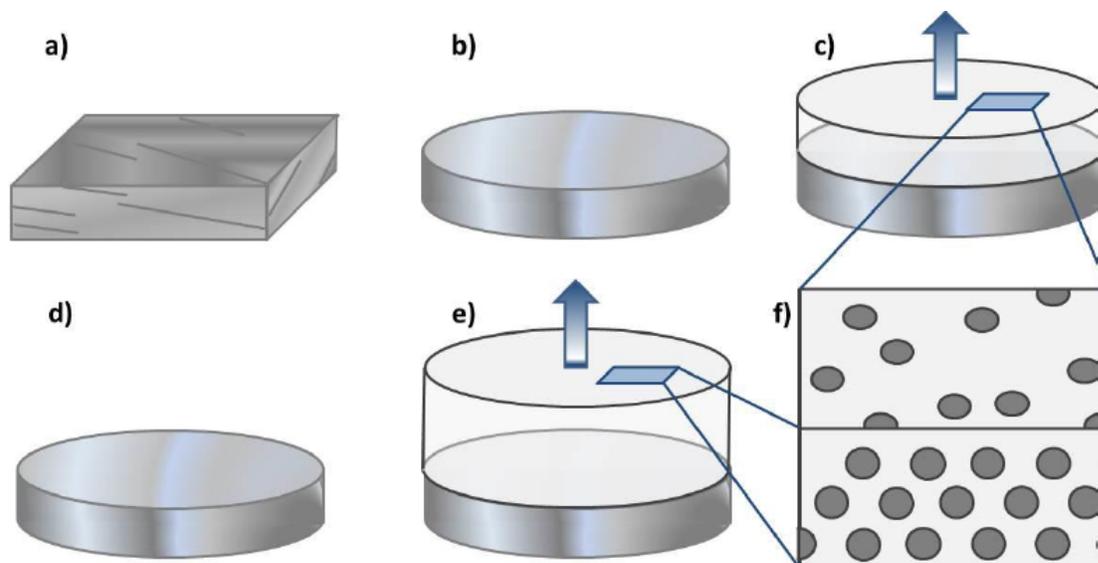


Figura 2.2: La ilustración presenta una representación gráfica de la evolución del material a través del proceso de síntesis utilizando AAO como soporte. En la imagen se muestra lo siguiente: (a) la adquisición comercial del material inicial, (b) el proceso de corte, pulido mecánico y electropulido, (c) el primer paso de anodizado, (d) la disolución de la capa de alúmina y (e) el segundo paso de anodizado. Asimismo, el esquema (f) muestra una comparación de las superficies resultantes del primer y segundo anodizado, según se describe en la literatura.

2.2.2. Síntesis de las nanopartículas metálicas

Después de haber concluido la síntesis del soporte poroso de alúmina, se deposita una capa de oro de espesor nanométrico como una capa precursora de la formación de nanopartículas. La capa de oro se deposita mediante un equipo de evaporación térmica (Falta checar el dato del equipo SEES) lo cual nos permite un gran control sobre el espesor nanométrico de la película de oro, empleando una densidad de corriente iónica de $16 \frac{mA}{cm^2}$ y un vacío de 5 Pa, después del depósito de oro, se realiza un tratamiento isotérmico en un horno horizontal con flujo de nitrógeno ($30 \frac{L}{min}$) a $450^{\circ}C$ durante 15 minutos. Después los sustratos fueron limpiados mediante cuatro ciclos de baños ultrasónicos de metanol durante 10 min y agua desionizada durante 15 min; por ultimo se secan los sustratos bajo flujo de nitrógeno.

Se muestra en la tabla 2.1 el etiquetado de cada muestra para los experimentos realizados en esta tesis, así como sus características de acuerdo a su fabricación.

Número de muestra	Etiquetado de muestra	Tiempo de depósito de capa precursora de oro (s)
1	i)	10
2	ii)	20
3	iii)	30
4	iv)	40

Tabla 2.1: Identificación de las muestras con su respectivo tiempo de depósito de la capa de oro

También se tiene en la imagen 2.3 el esquema del crecimiento de las nanopartículas de oro sobre el soporte poroso AAO. Es importante mencionar que presuponemos que la formación

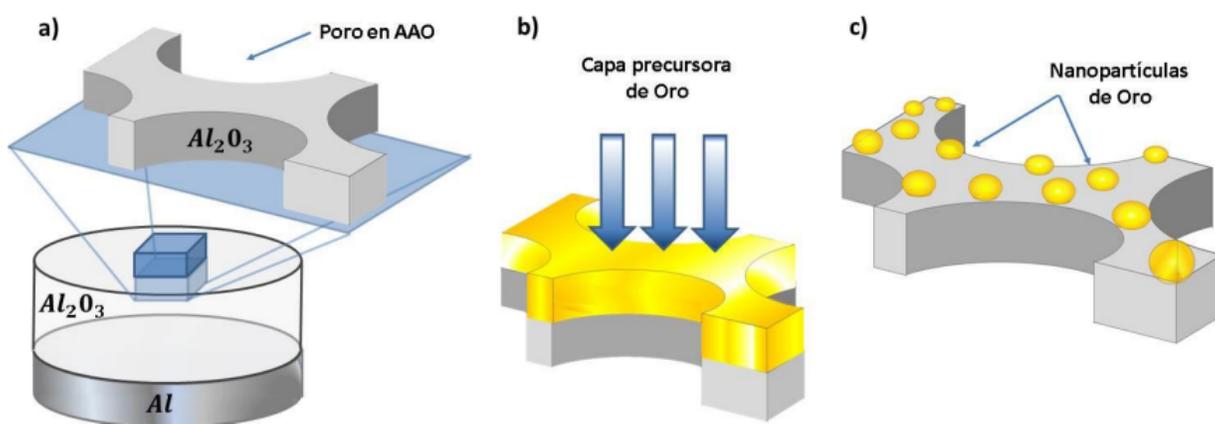


Figura 2.3: La ilustración exhibe una representación visual del proceso de decoración de AAO (óxido de aluminio anodizado) con nanopartículas de oro (AuNp). A continuación se detallan los pasos del proceso: a) Enfoque cercano a la superficie porosa de AAO: El acercamiento visualiza la proximidad entre las nanopartículas de oro y la estructura porosa del óxido de aluminio anodizado. b) Formación de la capa precursora de oro: En este paso, se crea una capa inicial compuesta de oro que se deposita sobre la superficie porosa de AAO. c) Formación de nanopartículas después del tratamiento térmico: Mediante un tratamiento térmico, la capa precursora de oro se somete a cambios estructurales, lo que da como resultado la formación de nanopartículas de oro bien definidas.

de clusters de nanopartículas de oro que en se muestran en (Mayorga, 2021) son las que posibilitan las cavidades resonantes que postulamos en el presente estudio. Se tiene en la figura 2.4 la vista frontal de las muestras en donde se observan las distancias de la cavidad resonante experimentalmente hablando. También se tiene apartir de lo anterior el tamaño (diámetro) promedio de las AuNPs sobre el soporte de AAO. Para la muestra (i) se encontró un valor de diámetro promedio de $9.7nm \pm 1.5nm$ para nanopartículas. A pesar del fenómeno de aglomeramiento de partículas que se observó en las muestras (ii), (iii), (iv), se tienen igualmente los valores promedio de $24.3nm \pm 5.3nm$, $31.1nm \pm 9.5nm$, $58.5nm \pm 8.7nm$ respectivamente.

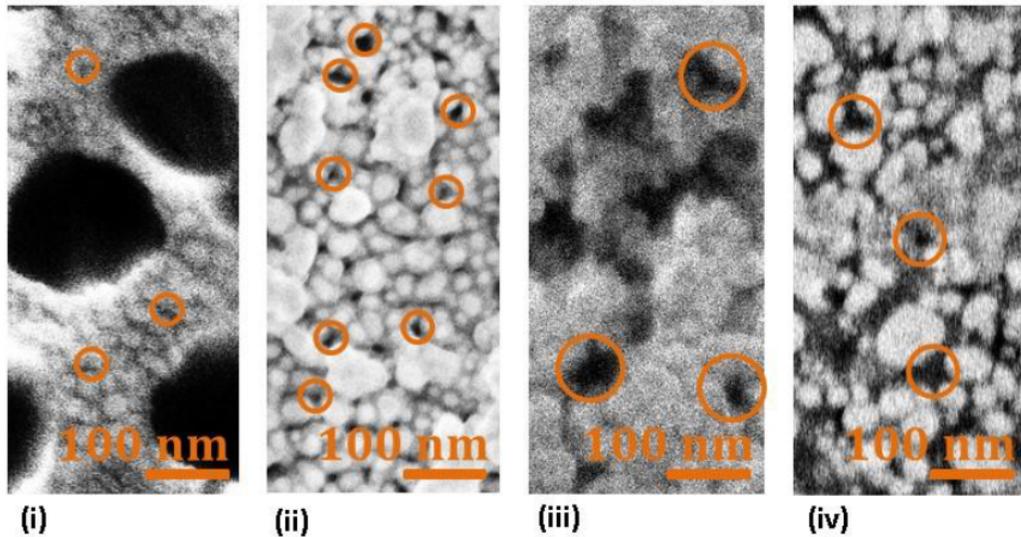


Figura 2.4: Fotografía de vista frontal de muestras obtenidas por FE-SEM y registradas por SE del sustrato de AAO tratado térmicamente y a su vez previamente recubierto con una capa de Oro de (i) 15 nm, (ii) 50 nm, (iii) 90 nm, (iv) 140 nm

2.3. Desarrollo Experimental

En esta sección hablaremos sobre las distintas caracterizaciones experimentales que se realizaron, para determinar si las muestras antes mencionadas, tienen algún tipo de acoplamiento entre luz y materia, además de que exista dicho acoplamiento, este debe caer en el régimen de acoplamiento fuerte (según se vio en la sección 1.5, se logra ver que poseen acoplamiento fuerte entonces son candidatas para poder observar el fenómeno de condensación de Bose-Einstein, sin embargo para poder observar dicho fenómeno sería necesario tener un equipo de espectroscopia ultrarápida donde se pueda sintonizar de forma precisa la frecuencia del láser pulsado además de que el láser sea de una longitud de onda donde el EQ tenga su máximo de absorción. Se tiene reportado en la literatura la observación experimental de condensados de Bose-Einstein de polaritones de plasmones superficiales en modos de red de una matriz de nanopartículas metálicas (Hakala et al., 2018) y estas son más complejas que los polaritones en donde su fabricación es laboriosa y compleja, por lo tanto lo investigado en esta tesis será relevante ya que si son aptas no es necesario tener muestras con nanopartículas de oro en un costoso arreglo con una geometría determinada.

2.3.1. Espectroscopia Raman

En la espectroscopia Raman, se ilumina la muestra con luz y las moléculas son excitadas. Cuando las moléculas vuelven a su estado fundamental, emiten fotones con frecuencias diferentes a las de la luz incidente. Estos fotones dispersados contienen información característica del material. Un espectrómetro Raman consta de tres componentes principales:

- Fuente de excitación,
- Sistema de muestreo
- Detector.

La fuente de excitación es típicamente un láser que proporciona luz monocromática. El sistema de muestreo puede incluir un microscopio o una sonda de fibra óptica. El detector se encarga de medir la intensidad y la frecuencia de los fotones dispersados.

Es importante destacar que la fluorescencia, que es la emisión de luz por parte de la muestra (que contiene rodamina 6G) cuando se excita con fotones de alta energía, puede interferir en la señal Raman. Para evitar esto, se utiliza un **sistema de acondicionamiento óptico compuesto por lentes y filtros antes y después de la interacción de la luz con la muestra** (Bonales et al., 2016). Este sistema ayuda a eliminar la fluorescencia no deseada y mejorar la calidad de la señal Raman. La figura 2.5 ilustra un esquema básico de un equipo de espectroscopia Raman, donde se pueden apreciar las diferentes etapas mencionadas anteriormente.

1. Inicia con la fuente de luz monocromática (laser).
2. Pasa por el sistema de acondicionamiento.
3. Llega a la muestra a través del aparato de muestreo.
4. Los fotones resultantes después del proceso de dispersión son guardados por el aparato de muestreo.
5. Otra etapa de acondicionamiento del haz.
6. llega al detector CCD (Charge coupled device).
7. Se registra la señal.

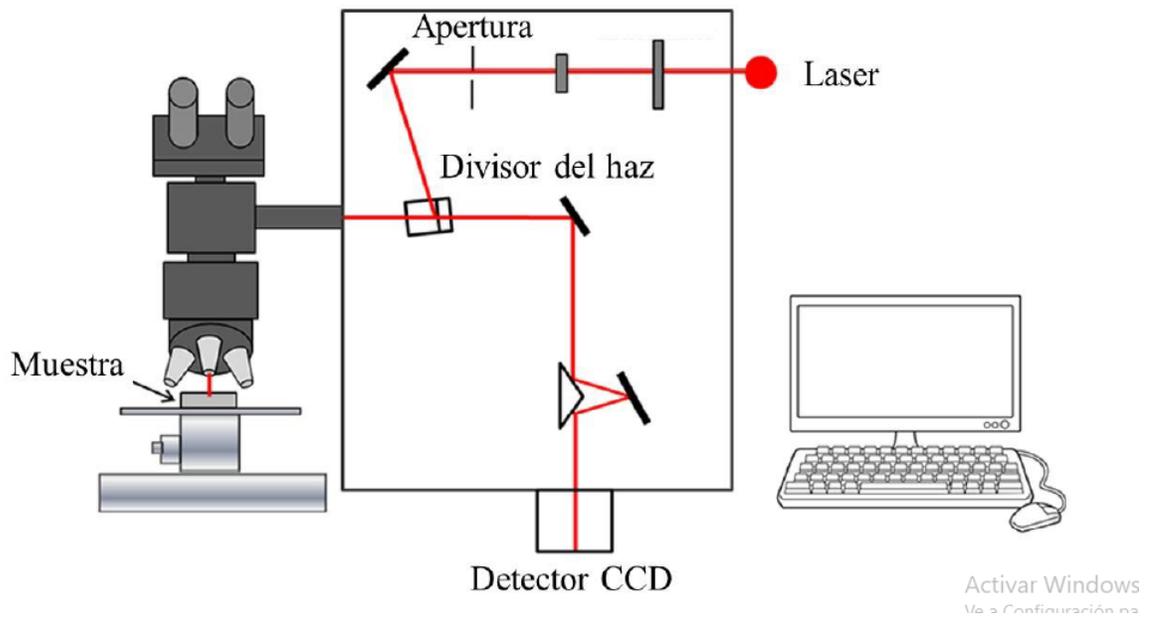


Figura 2.5: La figura muestra la representación esquemática de los componentes que integran un equipo de espectroscopía Raman. En él, se puede observar el proceso de medición de la muestra desde la fuente de luz monocromática, la interacción del haz con la muestra y la recolección de la señal mediante un sensor CCD (por sus siglas en inglés charge coupled device) (Mayorga, 2021)

8. Se transfiere a la computadora para su análisis.

Es importante mencionar que aunque las aplicaciones son cada día mayores y más diversificadas los constituyentes característicos de los arreglos experimentales para adquirir un espectro Raman se siguen conservando.

2.3.2. Fotoluminiscencia (PL)

Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron mediante la excitación de la muestra con un láser de helio-cadmio con una línea de excitación de 325 nm (modelo IM1301C de Kimmon), utilizando el fotodetector Hamamatsu (modelo R636P) y el monocromador 1404.85m double spectrometer.

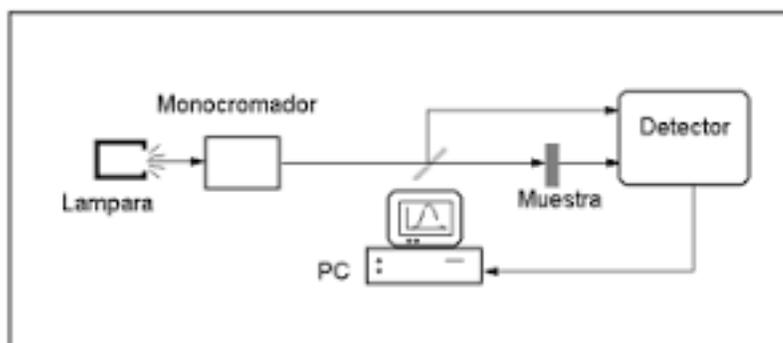


Figura 2.6: La figura muestra la representación esquemática de los componentes que integran un equipo de fotoluminiscencia.

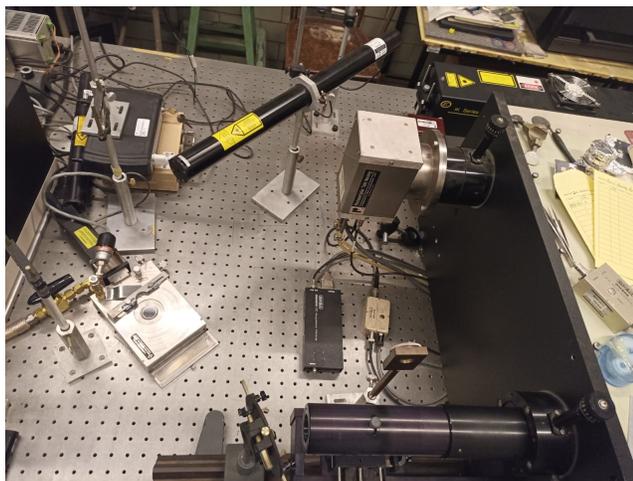


Figura 2.7: Fotografía del arreglo empleado en el laboratorio a cargo del Dr. Escobosa operado por M.C. Adolfo Tavira.

2.3.3. Fotoluminiscencia resuelta en tiempo

Se han empleado diversas técnicas para medir los espectros de fotoluminiscencia con una resolución temporal en el rango de picosegundos a femtosegundos. Estas técnicas no solo se utilizan para investigar la relajación de los portadores en heteroestructuras semiconductoras¹⁰, sino también para estudiar los procesos de transporte de portadores en nanoestructuras semiconductoras. Una técnica sencilla consiste en medir directamente la dinámica de la luminiscencia utilizando un fotodetector rápido y electrónica asociada. Los fotodiodos rápidos permiten lograr una resolución temporal en el rango de picosegundos para pulsos intensos. Sin embargo, una de las mejores técnicas para la medición directa es el uso de cámaras streak, como la utilizada en este estudio (streak camera Hammamatsu, modelo C4330). Estas cámaras pueden proporcionar tiempos inferiores a los 10 ps en modo de exploración sincronizada para señales repetitivas de baja intensidad. Las cámaras streak bidimensionales, que ofrecen información espectral y temporal de manera simultánea, se han convertido en herramientas atractivas y versátiles para la espectroscopia de fotoluminiscencia resuelta en tiempo en un rango temporal de 10 ps.

La fuente de luz laser ultracorto es un laser Ti:Sa sintonizable bombeado por un sistema de diodo laser Dd:YV04-LBO. La longitud de onda de este sistema laser es sintonizable en un rango alrededor de 600nm a 1000nm, pero el optimo es en 790nm. Usando un generador de segundo armónico, estos pulsos pueden ser convertidos a 400 nm, la potencia de salida del laser es cercana a 1W.

En la figura 2.8 se ve el esquema de configuración experimental para la técnica de fotoluminiscencia resuelta en tiempo (FLRT) con el que se cuenta en el Departamento de Física en el laboratorio a cargo del Dr. Miguel García Rocha También se tiene la foto de los componentes principales del arreglo experimental en la figura 2.9. La fuente de bombeo es un laser de diodos de estado solido con un doblador de frecuencias que tiene Vanadato de Itrio con neodimio (Nd:YVO4) como medio activo, posee una potencia de salida de 5 watts con emisión continua en el verde ($\lambda = 532nm$). El láser de bombeo consta de 3 partes:

¹⁰Las heteroestructuras semiconductoras son estructuras compuestas por diferentes materiales semiconductores en capas alternas, formando una interfaz bien definida entre ellos. Estas estructuras se crean mediante técnicas de crecimiento epitaxial, como la epitaxia de haz molecular (MBE) o la epitaxia de deposición de vapor químico (CVD), que permiten el crecimiento controlado de capas muy delgadas de diferentes semiconductores.

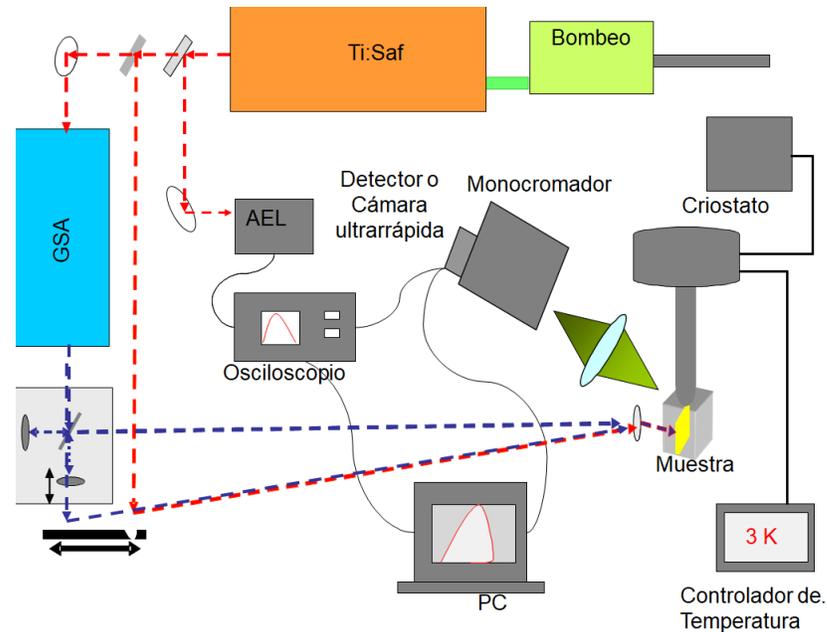


Figura 2.8: Esquema del sistema de fotoluminiscencia resuelta en tiempo

1. Cabeza del laser (Millenia).
2. Modulo de control (Controlador).
3. Fuente de potencia

La luz emitida por el laser de bombeo es dirigida al laser pulsado de Titanio-Zafiro, este laser de estado solido genera luz pulsada linealmente polarizada, con un ancho temporal del orden de femtosegundos ($60fs$) y una frecuencia de repetición de 80 MHz. Tiene como medio activo un cristal de titanio Zafiro, con emisión sintonizable en longitudes de onda en el infrarrojo de 710 a 810 nm, con una potencia de salida de (800mW). Se tienen 2 configuraciones: el que genera pulsos de femtosegundos y el que genera pulsos de picosegundos.

El láser de Titanio Zafiro (Spectra-Physics Tsunami) está formado de 5 partes principales:

1. Cabeza laser.
2. Módulo de electrónica.
3. Unidad para purga (filtro con nitrógeno).
4. Chiller.
5. Óptica y monturas.

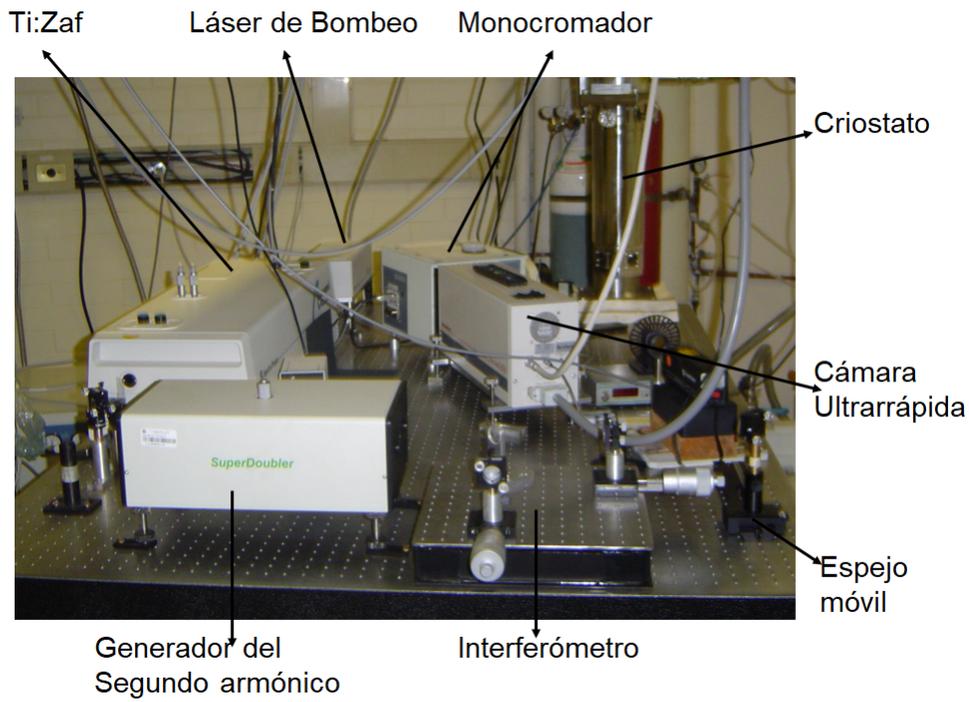


Figura 2.9: Fotografía del equipo experimental de fotoluminiscencia resuelta en tiempo

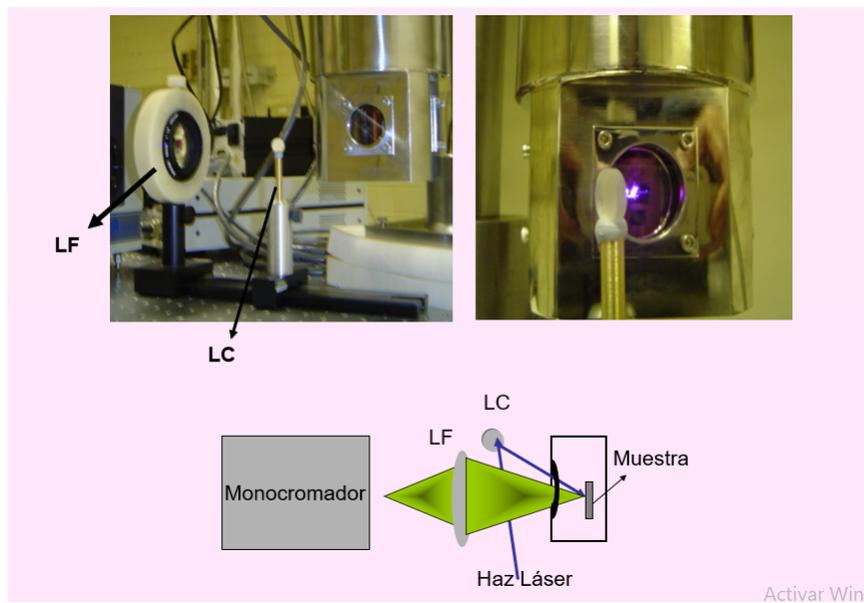


Figura 2.10: Fotografía y esquema de las lentes y monocromador.

La salida del laser de Ti:Zaf se acopla a través de un prisma y una rendija que son regulados por un par de micrómetros. La señal emitida de pulsos ultracortos a la salida del láser de Ti:Zaf, es dividida en dos partes, una de ellas es desviada y dirigida al Analizador de espectros (AE) utilizado para el diagnóstico (en tiempo real) de la señal de salida de sistemas de láseres pulsados.

Por consiguiente, la señal del pulso de luz entra al analizador y es monitoreada a través de un osciloscopio que muestra el espectro del láser, longitud de onda y forma del pulso. El laboratorio del Dr. Miguel García Rocha cuenta con un analizador de espectros (IST modelo E202), que opera en un intervalo de 350 a 1100 nm con una resolución óptica de 0.2nm y es sintonizable para láseres de pulsos ultracortos. Este sistema toma en tiempo real un diagnóstico de la duración del pulso y monitorea continuamente la salida espectral del sistema ultrarrápido.

La otra parte de la señal emitida por el laser de pulsos ultra cortos es dirigida por elementos ópticos (espejos) hasta incidir sobre la cara frontal del medio dispersor aleatorio. Los fotones que han sido transmitidos después de pasar a través del material dispersor, son enfocados al infinito con una lente (Nikon) y enviados a un monocromador (Triax 180, Jovin Yvon Spex Instrument) para eliminar longitudes de ondas indeseadas (son colimados). El monocromador es colocado frente a la cámara ultrarrápida , en la figura 2.11 se muestra el esquema para el funcionamiento de esta, cuya resolución temporal es $< 15ps$. El sistema de la cámara está formado por:

- Cámara.
- Unidad de control.
- Generador de retardos.
- Software HPD-TA (High performance digital temporal analyzer).

Mediante el uso del software, tenemos la capacidad de controlar tanto la cámara como el regenerador de retardos en el experimento, además de adquirir, almacenar y analizar las imágenes obtenidas. La adquisición de datos se realiza utilizando el método de fotones, implementado a través del software HPD-TA, el cual nos permite obtener imágenes que contienen la distribución de los tiempos de vuelo de los fotones.

Una de las ventajas destacadas de la cámara ultrarrápida y su software es la capacidad de realizar la adquisición de imágenes de forma acumulada, lo que nos permite seleccionar el número

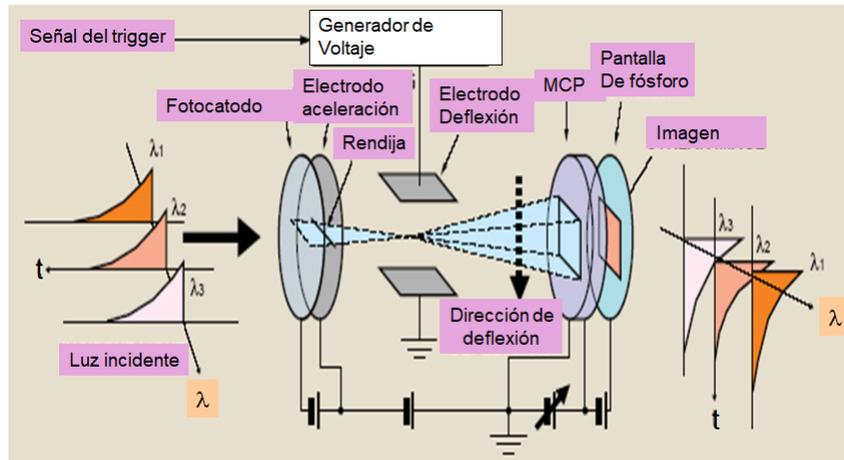


Figura 2.11: Funcionamiento de la cámara ultrarrápida

de imágenes integradas deseado. Asimismo, el software nos brinda la opción de restar el ruido de fondo, lo que contribuye a una mayor precisión en el análisis de los datos adquiridos.

Capítulo 3

Resultados y conclusiones

3.1. Resultados

En esta sección damos a conocer los resultados de los 3 experimentos que nos permitirán conocer el tipo de acoplamiento que hay entre las cavidades existentes con los plasmones en las muestras de nanopartículas de oro en el soporte de alumina con Rodamina, los resultados del experimento Raman nos darán prueba de la existencia de estos plasmones superficiales, por otro lado el experimento de PL nos dará pruebas del tipo de acoplamiento, ya sea acoplamiento débil o fuerte, por ultimo la PL resuelta en tiempo nos ayudara a ubicar los dos estados polaritonicos que se forman y visualizar los perfiles de decaimiento de cada uno de estos dos picos (en caso de que haya desdoblamiento de Rabi).

3.1.1. Espectroscopia Raman

Se realizó espectroscopía Raman como se describe en la sección 2.3.1 a las muestras i), ii), iii) y iv) de AAO con diferentes tiempos de depósito de nanopartículas de Au como lo muestra la tabla 2.1 bañadas por una solución de R6G, con la finalidad de obtener una comprobación experimental de la presencia de los plasmones superficiales, puesto que los plasmones son cuasipartículas definidas a partir de la vibración de los electrones en alguna red cristalina y puesto que no presenta luminiscencia por si sola, se usó el baño en R6G para generar la señal optica suceptible de magnificación por la participación de los plasmónes de superficie (efecto SERS descrito en (Mayorga, 2021)).

En la figura 3.1 se tiene un resultado de una espectroscopia Raman del Dr. Oscar Eduardo Cigarroa Mayorga en su tesis doctoral, que servirá como punto de comparación para nuestros resultados. En este Resultado en particular se tiene una espectroscopía Raman en la solución

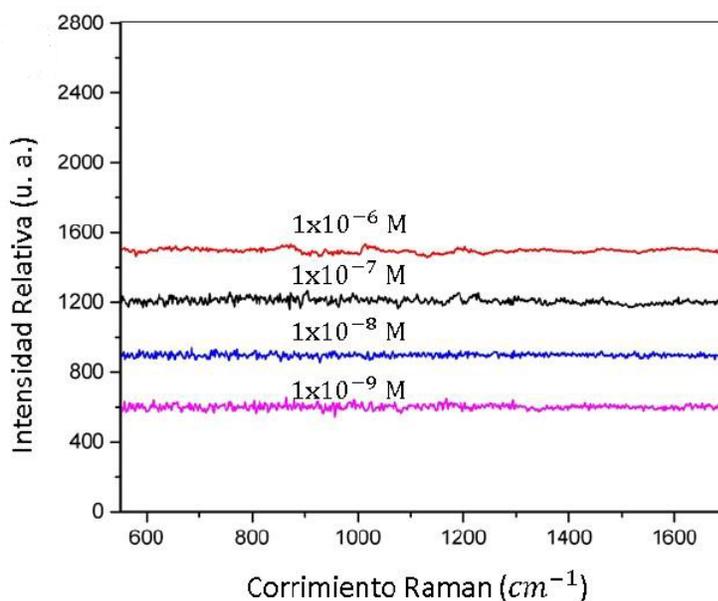


Figura 3.1: Espectroscopía Raman del sustrato AAO con diferentes concentraciones de rodamina 6G sin nanopartículas de Au.

R6G sobre el sustrato de AAO sin nanopartículas de Au. En ella podemos observar el sustrato AAO bajo ciertas concentraciones de R6G.

En la figura 3.2 se observa la espectroscopía Raman de las 4 muestras con nanopartículas de Au, comparando estos resultados con la lo obtenido en la figura 3.1 que es la muestra control, vemos que todas las muestras tienen un aumento en la señal Raman esto se debe al efecto SERS.

En este caso se corrobora que la Dispersión Raman se incrementa por la existencia y efecto de los plasmones de superficie (efecto SERS). Lo que a partir de los resultados obtenidos en espectroscopía Raman y dado el claro aumento de la señal de las muestras con nanopartículas de Au en comparación con la muestra prueba, se demuestra la existencia y efectos de los plasmones de superficie en las muestras i), ii), iii) y iv). Esto es importante ya que una vez que comprobamos la existencia de los plasmones podemos seguir con las características que más nos interesan en el siguiente experimento.

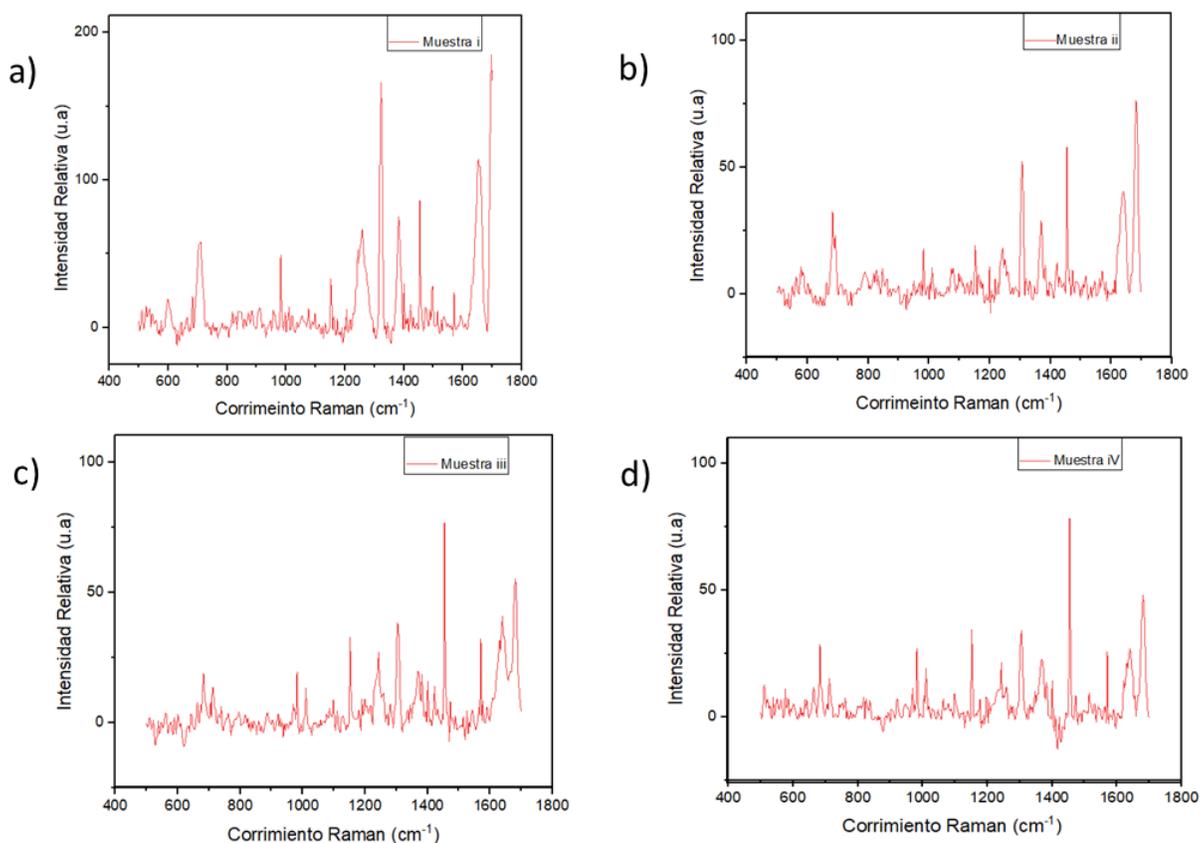


Figura 3.2: Experimento Raman de las 4 muestras en estudio, en comparación con el resultado de la muestra control se ve un aumento en la señal Raman

3.1.2. Experimento PL

Los sustratos con nanopartículas de Au con rodamina 6G se estudiaron después de comprobar la existencia de los plasmones por medio de su efecto en el aumento de la señal Raman, para ello se realizó la caracterización por fotoluminiscencia de la cual se obtuvieron las siguientes graficas mostradas en las figuras 3.3, 3.4.

Las gráficas muestran para los 4 muestras estudiados el desdoblamiento de niveles de energía, conocido como división de Rabi y con ello la aparición de 2 nuevos modos polaritonicos en el sistema acoplado, al igual que un gap energético entre estos dos picos. Se tiene entonces para el espectro PL de la muestra i) mostrado en el inciso a) la formación de dos picos pronunciados en la curva del experimento y como lo mencionamos anteriormente en la teoría serán conocidos como los 2 estados polaritonicos el primero ubicado en 2.63 eV y el segundo en 2.80 eV, esto da una diferencia de energía entre estos dos picos del 0.17 eV, para la muestra ii) mostrado en el inciso b), se ubica el primer estado polaritonicos en 2.63 eV y el segundo en 2.79 eV con

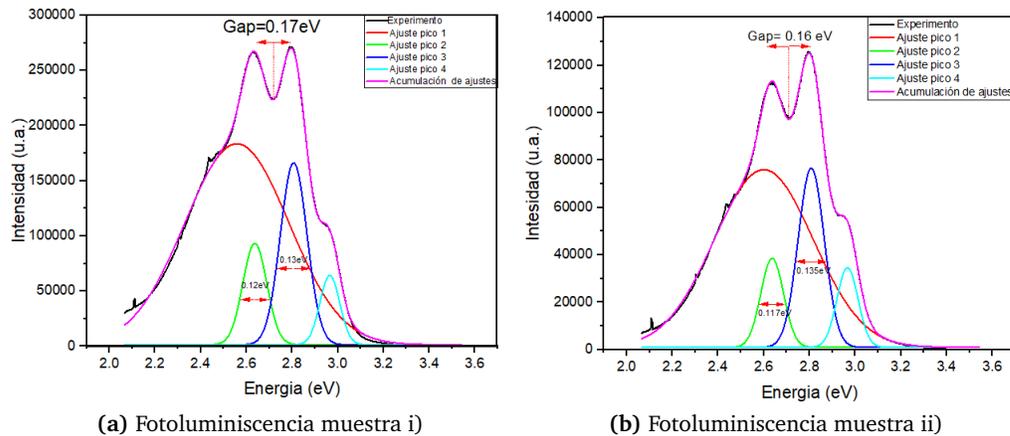


Figura 3.3: Muestra i) y ii) se ven dos picos centrales y un gap entre estos que podríamos considerar en primer aproximación un desdoblamiento de Rabi

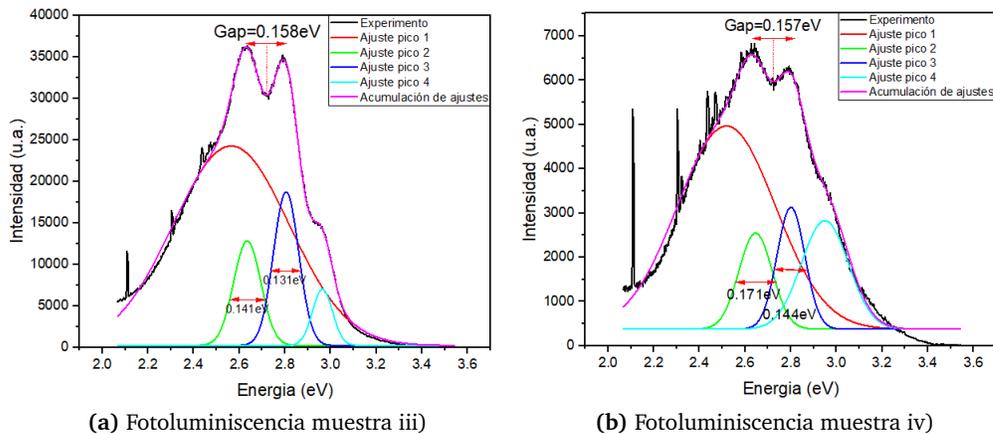


Figura 3.4: Muestra iii) y iv) se ven dos picos centrales y un gap entre estos que podríamos considerar a primera aproximación un desdoblamiento de Rabi

una diferencia de energía entre ellos de 0.16 eV, para la muestra iii) mostrada en el inciso c) tenemos el primer estado polaritónico ubicado en 2.62 eV y el segundo en 2.78 eV con un gap entre los dos picos de 0.158 eV por último para la muestra iv) mostrada en el inciso d) se ubica el primer estado polaritónico en 2.635 eV el segundo en 2.792 eV con una diferencia de energía entre ellos de 0.157 eV, si bien en todas las muestras es visible el presunto desdoblamiento de Rabi, de acuerdo con la teoría de la sección 1.5 se debe cumplir que el gap Ω debe ser mayor que el ancho completo de la mitad del máximo (FWHM) de los estados polaritónicos.

Para poder ver si se cumple dicha condición se hizo una deconvolución gaussiana de las gráficas del experimento, además son visibles dos ligeras curvas antes y después del desdoblamiento

Muestras	i)	ii)	iii)	iv)
Reduced Chi-Sqr	1.35002E7	1226467.23818	670497.25224	180022.9146
Residual Sum of Squares	6.58811E9	5.98516E8	3.27203E8	8.78512E7
R-Square (COD)	0.99836	0.99924	0.99523	0.96325
Adj. R-Square	0.99832	0.99922	0.99512	0.96235

Tabla 3.1: Etiquetado y tiempo de depósito de la capa de oro

Muestra	1er estado (FWHM)	2do estado (FWHM)	Gap (ω)	$\omega > FWHM_i/2; i = 1, 2$
i)	0.120 eV	0.130 eV	0.170 eV	Si
ii)	0.117 eV	0.135 eV	0.160 eV	Si
iii)	0.141 eV	0.131 eV	0.158 eV	Si
iv)	0.171 eV	0.144 eV	0.157 eV	No

Tabla 3.2: Etiquetado y tiempo de depósito de la capa de oro

de Rabi, se tomaron en cuenta para que el cumulo de ajustes pudieran describir de forma muy cercana al experimento. Se muestran los datos estadísticos para el ajuste de las 4 muestras en la tabla 3.1.

La Gaussiana roja representaría los estados oscuros que son menos energéticos, la verde representa un estado con menos energía conocido como "polaritón down", la curva azul el segundo estado polaritónico conocido como "polaritón upper" por último la azul-neón representaría en este esquema un posible estado excitado de orden superior.

En la tabla 3.2 vemos que las muestras i), ii), iii) cumplen con lo mencionado en la teoría y por lo tanto esas muestras dan una señal de un acoplamiento fuerte, sin embargo en la muestra iv) se tiene que $\omega = FWHM_i/2$ por lo tanto aunque es visible la formación de dos picos muy pronunciados no se podría hablar de que hay un acoplamiento fuerte ya que la condición mencionada es necesaria. Sin embargo en las primeras 3 muestras que si cumplen la condición mostrados dos señales de acoplamiento fuerte entre la cavidad óptica y el emisor cuántico, la primera es observar en el espectro de fotoluminiscencia el desdoblamiento de los niveles de energía creando así los estados polaritónicos «upper y down» además de que el FWHM del polaritón sea menor que el gap energético entre los estados polaritónicos, entonces al menos en las primeras 3 muestras se cumple lo establecido por la teoría de la sección 1.5.

Entonces al existir un acoplamiento fuerte, dicho acoplamiento modifica el espectro del sistema, con la creación de una abertura ω entre los estados polaritónicos entre los estados polaritónicos superior e inferior. Como se había mencionado antes, que logremos visualizar el desdoblamiento de niveles, se debe a que en el caso de las primeras 3 muestras existe una combinación adecuada entre las cavidades formadas en los sustratos y la cantidad de nanopartículas de oro cargadas con moléculas de rodamina, esto va de acuerdo con lo mencionado en la introducción del régimen de acoplamiento fuerte, recordemos que los sustratos fueron creados bajo la técnica anodización en dos pasos.

También es importante destacar que se han observado desplazamientos en la emisión de la rodamina debido a variaciones en su concentración. Este fenómeno puede ser explicado mediante un proceso de reabsorción y reemisión de la rodamina cuando se encuentra en forma de una mezcla de monómeros y dímeros (Sugiarto et al., 2017). Un monómero es una molécula individual de rodamina, mientras que un dímero consiste en dos moléculas de rodamina unidas. Es importante tener en cuenta que los orbitales moleculares (HOMO - LUMO) no serán idénticos en los monómeros y dímeros.

En este caso, el dímero con una brecha de energía mayor emitirá hacia el dímero con una brecha de energía menor, lo que provoca un desplazamiento mínimo de aproximadamente 0.1 eV en la emisión. Este desplazamiento se ve «favorecido» por el cambio en la longitud de la cavidad resonante, lo cual contribuye al fenómeno observado.

Además se realizó otra fotoluminiscencia de la alúmina anodizada con rodamina 6G y sin nanopartículas de oro para ver el espectro de emisión que esta tendría, el resultado se muestra en la figura 3.5. Se observa 2 pequeños perturbaciones en 2.80 eV y 2.95 eV que se encuentran en el mismo rango de posición energética de las muestras i), ii), iii) y iv), sin embargo vale la pena recalcar que aunque se puede medir un gap energético de 0.15 eV, la intensidad de esta última muestra presenta una intensidad muy pequeña, entonces las muestras que si tienen nanopartículas de oro es mucho mayor en comparación a la que no tiene, esto podría deberse a que la cavidad resonante formada por las nanopartículas de oro está haciendo un corte espectral de la señal de luminiscencia cuando no tienen nanopartículas, por lo tanto efectivamente se está dando un aumento en la respuesta óptica a partir del fenómeno de resonancia en la cavidad. Sin embargo, no estamos seguros si eso sea suficiente para decir que existe un acoplamiento entre la cavidad y los QE. Por lo que optamos por realizar 7 fotoluminiscencias más, de las cua-

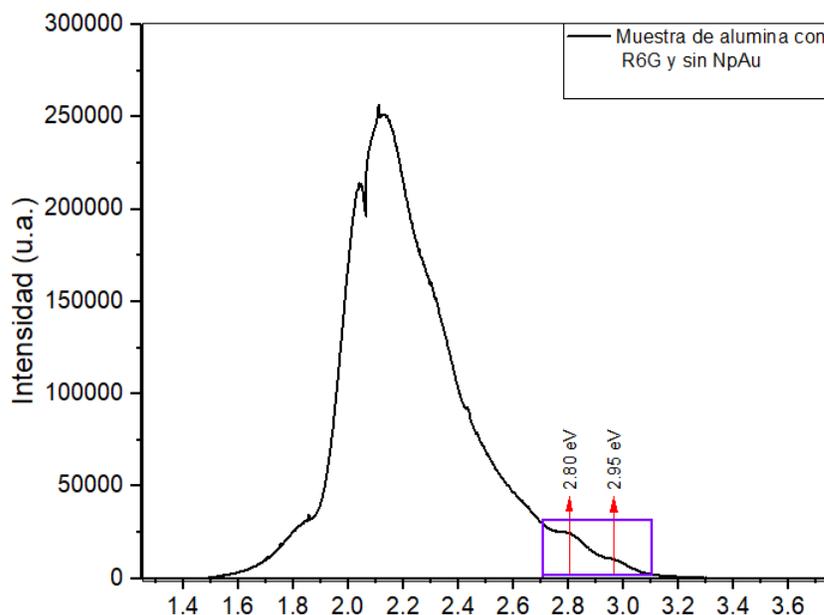


Figura 3.5: Fotoluminiscencia de la alumina anodizada con rodamina 6G sin nanopartículas de oro.

Muestra	NP-Au	Rodamina	Concentración molar de rodamina
Control 2	No	6G	1M
A)	No	B	1M
B)	No	B	0.1M
C)	No	B	0.01M
a)	Si	B	1M
b)	Si	B	0.1M
c)	Si	B	0.01M

Tabla 3.3: Etiquetado, tipo de rodamina y concentración molar de esta para las muestras de silicio.

les 1 es de silicio con rodamina 6G la cual nombramos como muestra control 2, luego tenemos 3 muestras de silicio con rodamina B y sin nanopartículas de oro a diferentes concentraciones molares de rodamina B, y 3 muestras más de silicio con rodamina B con nanopartículas de oro. La información y etiquetado de estas muestras se encuentra en la tabla 3.3

Después de haber estudiado las muestras i), ii), iii) y iv) se realizó otra fotoluminiscencia a la muestra ya nombrada como control 2. Esta muestra es sobre silicio cargada con rodamina 6G sin nanopartículas de oro, en la figura 3.6 se puede ver que solo hay un máximo de emisión en 2.36 eV (no hay desdoblamiento de Rabi) por lo tanto aquí contundentemente podemos decir que no hay acoplamiento fuerte entre luz y materia, por lo tanto al menos en las muestras i, ii,

iii tenemos efectivamente una resonancia de por la muestra porosa de alúmina, que claramente no muestra el silicio. Aparte de esa fotoluminiscencia hecha realizamos 6 mas solo que estas

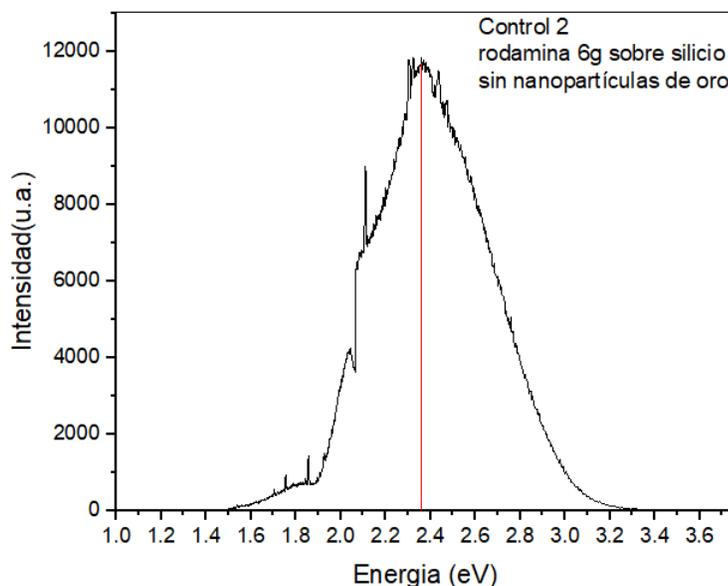


Figura 3.6: Fotoluminiscencia de silicio con rodamina 6G sin nanopartículas de oro.

con otro tipo de rodamina e igualmente cargadas sobre silicio, hacemos una comparación entre las muestras con la misma concentración de rodamina B, en la gráfica 3.7 se logra apreciar como la respuesta óptica de las muestras es mayor cuando se tienen nanopartículas de oro, esto, comprueba que la resonancia de plasmon también ayuda a aumentar la respuesta óptica en caracterizaciones espectroscópicas, es claro que aquí tampoco se presenta un desdoblamiento de Rabi.

A partir de esta serie de análisis espectroscópicos nos dan otra señal de lo que observamos en las PL de las muestras i, ii y iii es verdaderamente un desdoblamiento de Rabi y por lo tanto la existencia de un acoplamiento fuerte entre las cavidades y emisores cuánticos

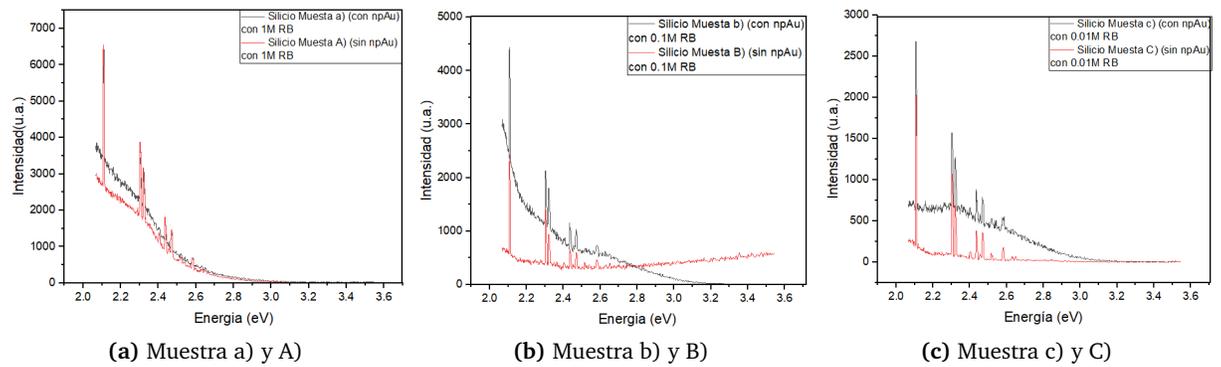


Figura 3.7: Fotoluminiscencia de las muestras de silicio con diferentes concentraciones de rodamina B

3.1.3. Experimento Espectroscopia ultrarrápida

El experimento de espectroscopia ultrarrápida o fotoluminiscencia resuelta en tiempo, que es una técnica no destructiva que nos ayudara hacer un analisis temporal y espectral de la señal de luz emitida, que nos permite discernir el régimen de acoplamiento en el que se encuentra la muestra. En este caso, ubicamos las señales de los dos estados polaritónicos de la muestra *i*), realizamos su respectivo analisis. Con ayuda del experimento de fotoluminiscencia logramos ubicar los 2 centros de las picos que se forman en el desdoblamiento de Rabi, así podemos analizar uno por uno.

En la figura 3.8a Se muestra el pico asociado al polariton down en el, se muestra el conteo

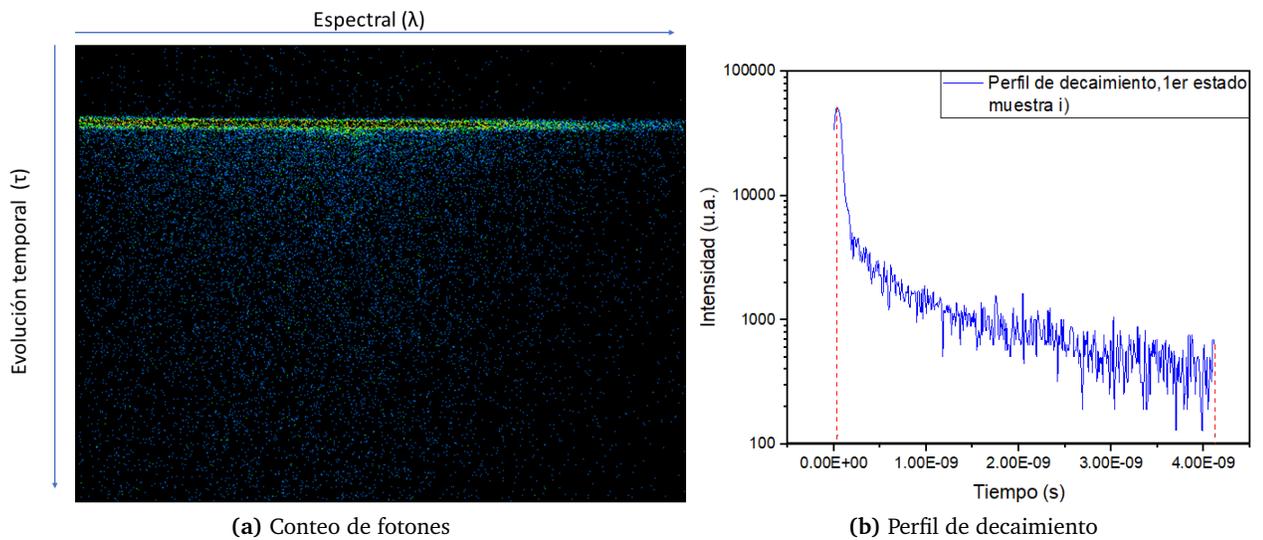


Figura 3.8: Muestra *i*), primer estado polaritónico (down)

de fotones y su evolución en el tiempo, la ventana ocupada de la cámara ultrarrápida es de

5ns, como se ve en la imagen no se logro observar del todo la desaparición de los fotones de salida, es decir la ventana no es suficientemente grande para poder observar el perfil de decaimiento completo, ya que la manipulación de la instrumentación electrónica era complicada en el sentido de que el control no nos permitía ajustes más finos en la temporalidad de la ventana. Aun así se logra obtener un perfil de decaimiento y calculando un tiempo de decaimiento a partir del criterio I_{max}/e se encontro que ese tiempo es de 67.2 ps. Si recordamos tenemos en la figura 1.2, como resultado de un acoplamiento fuerte se obtiene oscilaciones de Rabi en el decaimiento. Ahora las oscilaciones que mostramos en la figura 1.2 se ven muy bien descritas pues es resultado de la interacción ideal entre una cavidad optica y un único fotón, nosotros tenemos el analisis de un sistema con multiples cavidades con plasmones, cargados con moléculas de rodamina esto nos lleva a no tener oscilaciones tan perfectas como en el esquema 1.2, aun así se logran visualizar variaciones que implica que tenemos multiples reabsorciones y re-emisiones de los fotones en las cavidades, por lo tanto el perfil de decaimiento presenta estos máximos y mínimos (dos al menos de cada uno), entonces tenemos otra prueba de que nuestro sistema presenta un acoplamiento fuerte.

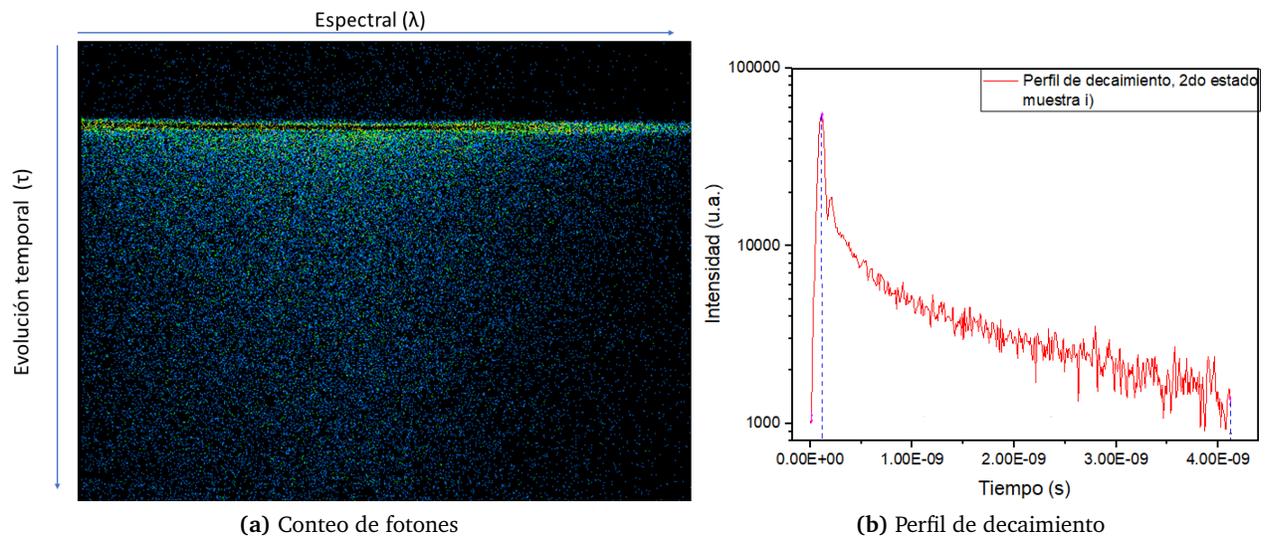


Figura 3.9: Muestra i), primer estado polaritonico (down)

Ahora para el caso del estado polaritonico upper se tiene un compartamiento similar al del polariton upper se muestra igual su perfil de decaimiento, calculando el tiempo de decaimiento con el criterio usado para el estado polaritonico down para este se obtiene un tiempo de decaimiento de 48.6 ps y estas y su conteo de fotones. Es importante señalar que en ambas señales

estamos viendo oscilaciones de Bloch ¹¹ y esto sería nuestra segunda prueba experimental de acoplamiento (amarre) fuerte.

3.2. Conclusiones y perspectiva

De acuerdo con todo lo expuesto, analizado y escrito en esta tesis, logramos como primera parte comprobar la existencia y efectos de los plasmones superficiales en las muestras i, ii, iii y iv, después de comprobar la existencia de estas cuasipartículas hacemos caracterizaciones por fotoluminiscencia para observar si se presentaba la primera señal de acoplamiento fuerte que es el desdoblamiento de Rabi, también comprobamos se cumpliera la condición que el desdoblamiento de Rabi Ω excede la anchura a media altura (FWHM) del polaritón, además de realizar otra espectroscopia a una muestra sin nanopartículas de oro para así poder decir de manera certera que tenemos acoplamiento fuerte, sin embargo la respuesta espectroscópica de esta señal causó que dudáramos de dicha aseveración ya que esta muestra de alúmina con rodamina 6G presentaba dos picos ubicados en el mismo rango energético que las muestras i, ii, iii pero con una intensidad muy baja lo que nos llevó a realizar más caracterizaciones espectroscópicas en muestras con silicio que no muestra una estructura porosa, habiendo analizado las respuestas ópticas de las muestras a), b), c) que son las que contenían nanopartículas de oro y diferentes concentraciones de rodamina B comparándolas con las muestras A), B), C) que no contenían nanopartículas nos dimos cuenta que existía un pequeño aumento en la intensidad de la respuesta óptica en las muestras que presentan plasmones (con npAu), lo que permitió darnos cuenta de que tanto los plasmones junto con la interacción con las cavidades afectan a la respuesta óptica de las muestras ya que ocurre en el rango de longitudes de onda donde el plasmon sufre de resonancia además de que ninguna de estas presentó desdoblamiento de Rabi.

Por ello las muestras i, ii, iii que presentan tanto cavidades como plasmones, se tienen resultados de lo que ahora podemos concluir, si hay desdoblamiento de los niveles de energía (desdoblamiento de Rabi) por ello la primera señal de acoplamiento fuerte, la segunda evidencia fue el perfil de decaimiento de los estados polaritónicos upper y down donde tienen un decaimiento como oscilaciones de Bloch y por lo tanto la segunda señal de tener acoplamiento fuerte.

¹¹Las oscilaciones de Bloch son variaciones periódicas en la densidad de estados electrónicos en sistemas periódicos, como los cristales. Estas oscilaciones se visualizan mediante gráficos que representan la densidad de estados electrónicos en función de la energía y se manifiestan como patrones oscilantes o picos y valles periódicos.

Entonces a modo de conclusión:

- **Logramos encontrar evidencia experimental comprobable de la existencia de acoplamiento fuerte entre la luz emitida por las moléculas de rodamina 6G y las cavidades nanométricas formadas por los clusters de nanopartículas de oro y dado que el acoplamiento fuerte es una condición necesaria para obtener fenómenos de condensación de Bose-Einstein , las muestras i, ii, iii son candidatas a observar dicho fenómeno.**

Para tener el fenómeno de condensación debemos perturbar el sistema pero para observarlo necesitamos un goniómetro en el sistema de espectroscopia ultrarrápida del Dr. Miguel Rocha por lo que la observación final del condensado quedaría como perspectiva a futuro.

Bibliografía

1. Al-Kadhemy, M. F. H., Al-Zuky, A. A. D., y Daeer, H. F. (2014). Theoretical model for the effect of temperature on the fluorescence spectrum of laser dye (rh6g) in acetone. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 38, 151–159.
2. Balili, R., H. V-S. D. P. L. . W. K. (2007). Bose-einstein condensation of microcavity polaritons in a trap. *Science.*, 316(5827), 1007–1010.
3. Baranov, D. G., Wersäll, M., Cuadra, J., Antosiewicz, T. J., y Shegai, T. (2017). Novel nanostructures and materials for strong light–matter interactions. *ACS Photonics*, 5(1), 24–42.
4. Baumberg, J. J., Aizpurua, J., Mikkelsen, M. H., y Smith, D. R. (2019). Extreme nanophotonics from ultrathin metallic gaps. *Nature Materials*, 18(7), 668–678.
5. Bennett, L. H. y Torre, E. D. (2014). Bose-einstein condensation of confined magnons in nanostructures. *Journal of Modern Physics*, 05(08), 693–705.
6. Bonales, L. J., Elorrieta, J. M., Lobato, Á., y Cobos, J. (2016). Raman spectroscopy, a useful tool to study nuclear materials. In *Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences*. InTech.
7. Cooper, L. N. (1956). Bound electron pairs in a degenerate fermi gas. *Physical Review*, 104(4), 1189–1190.
8. Dalfovo, F., Giorgini, S., Pitaevskii, L. P., y Stringari, S. (1998). Theory of bose-einstein condensation in trapped gases.

9. Deng, H., Haug, H., y Yamamoto, Y. (2010). Exciton-polariton bose-einstein condensation. *Reviews of Modern Physics*, 82(2), 1489–1537.
10. Fuentes, C. C. S. (2022). Preparación de superficies nano-estructuradas por las técnicas de litografía con nano-esferas e irradiación iónica y el estudio de sus aplicaciones opto-electronicas. Tesis de maestría, Centro de investigación y de estudios avanzados-IPN.
11. Galego, J., Garcia-Vidal, F. J., y Feist, J. (2015). Cavity-induced modifications of molecular structure in the strong-coupling regime. *Physical Review X*, 5(4), 041022.
12. Hakala, T. K., Moilanen, A. J., Väkeväinen, A. I., Guo, R., Martikainen, J.-P., Daskalakis, K. S., Rekola, H. T., Julku, A., y Törmä, P. (2018). Bose–einstein condensation in a plasmonic lattice. *Nature Physics*, 14(7), 739–744.
13. Jones, R. R., Hooper, D. C., Zhang, L., Wolverson, D., y Valev, V. K. (2019). Raman techniques: Fundamentals and frontiers. *Nanoscale Research Letters*, 14(1).
14. Kasprzak, J., Richard, M., Kundermann, S., Baas, A., Jeambrun, P., Keeling, J. M. J., Marchetti, F. M., Szymańska, M. H., André, R., Staehli, J. L., Savona, V., Littlewood, P. B., Deveaud, B., y Dang, L. S. (2006). Bose–einstein condensation of exciton polaritons. *Nature*, 443(7110), 409–414.
15. Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., y Schatz, G. C. (2002). The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 668–677.
16. Kéna-Cohen, S. y Forrest, S. R. (2010). Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity. *Nature Photonics*, 4(6), 371–375.
17. Kubin, R. y Fletcher, A. (1982). Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. *Journal of Luminescence*, 27(4), 455–462.
18. Kuppe, C., Rusimova, K. R., Ohnoutek, L., Slavov, D., y Valev, V. K. (2019). “hot” in plasmonics: Temperature-related concepts and applications of metal nanostructures. *Advanced Optical Materials*, 8(1), 1901166.
19. MAIER, S. A. (2007). *PLASMONICS:FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS*. Springer.

20. Mayorga, O. E. C. (2021). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro sobre alúmina porosa para detección de biomarcadores mediante espectroscopía SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering)*. Tesis de doctorado, CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL.
21. McCreery, R. L. (2005). *Raman spectroscopy for chemical analysis*. John Wiley & Sons.
22. Mitra, S. (1976). *Physics of Structurally Disordered Solids*. Springer.
23. Rider, A. E., Ostrikov, K., y Furman, S. A. (2012). Plasmas meet plasmonics. *The European Physical Journal D*, 66(9).
24. Rodriguez, S. R. K., Feist, J., Verschuuren, M. A., Vidal, F. J. G., y Rivas, J. G. (2013). Thermalization and cooling of plasmon-exciton polaritons: Towards quantum condensation. *Physical Review Letters*, 111(16), 166802.
25. Schrader, B. (2008). *Infrared and Raman spectroscopy methods and applications*. John Wiley & Sons.
26. Shi, H., Zhu, X., Zhang, S., Wen, G., Zheng, M., y Duan, H. (2021). Plasmonic metal nanostructures with extremely small features: new effects, fabrication and applications. *Nanoscale Advances*, 3(15), 4349–4369.
27. Smekal, A. (1923). Zur quantentheorie der dispersion. *Die Naturwissenschaften*, 11(43), 873–875.
28. Sotelo Gonzalez, E. et al. (2013). Síntesis y caracterización de quantum dots dopados con manganeso y evaluación de su potencial como marcadores fosforescentes para (bio) análisis. *Universidad de Oviedo*.
29. Sugiarto, I. T., Isnaeni, y Putri, K. Y. (2017). Analysis of dual peak emission from rhodamine 6g organic dyes using photoluminescence. *Journal of Physics: Conference Series*, 817, 012047.
30. Tischler, J. R., Bradley, M. S., Zhang, Q., Atay, T., Nurmikko, A., y Bulović, V. (2007). Solid state cavity QED: Strong coupling in organic thin films. *Organic Electronics*, 8(2-3), 94–113.

31. Toporski, J., Dieing, T., y Hollricher, O. (2011). *Confocal Raman Microscopy*. Springer.
32. Townsend, C., Ketterle, W., y Stringari, S. (1997). Bose-einstein condensation. *Physics World*, 10(3), 29–36.
33. Turrell, G. y Corset, J. (1996). *Raman microscopy: developments and applications*. Academic Press.
34. Yoshino, K., Lee, S. B., Tatsuhara, S., Kawagishi, Y., Ozaki, M., y Zakhidov, A. A. (1998). Observation of inhibited spontaneous emission and stimulated emission of rhodamine 6g in polymer replica of synthetic opal. *Applied Physics Letters*, 73(24), 3506–3508.
35. Yu, P. Y. (2010). *Fundamentals of semiconductors physics and materials properties*. Springer.