

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Programa de Posgrado en Ciencias
en Física de Materiales**

**Respuesta óptica de monómeros y dímeros de nanopartículas
esferoidales prolatas de plata**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Leonardo Baez Castillo

Ensenada, Baja California, México

2016

Tesis defendida por

Leonardo Baez Castillo

y aprobada por el siguiente Comité

Dra. Catalina López Bastidas

Directora del Comité

Dr. Roberto Machorro Mejía

Dr. Santiago Camacho López



Dr. Leonel Susano Cota Araiza

Coordinador del Programa de Posgrado en Física de Materiales

Dra. Rufina Hernández Martínez

Director de Estudios de Posgrado

Leonardo Baez Castillo © 2016

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor

Resumen de la tesis que presenta Leonardo Baez Castillo como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Física de Materiales.

Respuesta óptica de monómeros y dímeros de nanopartículas esféricas prolatas de plata

Resumen aprobado por:

Dra. Catalina López Bastidas

Directora de tesis

Se presenta un estudio analítico y numérico de la respuesta óptica de nanopartículas metálicas de plata (Ag) aisladas y en dímeros. Las simulaciones numéricas son realizadas mediante el método de Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo (FDTD por sus siglas en inglés) en tres dimensiones, algoritmo que resuelve las ecuaciones de Maxwell en el espacio y tiempo. Para localizar las frecuencias de resonancia en las nanopartículas, se calcula la potencia irradiada en campo lejano, utilizando una rutina que calcula la componente z del vector de Poynting promedio, directamente relacionada con la sección transversal de esparcimiento.

En sistemas aislados de esferas y esferoides prolatos pequeños en comparación a la longitud de onda de iluminación, se encuentra que las curvas de la sección transversal de esparcimiento presentan resonancia en posiciones espectrales definidas, las cuales corresponden a la frecuencia de resonancia del plasmón. Dicha resonancia, depende de la dirección de la polarización de la luz incidente y la geometría de las partículas. En general, al aumentar el volumen de las partículas, la resonancia se desplaza hacia el rojo, y al disminuir el volumen, la resonancia se desplaza hacia el ultravioleta (UV).

En dímeros de esferas y esferoides prolatos idénticos, se estudian dos casos, dímeros con eje de unión paralelo y perpendicular a la dirección de la polarización de la luz incidente. En ambos casos, la distancia entre partículas es llamada *gap*, parámetro que modifica la posición espectral de la resonancia del plasmón. Para monómeros y dímeros de prolatos, se encuentra que el sistema puede presentar dos modos de oscilación (en el rojo y UV), los cuales están relacionados con la orientación espacial de los ejes menores respecto a la polarización de la luz.

Palabras Clave: **Esferoides prolatos, FDTD, Frecuencia de resonancia del plasmón, Dímeros de plata**

Abstract of the thesis presented by Leonardo Baez Castillo as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Materials Physics.

Optical response in monomers and dimers of silver prolate spheroidal nanoparticles

Abstract approved by:

Dra. Catalina López Bastidas

Thesis director

An analytical and numerical study of the optical response of metal nanoparticles in silver monomers and dimers is presented. The numerical simulations are made using Finite Differences in Time Domain (FDTD) in three dimensions. This algorithm solves the Maxwell equations in space and time. The radiated power in the far-field is calculated through the z component of average Poynting vector to locate the resonance frequency of nanoparticles which is directly related with the scattering cross section.

For isolated spheres and prolate spheroids small in comparison with the illuminating length wave, the scattering cross sections reveal resonances in a specific spectral position, which correspond to the localized surface plasmon resonance frequency. This resonance depends on the incident light polarization and the particle geometry. In general, when the particles volume increases the resonance red shifts, for decreasing volume the resonance shifts to ultraviolet (UV).

We divide the study in two cases for identical spheres and prolate spheroidal dimers with union axis parallel and transversal to light polarization. In both cases, the interparticle distance, called *gap*, parameter which can tune the spectral position. The prolate dimers present two oscillation modes (in red and UV) that are related with the spacial orientation of the mayor axis respect to light polarization.

Keywords: **Prolate spheroids, FDTD, Plasmon resonance frequency, Silver dimers**

Dedicatoria

A mis padres, León y Carmen.

Agradecimientos

A mi familia.

A mis amigos.

A mi comité de tesis: Dra. Catalina López Bastidas, Dr. Roberto Machorro Mejía y Dr. Santiago Camacho López.

A Aldo Rodriguez Guerrero por su asistencia técnica.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC-UNAM) y el servicio de Supercómputo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría.

...Para ti de pupilas dilatadas siempre llegando a tiempo...

–Margarita Dalton

Tabla de contenido

Página

Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	xii
1. Introducción	1
1.1. Plasmón	1
1.2. Soluciones analíticas y numéricas	3
1.3. Estructuras de interés	4
1.4. Aplicaciones	5
1.5. Antecedentes	6
1.6. Hipótesis	8
1.7. Objetivo general	8
1.8. Objetivos particulares	8
2. Marco teórico	9
2.1. Ecuaciones de Maxwell	9
2.2. Modelo de Drude	12
2.3. Esparcimiento de luz por partículas aisladas	17
2.3.1. Teoría de Mie	18
2.3.2. Régimen cuasiestático	19
2.3.3. Solución cuasiestática para una esfera metálica	20
2.3.4. Solución cuasiestática para un esferoide prolato	26
2.4. Esparcimiento de luz por dímeros esféricos y esferoidales	33
2.4.1. Dímeros esféricos	34
2.4.2. Dímeros prolatos	36
3. Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo (FDTD)	40
3.1. Condiciones absorbentes de frontera	46
4. Resultados y análisis	50
4.1. Condiciones iniciales	50
4.2. Esfera aislada	54
4.3. Prolato aislado	56
4.3.1. Eje mayor paralelo a polarización	56
4.3.2. Eje mayor perpendicular a polarización	60
4.4. Dímero de esferas	65
4.4.1. Eje de unión paralelo a polarización	65
4.4.2. Eje de unión perpendicular a polarización	69
4.5. Dímero de prolatos	75
4.5.1. Eje de unión en paralelo a la polarización	75
4.5.2. Eje de unión en perpendicular a la polarización	82

Tabla de contenido (continuación)

5. Conclusiones	87
Lista de referencias bibliográficas	89

Lista de figuras

Figura	Página
1. Esquema de la polarización P en una nanopartícula en interacción con un campo eléctrico E y la fuerza restauradora que presentan los electrones libres de conducción.	3
2. Parte real e imaginaria de la constante dieléctrica, en puntos rojos los datos experimentales para Ag por Johnson y Christy (1972), en línea continua la constante dieléctrica del modelo de Drude ajustado a los datos experimentales. Imagen recuperada de Maier (2007), 17 p.	15
3. Esquema de dispersión de luz por partículas.	17
4. Ilustración del campo electromagnético y dimensiones de la partícula metálica.	19
5. Partícula esférica centrada en el origen y representación de coordenadas esféricas.	21
6. Partícula elipsoidal.	26
7. Esferoide oblató.	30
8. Esferoide prolato.	30
9. Gráficas para L_1 y L_2 en función de la excentricidad para un esferoide prolato.	31
10. Dímero de partículas esféricas con eje de unión paralelo a la polarización de la luz incidente.	35
11. Dímero de partículas esféricas con eje de unión transversal a la polarización de la luz incidente.	36
12. Esquema de la hibridación del plasma en dímeros esféricos. A la izquierda está la dirección de incremento de energía en la resonancia del plasma, la flecha en las partículas es la dirección de polarización en el metal, en la parte a) la polarización es perpendicular al eje de unión en las partículas en b) la polarización es paralela al eje de unión. Imagen recuperada de Taubert (2012), 54 p.	37
13. Geometría para un dímero de prolatos. Imagen recuperada de Guzatov y Klimov (2011), 57 p.	38
14. Celda de Yee. Imagen recuperada de Sullivan (2000), 80 p.	46
15. Dímero de prolatos en diferentes combinaciones espaciales, en parte a) dímeros con <i>gap</i> en x y en parte b) con <i>gap</i> en y	52
16. Espacio virtual de simulación y una la superficie de una esfera de radio $a = 30$ nm.	52
17. Supercomputadora <i>Miztli</i> en la DGTIC-UNAM.	53
18. Ilustración de un pulso de luz con sus componentes vectoriales de polarización y propagación.	54

Lista de figuras (continuación)

Figura		Página
19.	Curvas para el vector de Poynting promedio en función del radio en la esfera de plata.	55
20.	Frecuencia de resonancia del plasmón en función del radio de la esfera. . .	55
21.	En parte a) se muestra un prolato con eje mayor paralelo a la polarización. En parte b) se muestra un prolato con eje mayor perpendicular a la polarización.	57
22.	Resultados numéricos para la frecuencia de resonancia en función del tamaño del eje mayor alineado en x . En asteriscos se muestran las resonancias para la esfera aislada.	58
23.	Resultados analíticos para la polarizabilidad en un esferoide prolato alineado sobre eje x	59
24.	Frecuencia de resonancia en función de R para un prolato con el eje mayor paralelo a la polarización de la luz.	60
25.	Resultados numéricos para la frecuencia de resonancia en función del tamaño del eje mayor alineado en y . En asteriscos se muestran las resonancias para la esfera aislada.	61
26.	Resultados analíticos para la polarizabilidad en un esferoide prolato alineado sobre eje y	62
27.	Frecuencia de resonancia en función de R para un prolato con el eje mayor perpendicular a la polarización de la luz.	63
28.	Resultados numéricos para la frecuencia de resonancia en función del tamaño del eje mayor alineado en z . En asteriscos se muestran las resonancias para la esfera aislada.	64
29.	Esquemas de dímeros esféricos en las tres configuraciones espaciales: a) gap en x b) gap en y y c) gap en z	65
30.	Resultados numéricos para las resonancias en un dímero esférico con eje de unión paralelo a la polarización de la luz a diferentes gap . En asteriscos se grafican las resonancias para una esfera aislada.	66
31.	Resultados analíticos y numéricos para la resonancia de un dímero alineado en eje x . En línea continua el resultado analítico para la resonancia en una esfera aislada.	67
32.	Dímero de esferas con polarización P interactuando en un campo eléctrico E paralelo a eje de unión.	69

Lista de figuras (continuación)

Figura	Página
33. Resultados numéricos para las resonancias en un dímero esférico con eje de unión perpendicular a la polarización de la luz a diferentes <i>gap</i> . En asteriscos se grafican las resonancias para una esfera aislada.	70
34. Resultados analíticos y numéricos para la resonancia de un dímero alineado en eje y. En línea continua el resultado analítico para la resonancia en una esfera aislada.	70
35. Dímero de esferas con polarización <i>P</i> interactuando en un campo eléctrico <i>E</i> transversal a eje de unión.	72
36. Resultados numéricos para las resonancias en un dímero esférico con eje de unión perpendicular a la polarización de la luz a diferentes <i>gap</i> . En asteriscos se grafican las resonancias para una esfera aislada.	73
37. Curvas para el $\langle S_z \rangle$ con orientación $1px2px$ a diferentes <i>gap</i> en <i>x</i> para un dímero de prolatos con dimensiones a=30 nm y b=15 nm.	76
38. Curvas para el $\langle S_z \rangle$ con orientación $1px2pz$ a diferentes <i>gap</i> en <i>x</i> para un dímero de prolatos con dimensiones a=30 nm y b=25 nm.	76
39. Resultados analíticos para la sección transversal de absorción para dímeros de prolatos con orientación $1px2px$ en diferentes tamaños.	78
40. Resultados analíticos para la sección transversal de absorción para dímeros de prolatos con orientación $1px2py$ en diferentes tamaños.	79
41. Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del <i>gap</i> para un dímero de prolatos de con a=30 nm y b=5 nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.	79
42. Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del <i>gap</i> para un dímero de prolatos de con a=30 nm y b=10 nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.	80
43. Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del <i>gap</i> para un dímero de prolatos de con a=30 nm y b=15 nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.	80
44. Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del <i>gap</i> para un dímero de prolatos de con a=30 nm y b=20 nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.	81
45. Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del <i>gap</i> para un dímero de prolatos de con a=30 nm y b=25 nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.	81
46. Curvas para el $\langle S_z \rangle$ con orientación $1px2px$ a diferentes <i>gap</i> en <i>y</i> para un dímero de prolatos con dimensiones a=30 nm y b=15 nm.	83

Lista de figuras (continuación)

Figura		Página
47.	Curvas para el $\langle S_z \rangle$ con orientación $1px2pz$ a diferentes gap en y para un dímero de prolatos con dimensiones $a=30$ nm y $b=25$ nm.	83
48.	Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del gap para un dímero de prolatos de con $a=30$ nm y $b=5$ nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.	84
49.	Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del gap para un dímero de prolatos de con $a=30$ nm y $b=10$ nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.	84
50.	Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del gap para un dímero de prolatos de con $a=30$ nm y $b=15$ nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.	85
51.	Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del gap para un dímero de prolatos de con $a=30$ nm y $b=20$ nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.	85
52.	Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del gap para un dímero de prolatos de con $a=30$ nm y $b=25$ nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.	86

Lista de tablas

Tabla		Página
1.	Parámetros del modelo de Drude en plata, oro y cobre.	14
2.	Resultados numéricos para una esfera de plata de radio a	54
3.	Resultados numéricos y analíticos para un prolato aislado orientado sobre eje x	58
4.	Resultados numéricos y analíticos para un prolato aislado orientado sobre eje y	61
5.	Resultados numéricos y analíticos para un dímero esférico con gap orientado sobre eje x	68
6.	Resultados numéricos y analíticos para un dímero esférico con gap orientado sobre eje y	71
7.	Resultados numéricos y analíticos para un dímero esférico con gap orientado sobre eje z	74
8.	Resultados numéricos y analíticos para un dímero de prolatos $1px2px$ y la DPR respecto resultados simulados.	77
9.	Resultados numéricos y analíticos para un dímero de prolatos $1px2py$ y la DPR respecto resultados simulados.	78

Capítulo 1. Introducción

En este trabajo se estudia de forma analítica y numérica a las nanopartículas metálicas de plata iluminadas por luz UV-Visible y se comparan con algunos resultados de trabajos previos. Para iniciar una introducción al tema de la interacción de la luz con nanopartículas es necesario hablar de las características de los metales en dimensiones nanométricas donde ocurren efectos interesantes como los plasmones.

Para entender las propiedades ópticas de las nanoestructuras metálicas se requiere de la teoría electrodinámica y del estado sólido. La electrodinámica describe correctamente la evolución espacio-temporal de los campos electromagnéticos en presencia de cargas y corrientes. La estructura interna de la materia y sus propiedades ópticas fue descrita en base a descubrimientos como: el electrón en el átomo, las estructuras cristalina y el desarrollo de la teoría de mecánica cuántica (Ashcroft y Mermin, 1976).

1.1. Plasmón

Al propagarse ondas electromagnéticas en un metal, según las características del conductor y el campo electromagnético incidente, a determinadas frecuencias se generan oscilaciones colectivas de electrones libres del metal, llamadas *oscilaciones del plasma*. Este fenómeno es generado por interacciones eléctricas de tipo Coulomb y es modelado por un gas o nube de electrones oscilando en el material (Bohren y Huffman, 1983).

Existen varios tipos de plasmones, uno de ellos son los plasmones polaritones de superficie (SPP, de sus siglas en inglés), los cuales son excitaciones que se propagan, están confinados entre el medio y el conductor, con una dirección perpendicular a la superficie y la magnitud del campo es evanescente. Estas ondas electromagnéticas surgen del acoplamiento de las oscilaciones del campo electromagnético en la superficie del conductor. Otro tipo son los plasmones localizados de superficie (LSP, por sus siglas en inglés), son oscilaciones de los electrones libres en partículas metálicas y pueden ser resonantes, la frecuencia de resonancia dependen de la geometría de la partícula y las características de los campos electromagnéticos incidentes (Maier, 2007).

En este trabajo de tesis solo se estudian los plasmones localizados de superficie en nanopartículas de plata. La respuesta óptica del conjunto de electrones libres puede ser

modelada como un oscilador armónico. Las nanopartículas pueden interactuar fuertemente con la luz UV-visible presentando excitaciones en los modos de oscilación del plasmón y presentar campos eléctricos intensificados en la superficie del metal. Las frecuencias de resonancia en las oscilaciones del plasma pueden ser caracterizadas con espectros de absorción o esparcimiento de luz y son altamente dependiente de la forma, el tamaño y el medio en donde se localicen las nanopartículas (Bohren y Huffman, 1983) (Hohenester y Kreen, 2005) (Maier, 2007) (Encina y Coronado, 2010).

La plata en su configuración electrónica tiene un electrón libre desapareado en su último orbital $5s$, dándole la habilidad de absorber fotones de la misma energía (*absorción intrabanda*, electrones de baja energía). La absorción en niveles donde los electrones están ligados (*absorción interbanda*) ocurre para fotones que tengan energías mayores a la brecha energética de los orbitales $4d$ y $5s$ aproximadamente de 4 eV. Los metales tienden a ser altamente absorbentes en luz visible y reflejan en el infrarrojo (Bohren y Huffman, 1983).

En una nanopartícula metálica con dimensiones mucho menores a la longitud de onda incidente, el gas de electrones libres está confinado en el volumen de la partícula, al interactuar con un haz de luz visible se origina una polarización en la partícula. Debido a la naturaleza oscilatoria de la luz, el movimiento del gas de electrones puede ser modelado como un oscilador armónico amortiguado donde la fuerza de restitución F_r es generada en el interior del metal y se debe al reacomodo de las cargas en la polarización del material, lo cual se esquematiza en figura 1. El plasmón en nanopartículas puede ser excitado por ondas de luz que se propaguen libremente dadas las dimensiones de la nanopartícula (Bohren y Huffman, 1983) (Stockman, 2011) (Maier, 2007).

Las resonancia del plasmón dependen de la composición del conductor, la forma y tamaño de la nanopartícula, pueden encontrarse analíticamente en sistemas simples como una esfera o un esferoide; cuando esto no es posible, existen diversas técnicas numéricas que emplean algoritmos computacionales diseñados para resolver las ecuaciones de Maxwell en presencia de nanopartículas de formas arbitrarias y estudiar su respuesta óptica (Taflove, 1995) (Kreibig y Michael, 1995) (Sullivan, 2000) (Maier, 2007) (Sukharev, 2012a).

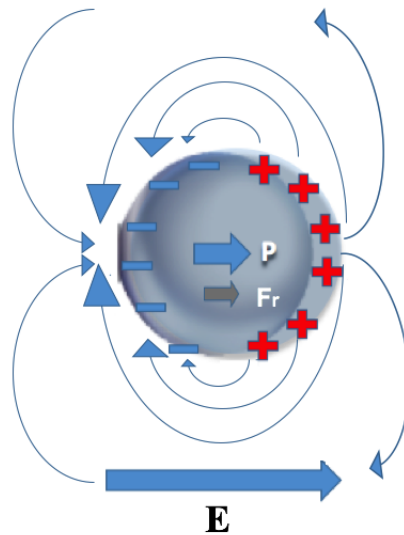


Figura 1: Esquema de la polarización P en una nanopartícula en interacción con un campo eléctrico E y la fuerza restauradora que presentan los electrones libres de conducción.

1.2. Soluciones analíticas y numéricas

La teoría electromagnética extendida incluye la interacción de los campos electromagnéticos con la materia y describe correctamente la respuesta del material (como la función dieléctrica, susceptibilidad o conductividad eléctrica) a dicha interacción. Es importante aclarar que la teoría electrodinámica clásica no es capaz de explicar o predecir los cambios inducidos en el material al interactuar con un campo electromagnético (Jackson, 1975) (Bohren y Huffman, 1983).

En este trabajo, las soluciones analíticas se estudian en el espacio de las frecuencias y se utilizan aproximaciones para resolver las ecuaciones de Maxwell en un régimen cuasiestático. Sin embargo, los cálculos numéricos son realizados en el espacio y tiempo real utilizando el método de FDTD (siglas del inglés *Finite Differences in Time Domain*), donde en cada iteración evoluciona las ecuaciones en el tiempo real dando la ventaja de incluir un amplio rango de frecuencias en un pulso de ondas electromagnéticas incidente.

Las soluciones obtenidas con FDTD son consistentes con las soluciones para las ecuaciones de Maxwell incluyendo densidades de corrientes y cargas superficiales. El algoritmo con el que se resuelven las ecuaciones diferenciales requiere realizar un gran número de operaciones por iteración lo que demanda una gran capacidad de cómputo (Kreibig y Michael, 1995) (Taflove, 1995) (Sullivan, 2000) (Sukharev, 2012a).

1.3. Estructuras de interés

Muy recientemente han aparecido un gran número de trabajos dedicados al estudio de las propiedades ópticas de nanopartículas solas o en grupos (llamadas *antenas ópticas*). Llamam la atención nanoestructuras metálicas que incrementan el campo eléctrico en regiones específicas a frecuencias localizadas en las resonancias del plasma (Calander y Willander, 2002) (Guzatov y Klimov, 2011) (Stockman, 2011) (Novotny y van Hulst, 2011).

Las nanopartículas con geometría de esferoide prolato presentan comportamiento plasmónico al interactuar con campos eléctricos variables en el tiempo como la luz. En particular esta geometría ha recibido especial atención ya que se asemejan una forma puntiaguda lo cual provoca una concentración de carga inducida en sus extremos y a su vez un campo eléctrico asociado importante (Stockman, 2011).

Para sistemas de dos o mas nanopartículas lo suficientemente cerca resultan fenómenos físicos como el acoplamiento de la resonancia del plasmón, lo cual produce cambios significativos en la respuesta óptica (Kreibig y Michael, 1995) (Sukharev, 2012b). Unos de los parámetros que controlan la resonancia es la distancia interpartícula y la dirección de la polarización de la luz respecto el eje de unión entre partículas (Noguez, 2007) (Encina y Coronado, 2010).

La orientación espacial de dos esferoides prolatos en un dímero permite considerar al menos dos situaciones antagónicas con respecto a la polarización de la luz incidente, cada partícula puede alinear su eje mayor de forma paralela o transversal. El dipolo inducido en cada esferoide es diferente según su posición, por lo tanto, la direccionalidad del sistema influye directamente en las resonancias del plasmón inducido. Un análisis analítico y numérico de la respuesta óptica en este sistema permitirá evaluar la importancia de la interacción entre los dipolos inducidos en las estructuras al establecerse el plasmón.

Al considerar dos nanopartículas cercanas formando un dímero se forman campos eléctricos inhomogéneos localizados entre la separación de las partículas, donde posiblemente exista interacciones electrón-electrón y transferencia de electrones entre partículas. Por estos efectos, las limitaciones que se deben tener en la separación de las partículas en los dímeros es de al menos 2 nm para modelar el dímero de manera realista con

teoría electromagnética clásica (Hao y Schartz, 2004).

Muchas propiedades de los plasmones en nanopartículas se pueden predecir cuantitativamente a partir de aproximaciones semiclásicas como la aproximación cuasiestática, la cual considera nulas corrientes eléctricas en el conductor. Ésta aproximación es aplicable cuando las dimensiones del conductor son mucho menores a la longitud de onda del campo externo; para partículas por debajo de los 40 nm, esta aproximación es aceptable (Kreibig y Michael, 1995) (Zia *et al.*, 2006) (Noguez, 2007).

1.4. Aplicaciones

Para nanopartículas de plata la frecuencia de resonancia del plasmón esta en el rango de luz UV-Visible dando una especial importancia por sus diversas aplicaciones en nanotecnología y ciencias biomédicas (Maier, 2007). Experimentalmente se ha observado que los campos eléctricos están localizados en la superficie o en las interfaces de las partículas y la magnitud del campo puede ser aumentada colocando nanoestructuras en pares o formando antenas ópticas de más de dos partículas. Con base en su respuesta óptica, los esferoides prolatos metálicos son de interés para aplicaciones tecnológicas (Novotny y van Hulst, 2011) (Guzatov y Klimov, 2011) (Sukharev, 2012b).

La nanoplasmónica es un área de estudio reciente y con diversas aplicaciones para las nanociencias, ciencias biomédicas y nanotecnología. En áreas como la genómica y la química clínica se han diseñado nanosensores que utilizan la sensibilidad en la resonancia del plasmón para realizar mediciones ópticas sobre el medio para la detección y control de microorganismos. En las ciencias biomédicas se utilizan especialmente en instrumentos ópticos para monitorear el marcaje de drogas u otras sustancias en células. Además se han desarrollado nanocorazas metálicas con las cuales por medio de fototerapia térmica se combaten células cancerosas en tejidos (Khlebtsov, 2010) (Stockman, 2011) (Sukharev, 2012b).

En microscopía electrónica recientemente se han desarrollado *hotspots* a partir de agujas metálicas que aprovechan la resonancia del plasmón para maximizar el campo eléctrico en la punta y barrer la superficie que se desee analizar (Stockman, 2011). También se aprovechan estos efectos en la microscopía óptica de escaneo del campo cercano (NSOM de sus siglas en ingles Near-field Scanning Optical Microscopy) la cual se utiliza

en la creación de imágenes médicas (Girard, 2005), en el mejoramiento en la dispersión de Ramman y detección bioquímica (Maier, 2007).

En cuanto a las aplicaciones en nanotecnología, la optoelectrónica pudiera encontrar en la nanoplasmónica una interfase física para poder guiar pulsos de luz a través de nanocircuitos (Zia *et al.*, 2006) (Maier, 2007). Otra aplicación es el diseño de nanoantenas, dispositivos capaces de convertir la energía propagante en un medio a energía localizada por medio del plasmón inducido en nanopartículas (Grand *et al.*, 2006) (Guzatov y Klimov, 2011) (Novotny y van Hulst, 2011). Además, la resonancia del plasmón es sensible a cambios en el índice de refracción del medio que lo rodea. Esta sensibilidad se usa para realizar mediciones sobre las propiedades ópticas del medio (Sönnichsen, 2001) (Stockman, 2011).

1.5. Antecedentes

Mie (1908) estudió experimental y teóricamente la difracción y absorción de luz UV-Visible en partículas esféricas menores a 200 nm (Bohren y Huffman, 1983). Flammer (1957) presentó la solución de la ecuación de Laplace en coordenadas esferoidales, la solución se obtiene por separación de variables y se obtienen como soluciones polinomios asociados de Legendre y funciones esféricas de Bessel en las variables con dependencia angular y radial respectivamente. Estas soluciones analíticas son funciones especiales que requiere métodos numéricos aproximados para evaluar los campos en un punto cualquiera. Calander y Willander (2002) desarrollaron una extensión al modelo de Mie para estudiar esferoides, mencionan que la frecuencia de resonancia del plasma depende de la forma de la partícula y el incremento en el campo electromagnético localizado en los extremos depende de la resonancia local del plasmón.

Se han reportado diversos métodos numéricos para estudiar la dispersión de ondas electromagnéticas por nanoestructuras. Girard (2005) reportan al menos cinco métodos: la aproximación de dipolos discretos (DDA), el método de la ecuación integral en el espacio directo, la teoría de difracción perturbativa, teoría diferencial de rendijas y el método de FDTD. Hao y Scharz (2004) reportan tres métodos numéricos diferentes de estudio de nanopartículas como el método de Matriz-T, método de multipolos y el método de aproximación de longitud de onda larga (MLWA).

Alsawaftha *et al.* (2012) utilizaron la aproximación de dipolos discretos para cuantificar la eficiencia de absorción de luz con diferentes ángulos de incidencia en nanopartículas metálicas aisladas de oro y plata con geometría elipsoidal.

En nanopartículas metálicas con geometrías elipsoidales se ha encontrado que la frecuencia de resonancia del plasmón cambia de posición en el espectro según la excentricidad de los elipsoides. También han observado que los campos están fuertemente localizados en arreglos lineales de nanopartículas metálicas y la frecuencia de resonancia del plasma cambia según la distancia entre ellos (Ping y Mills, 2008) (Noguez, 2007) (Encina y Coronado, 2010) (Khlebtsov, 2010).

Guzatov y Klimov (2011) hicieron un análisis teórico de la oscilación de plasmones superficiales en nanopartículas metálicas elipsoidales triaxiales; utilizaron la aproximación cuasi-estática para estudiar la dispersión de ondas electromagnéticas para un solo esferoide y para arreglos lineales de dos esferoides. Encontraron que se pueden localizar tres tipos de plasmones en las diferentes configuraciones espaciales, dos de ellos pueden ser excitados por una onda electromagnética plana y el tercero sólo puede ser excitado por luz localizada entre dos esferoides.

Grand *et al.* (2006) estudiaron plasmones superficiales en nanopartículas esféricas oblatas y prolatas a partir de simulaciones utilizando el método de FDTD, compararon los espectros de extinción de las simulaciones con datos experimentales y encontraron que la precisión de sus resultados es mayor que la aproximación cuasiestática. También estudiaron la relación entre la frecuencia de resonancia del plasmón y el radio de las nanopartículas.

Encina y Coronado (2010) estudian la condición de resonancia del plasmón en un dímero de esferas de plata de forma analítica en función a la distancia entre partículas y su diámetro. Dependiendo de la dirección de la polarización de luz con el que se ilumina respecto al eje de unión en el dímero se presenta un cambio en la posición espectral de la resonancia y entre más pequeña sea la distancia entre partículas los efectos se hacen más significativos.

1.6. Hipótesis

La frecuencia de resonancia de los plasmones del dímero de nanopartículas esféricas y esferoidales prolatos de plata depende de la separación y orientación respecto al eje que los une.

1.7. Objetivo general

El objetivo general es estudiar la respuesta óptica de monómeros y dímeros de nanopartículas esferoidales de materiales metálicos utilizando el método numérico de diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD).

1.8. Objetivos particulares

Establecer un intervalo válido en las dimensiones de las nanopartículas para resultados analíticos obtenidos por aproximación cuasiestática.

Comparar resultados analíticos con resultados numéricos para establecer un intervalo de coincidencia entre ambos métodos.

Calcular la dispersión de luz del monómero y el dímero de nanopartículas metálicas esféricas y esferoides prolatos en diferentes orientaciones.

Capítulo 2. Marco teórico

Para estudiar la respuesta óptica de nanopartículas metálicas se requiere de la teoría electrodinámica y teoría de estado sólido. Este capítulo comienza con algunos conceptos básicos de teoría electromagnética enunciados en las ecuaciones de Maxwell en medios conductores. Después se estudian las propiedades eléctricas de los metales por medio de la teoría de estado sólido, en este caso, por el modelo de Drude para los metales. Los conceptos mostrados en este capítulo son extraídos de los libros de texto: *Electrodynamics* por Jackson (1975) y *Solid State Physics* por Ashcroft y Mermin (1976). Por último se presentan algunos conceptos de la absorción de luz por partículas metálicas y se introduce a la teoría de Mié para partículas metálicas pequeñas en el régimen cuasiestático. La teoría presentada en esta sección del capítulo es tomada del libro de texto *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* por Bohren y Huffman (1983), *Radiation and optics* por Stone (1963) y *Plasmonics: Fundamentals and Applications* por Maier (2007).

2.1. Ecuaciones de Maxwell

Las ecuaciones de Maxwell son un conjunto de expresiones matemáticas con dependencia espacio-temporal que determinan campos eléctricos y magnéticos producidos por fuentes de carga o corriente. Se llaman ecuaciones de Maxwell en honor a James Clerk Maxwell quien en el año de 1864 unificó la teoría de los campos eléctrico y magnético introduciendo el concepto de corriente de desplazamiento en la ley de Ampère, pieza fundamental para la descripción de la propagación de ondas electromagnéticas en el vacío. Es necesario enfatizar que las ecuaciones de Maxwell no demuestran la existencia o la razón de fenómenos electromagnéticos, sino que son una formulación matemática que describe las observaciones experimentales de científicos como Coulomb, Gauss, Ampère, Faraday y Lenz.

La teoría electromagnética clásica que describe la interacción entre la luz y un medio conductor depende de ciertas funciones que no son posibles explicar en el contexto del electromagnetismo, para ello se hace uso de la teoría de estado sólido y la mecánica cuántica. Considerando lo anterior, es necesario señalar que si ocurre un cambio en las propiedades del material debido a la interacción con campos electromagnéticos, estos cambios no podrán ser predicho por la teoría electromagnética lineal.

Primero presentamos las ecuaciones básicas que gobiernan la respuesta de los campos electromagnéticos en un régimen macroscópico, llamadas ecuaciones de Maxwell de la forma

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{ext} \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2)$$

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

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

El conjunto de ecuaciones Maxwell en medios conductores están compuestas de dos elementos: campos externos e internos. Los campos eléctricos y de inducción magnética son externos, denotados por \vec{E} y \vec{B} respectivamente, son válidos fuera del conductores. Los campos originados dentro del material son generados en respuesta a los campos externos con el que interactúa el conductor, denotados por \vec{D} (llamado vector de desplazamiento) y \vec{H} (campo magnético), con carga y corriente externa ρ_{ext} y \vec{J}_{ext} respectivamente. Usualmente suelen presentarse éstas ecuaciones en términos de la densidad de carga y corrientes totales como $\rho_{tot} = \rho_{ext} + \rho$ y $\vec{J}_{tot} = \vec{J}_{ext} + \vec{J}$ dónde las cargas y corrientes internas son ρ y \vec{J} , considerando los electrones libres y ligados del conductor. Especialmente en los metales, para resolver las ecuaciones de Maxwell y aplicar condiciones de frontera, puede causar confusión no hacer la distinción entre densidades y corrientes internas y externas.

Si definimos a \vec{P} como la polarización eléctrica y a \vec{M} como la magnetización del material, se pueden definir las ecuaciones locales en el conductor como

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (5)$$

$$\vec{H} = \mu_0^{-1} \vec{B} - \vec{M} \quad (6)$$

donde las constantes ϵ_0 y μ_0 son la permitividad y permeabilidad del espacio vacío, respectivamente. En unidades del Sistema Internacional (SI) tienen los valores de $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{12} \text{ Fm}^{-1}$ y $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$.

Como no se consideran materiales magnéticos en este análisis teórico, el campo \vec{M} no contribuye y es nulo. La polarización \vec{P} describe el momento dipolar por unidad de volumen, es causado por el alineamiento de dipolos microscópicos con el campo externo \vec{E} y está relacionado con la densidad de carga interna de la forma $\nabla \cdot \vec{P} = -\rho$. Por conservación de carga eléctrica se cumple que $\nabla \cdot \vec{J} = \partial\rho/\partial t$, además se requiere que la densidad de carga interna este relacionada con la densidad de corriente de la forma

$$\vec{J} = \frac{\partial\vec{P}}{\partial t}$$

Los campos eléctricos a escala macroscópica incluyen los efectos de la polarización del conductor, es decir que los campos externos e internos están incluidos en un solo campo eléctrico, partiendo de la ecuación 5 y aplicando la divergencia a los campos se muestra que

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho_{tot}}{\epsilon_0}$$

Limitándonos a medios metálicos, lineales, isotópicos y no magnéticos, las relaciones lineales que describen la respuesta de los materiales a campos electromagnéticos externos son llamadas ecuaciones constitutivas

$$\vec{J}_{ext} = \sigma\vec{E}, \quad \vec{B} = \mu\mu_0\vec{H}, \quad \vec{P} = \epsilon_0\chi\vec{E} \quad (7)$$

donde σ , μ y χ son la conductividad, permeabilidad y susceptibilidad eléctrica, respectivamente. En general, estas funciones que modelan al material no son constantes, dependen de las propiedades del material y de los campos externos, teóricamente se les asocian cantidades tensoriales.

Sustituyendo a \vec{P} de ecuación 7 en la ecuación 5, podemos reescribir la expresión como

$$\vec{D} = \epsilon\vec{E} \quad (8)$$

comúnmente llamado vector de desplazamiento y dónde

$$\epsilon = \epsilon_0[1 + \chi]$$

la cual es llamada la constante dieléctrica y es una función respuesta que presenta el

conductor en presencia de un campo eléctrico.

Si los campos electromagnéticos \vec{E} y \vec{B} son funciones vectoriales armónicas en el tiempo, es posible relacionar los campos electromagnéticos en el espacio de las frecuencias mediante la transformada de Fourier de la forma

$$\vec{E}(\omega) = \int \vec{E}(t)e^{i\omega t} dt$$

$$\vec{B}(\omega) = \int \vec{B}(t)e^{i\omega t} dt$$

donde $\vec{E}(t) = \Re[\vec{E}(\vec{r}, t)]$ y $\vec{B}(t) = \Re[\vec{B}(\vec{r}, t)]$. En este caso particular, las derivadas parciales con respecto al tiempo son operadores quedan de la forma

$$\frac{\partial \vec{B}(\omega)}{\partial t} = i\omega \vec{B}(\omega) \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\omega$$

por lo que las ecuaciones de Maxwell en el dominio de la frecuencia se pueden expresar como

$$\nabla \cdot \vec{D}(\omega) = \rho_{ext} \quad (9)$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\omega) = 0 \quad (10)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\omega) = -i\omega\mu_0\mu(\omega)\vec{H}(\omega) \quad (11)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\omega) = \vec{J}_{ext} + i\omega\varepsilon(\omega)\vec{E}(\omega) \quad (12)$$

2.2. Modelo de Drude

Para conocer las funciones que describen las propiedades de un conductor es necesario usar la teoría de estado sólido. El modelo mas simple para estimar la conducción eléctrica de los metales fue desarrollado por Drude (1908) basándose en la teoría cinética de los gases.

Drude considera que un metal está compuesto por dos partículas elementales, electrones y protones. Dado que los metales son eléctricamente neutros, asumió que los protones en el metal se mantienen inmóviles enlazados a electrones (electrones del núcleo) formando iones metálicos con carga positiva. Los electrones restantes (llamados electro-

nes de conducción o valencia) se pueden mover libremente, considerando al metal como un gas de electrones. Las suposiciones básicas del modelo son las siguientes:

1. Entre dos colisiones, los electrones de conducción se mueven libremente, se desprecian las interacciones electrón-electrón y electrón-ion.
2. Las colisiones son eventos instantáneos y cambian abruptamente el momento del electrón.
3. El tiempo medio entre colisiones es τ , se le conoce como tiempo de relajación o tiempo libre medio.

La densidad de electrones de valencia por unidad de volúmen en un metal se modela como

$$n = Z \frac{\rho N_0}{A}$$

donde Z es el número de electrones de valencia por átomo, ρ y A es la densidad de masa y el peso atómico del metal respectivamente, y N_0 es el número de Avogadro. La densidad numérica n se utiliza para estimar la densidad de corriente en el metal como

$$\vec{J} = -ne \langle \vec{v}(t) \rangle \quad (13)$$

donde e es la carga del electrón y $\langle \vec{v}(t) \rangle$ es la velocidad promedio con la que los electrones se mueven en el metal. Suponiendo que los electrones de conducción entre una colisión y otra tienen movimiento uniformemente acelerado al interactuar con un campo eléctrico \vec{E} constante. Se deduce (al comparar \vec{J} de ecuación 7 y 13) que la conductividad eléctrica para corriente continua (DC) está dada por

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (14)$$

donde m es la masa del electrón respectivamente y τ es el tiempo de relajación del conductor.

Algunos valores experimentales de parámetros para la plata (Ag), oro (Au) y cobre (Cu) del modelo de Drude se muestran en la tabla 1. Los datos mostrados fueron extraídos del libro de *Solid State Physics* de Ashcroft y Mermin (1976).

Tabla 1: Parámetros del modelo de Drude en plata, oro y cobre.

Elemento	$n [m^{-3}]$	$\sigma_0 [(\Omega m)^{-1}]$	$\tau [s]$	Z
Ag	$5.86 \cdot 10^{28}$	$6.6 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^{-14}$	1
Au	$5.90 \cdot 10^{28}$	$4.9 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^{-14}$	1
Cu	$8.47 \cdot 10^{28}$	$6.5 \cdot 10^7$	$2.7 \cdot 10^{-14}$	1

De manera análoga, para el caso dónde el campo eléctrico no sea constante y tenga una dependencia temporal de la forma

$$\vec{E}(t) = \Re[\vec{E}(\omega)e^{-i\omega t}]$$

se obtiene que la conductividad eléctrica para corriente alterna (AC) es

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad (15)$$

donde ω es la frecuencia de la corriente alterna. Comparando los resultados anteriores, podemos notar que si la frecuencia de la corriente alterna tiende a cero ($\omega \rightarrow 0$) se recupera el resultado obtenido para corriente continua, es decir, $\sigma(\omega) \rightarrow \sigma_0$.

Por otro lado, si aplicamos el rotacional a ecuación 11 y se considera que no hay fuentes de carga externa ($\rho_{ext} = 0$) con un campo eléctrico $\vec{E}(\omega)$ propagándose en el conductor, se puede expresar la constante dieléctrica compleja como

$$\varepsilon(\omega) = 1 + i \frac{4\pi\sigma(\omega)}{\omega} = 1 - \frac{4\pi\sigma_0}{\omega^2\tau - i\omega} = 1 - \frac{4\pi n e^2}{m} \frac{1}{\omega(\omega - \frac{i}{\tau})} \quad (16)$$

si definimos la frecuencia del plasma como

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}$$

la constante dieléctrica compleja se puede expresar como

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\gamma}$$

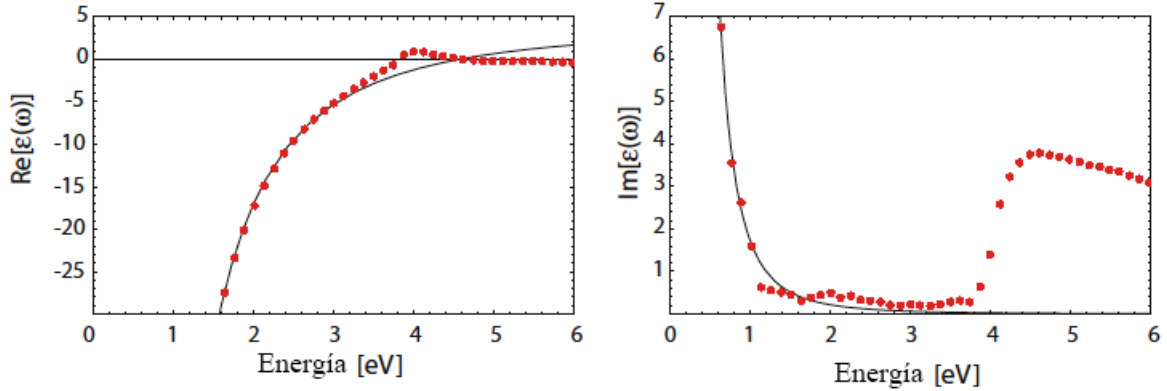


Figura 2: Parte real e imaginaria de la constante dieléctrica, en puntos rojos los datos experimentales para Ag por Johnson y Christy (1972), en línea continua la constante dieléctrica del modelo de Drude ajustado a los datos experimentales. Imagen recuperada de Maier (2007), 17 p.

donde $\gamma = 1/\tau$. Separando la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica se tiene

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (17)$$

donde ε' es la parte real y ε'' es la parte imaginaria dadas por

$$\varepsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}$$

En éste modelo cada metal tiene una frecuencia de plasma característica, en el caso de la plata, la frecuencia de plasma es $\omega_p = 9.01$ eV (Bohren y Huffman, 1983).

Si $\omega \gg \gamma$, la constante dieléctrica compleja se puede aproximar de la forma

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

dónde se puede observar que ha perdido su componente compleja. El significado físico de ésta aproximación es considerar que el metal no absorbe energía al propagarse una onda electromagnética en el conductor, en el caso particular de la plata, ésta aproximación es válida para fotones con energías menores a 4 eV. La figura 2 muestra en los resultados experimentales de Johnson y Christy (1972) para la constante dieléctrica en

plata, en línea continua se gráfica la constante dieléctrica compleja del modelo de Drude para electrones libres. Es notable que para frecuencias mayores a los 4 eV, la absorción de los fotones es considerable en las propiedades eléctricas de la plata y el modelo de Drude no aplica en esa región.

La teoría de Drude se conoce como el modelo del gas de electrones libres y describe muy bien la respuesta óptica de metales a frecuencias por debajo de la frecuencia de plasma $\omega < \omega_p$, dónde se presenta el comportamiento característico de los metales. A frecuencias mayores, como en el visible y ultravioleta, el modelo pierde precisión debido a que se presentan las transiciones interbanda del material. Estas transiciones provocan que la parte imaginaria de la constante dieléctrica incrementa mucho más rápido de lo estimado en la teoría de Drude. En metales nobles como el oro y la plata, cuando $\omega > \omega_p$, en el modelo de Drude-Lorentz con varios osciladores son suficiente para tomar en cuenta los efectos de las transiciones interbanda. Sin embargo cuando $\omega \gg \omega_p$ es necesario ajustarlo a ésta región. Los efectos de todas las transiciones interbanda se pueden considerar agregando un valor ε_∞ a la constante dieléctrica de manera que podemos escribir que

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\gamma} \quad (18)$$

donde por lo general $1 < \varepsilon_\infty < 10$. Separando la constante dieléctrica en su parte real ε' e imaginaria ε'' como en ecuación 17, sus componentes son

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (19)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega_p^2\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}. \quad (20)$$

Si el campo eléctrico $\vec{E}(\omega)$ se propaga con frecuencias $\omega < \omega_p$ la constante dieléctrica es negativa ($\varepsilon(\omega) < 0$) el campo $\vec{E}(\omega)$ se atenúa exponencialmente al penetrar en el conductor, es decir que la radiación electromagnética no se propaga. Si $\omega > \omega_p$ entonces la constante dieléctrica es positiva ($\varepsilon(\omega) > 0$) y la radiación electromagnética se propaga a través del material (Bohren y Huffman, 1983).

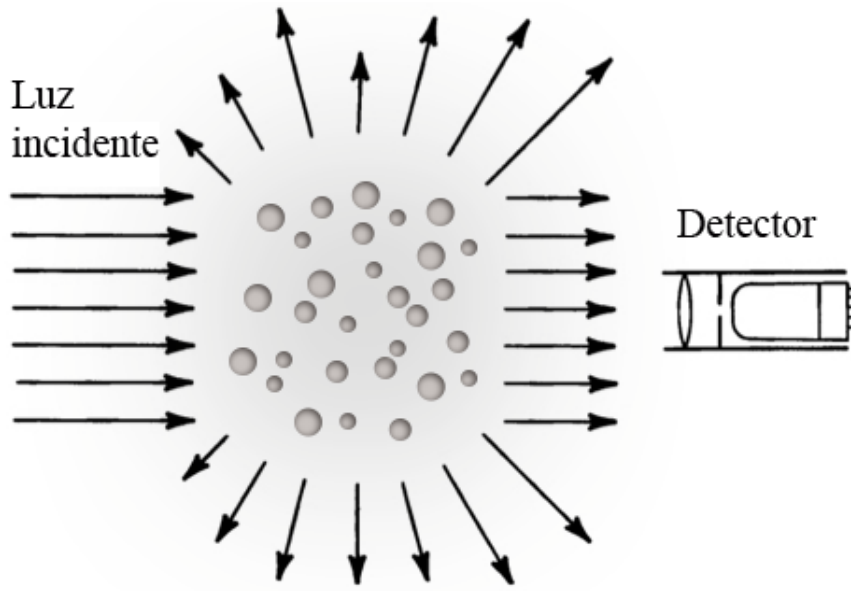


Figura 3: Esquema de dispersión de luz por partículas.

2.3. Esparcimiento de luz por partículas aisladas

Para entender algunos conceptos básicos del esparcimiento de la luz, suponemos que se tiene una onda incidente (con potencia P_0 y una irradiancia I_0) sobre un objeto, posterior a este un detector de luz, al cual llega una potencia medida P_m como se ilustra en figura 3.

Es claro que la cantidad de luz perdida P_e es proporcional a la irradiancia incidente, es decir

$$P_e = C_e I_0 \quad (21)$$

donde la cantidad C_e con unidades de área es conocida cómo la sección transversal de extinción, se interpreta como el área efectiva que interacciona con la luz. Considerando pérdidas por absorción y por esparcimiento, se tiene que

$$C_e = C_a + C_s \quad (22)$$

donde C_s es la sección transversal de esparcimiento y C_a es la sección transversal de absorción. Estas secciones transversales están definidas por

$$C_s = \frac{P_s}{I_0}, \quad C_a = \frac{P_a}{I_0}$$

donde P_s y P_a son la potencia total esparcida y absorbida respectivamente.

También se definen las eficiencias de extinción, esparcimiento y absorción (Q_e, Q_s y Q_a) como los cocientes de las secciones transversales y la sección transversal geométrica C_g de la forma

$$Q_e = \frac{C_e}{C_g}, \quad Q_s = \frac{C_s}{C_g}, \quad Q_a = \frac{C_a}{C_g}$$

Estos coeficientes son útiles para caracterizar la respuesta óptica de partículas de forma arbitraria y pueden ser tan complejos como su estudio lo requiera. Para mas profundidad sobre estos coeficientes se recomienda consultar la sección 3.2 del libro *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* por Bohren y Huffman (1983) (Bohren y Huffman, 1983).

2.3.1. Teoría de Mie

A principios del siglo XX, Gustav Mie estudió la interacción de la luz visible con partículas esféricas pequeñas (dieléctricas o conductoras) y resolvió el problema analíticamente en términos de series infinitas (Mie, 1908). La descripción analítica de dispersión de luz por un objeto esférico metálico (lineal, isotópico y homogéneo) iluminada por una onda monocromática polarizada linealmente fue estudiada por Lorentz y Debye (1890), pero finalmente publicado por Mie (1908).

Suponiendo que no hay fuentes de carga ni de corriente ($\rho_{ext} = 0$ y $\vec{J}_{ext} = 0$) y que los campos electromagnéticos tienen una dependencia temporal $\sim e^{i\omega t}$, los campos electromagnéticos fuera del conductor satisfacen las ecuaciones de Maxwell

$$\nabla \cdot \vec{E}(\omega) = 0 \tag{23}$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\omega) = 0 \tag{24}$$

$$\nabla \times \vec{B}(\omega) = -i\omega\epsilon_0\vec{E}(\omega) \tag{25}$$

$$\nabla \times \vec{E}(\omega) = i\omega\mu_0\vec{B}(\omega) \tag{26}$$

Las ecuaciones de Maxwell que describen a los campos electromagnéticos dentro del

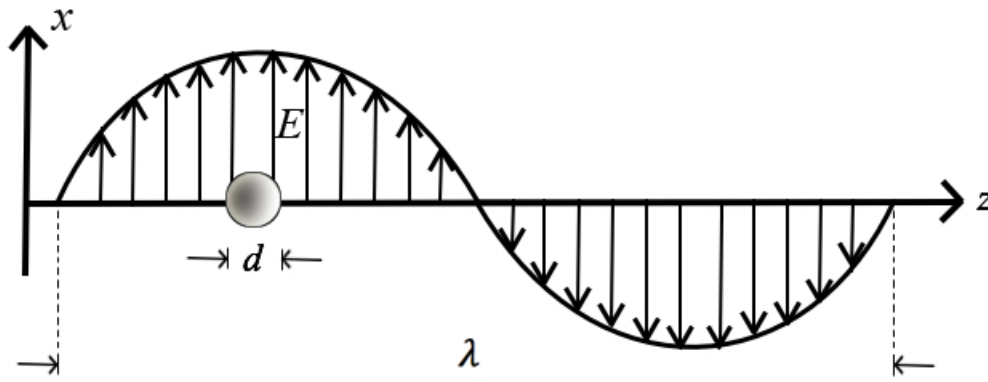


Figura 4: Ilustración del campo electromagnético y dimensiones de la partícula metálica.

conductor son

$$\nabla \cdot \varepsilon \vec{E}(\omega) = 0 \quad (27)$$

$$\nabla \cdot \vec{H}(\omega) = 0 \quad (28)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\omega) = -i\omega\varepsilon(\omega)\vec{E}(\omega) \quad (29)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\omega) = i\omega\mu(\omega)\vec{H}(\omega) \quad (30)$$

De las ecuaciones 25, 26, 29 y 30 notamos que los campos \vec{E} y \vec{B} no son independientes. Para resolver analíticamente el sistema de ecuaciones diferenciales se pueden hacer uso de aproximaciones y considerar lo siguiente.

2.3.2. Régimen cuasiestático

La aproximación cuasiestática del campo electromagnético se utiliza para resolver las ecuaciones de Maxwell como fenómenos estáticos, conservando la dependencia temporal $\sim e^{i\omega t}$. Equivale a despreciar las corrientes de desplazamiento, en este caso los campos pueden describirse en términos de potenciales ($\vec{E} = -\nabla\psi$) y se buscan soluciones de tipo electrostático.

En situaciones estáticas se requiere que los rotacionales de \vec{E} y \vec{B} (ecuaciones 26 y 25) sean cero, esto implica que los campos eléctrico y magnético son independientes. Ésta aproximación es válida para campos con longitudes de onda muy largas comparadas con las dimensiones de la fuente, lo cual es útil para describir las interacciones electromagnéticas en conductores a escala nanométrica tal como se ilustra en la figura 4.

Si definimos a d como el tamaño de una partícula y a λ como la longitud de onda incidente se tiene la condición

$$d \ll \lambda \quad \rightarrow \quad \frac{d}{\lambda} \ll 1$$

Normalizando las dimensiones del espacio como $x' = x/d$, $y' = y/d$ y $z' = z/d$. Cambiando de variables al sistema primado y aplicando el rotacional a \vec{E} y \vec{B} se tiene

$$\nabla' \times \vec{E}(\omega) = i\omega d\mu_0 \vec{B}(\omega) \quad (31)$$

$$\nabla' \times \vec{B}(\omega) = -i\omega d\varepsilon_0 \vec{E}(\omega) \quad (32)$$

Del hecho que ω es inversamente proporcional a λ , el término $\omega d \sim d/\lambda \ll 1$ por lo tanto $\omega d \rightarrow 0$ y los rotacionales primados de los campos \vec{E} y \vec{B} (ecuaciones 31 y 32) tienden a cero y se pueden considerar campos irrotacionales y están desacoplados como en sistemas electrostáticos.

Debido a que la longitud característica es $d \ll \lambda$, la partícula interactúa con una fase del campo que es constante espacialmente pero que su magnitud cambia en el tiempo. En el régimen cuasiestático los campos electromagnéticos mantienen la dependencia temporal y no la espacial.

2.3.3. Solución cuasiestática para una esfera metálica

Tomando en cuenta la aproximación cuasiestática y haciendo uso de identidades vectoriales a las ecuaciones de Maxwell con rotacionales, se deduce que los campos electromagnéticos satisfacen las ecuaciones de onda vectoriales

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0$$

$$\nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0$$

Desde un punto de vista matemático, encontrar los campos vectoriales que satisfagan el sistema de ecuaciones diferenciales es difícil, para simplificar el problema se introducen funciones escalares ψ como funciones generadoras de los campos vectoriales \vec{M} y \vec{N} que

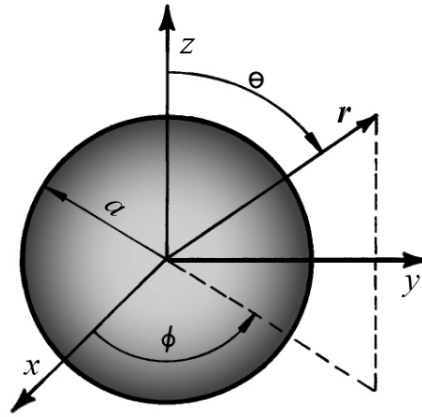


Figura 5: Partícula esférica centrada en el origen y representación de coordenadas esféricas.

tienen las mismas características que los campos \vec{E} y \vec{B} (ecuaciones 23 y 26) de tal forma que

$$\vec{M} = \nabla \times (\vec{r}\psi)$$

$$\vec{N} = \frac{\nabla \times \vec{M}}{k}$$

Haciendo álgebra vectorial se obtiene que

$$\nabla^2 \vec{M} + k^2 \vec{M} = \nabla \times [\vec{r}(\nabla^2 \psi + k^2 \psi)]$$

$$\nabla^2 \vec{N} + k^2 \vec{N} = 0$$

los campos vectoriales \vec{M} y \vec{N} son equivalentes a los campos \vec{E} y \vec{B} si se satisface la ecuación de onda escalar

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

La forma de la función generadora (también llamado potencial escalar) depende de la simetría del problema y condiciones de frontera. Si colocamos el centro de una esfera metálica en el origen (como se muestra en la figura 5), el sistema tiene simetría esférica y el potencial ψ debe satisfacer la ecuación de onda escalar en coordenadas esféricas

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (33)$$

En particular, se busca la solución por el método de separación de variables y se

propone un potencial con la forma

$$\psi(r, \theta) = \frac{U(r)}{r} P(\theta)$$

ya que el problema tiene simetría azimutal (se pierde la dependencia en ϕ). Al sustituir el potencial escalar propuesto $\psi(r, \theta)$ en ecuación 33 y se resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales se encuentran las soluciones

$$U(r) = A_l r^{l+1} + B_l r^{-l}$$

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$$

donde los polinomios P_l son los polinomios de Legendre y $x = \cos \theta$. Las constantes A_l y B_l son valores a determinar al aplicar las condiciones de frontera del sistema.

El potencial fuera de la esfera queda como

$$\psi_m(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(x)$$

Dentro del conductor, el potencial debe cumplir la condición de que el rotacional sea finito en el origen ($r = 0$), es decir, $B_l = 0$ para toda l número entero, entonces el potencial dentro del conductor queda como

$$\psi_c = \sum_{l=0}^{\infty} C_l r^l P_l(x)$$

Muy lejos de la esfera, el campo eléctrico es constante en dirección del eje z , por lo que el potencial eléctrico cuando $r \rightarrow \infty$, se tiene la condición

$$\psi_m(r \rightarrow \infty) \rightarrow -E_0 r \cos \theta$$

de modo que

$$\psi_m(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(x) = -E_0 r \cos \theta$$

dado que $P_1(\cos \theta) = \cos \theta$, para empatar la dependencia en r solamente queda el término

$l = 1$, de manera que $A_1 = -E_0$, con $A_0 = 0$ y para $l < 1$ se tiene que $A_l = 0$.

En $r = a$ el potencial debe ser continuo, de manera que debe cumplirse que $\psi_m(a, \theta) = \psi_c(a, \theta)$, por lo que

$$-E_0 a \cos \theta + \frac{B_1}{a^2} \cos \theta = C_1 a \cos \theta \quad (34)$$

Por otro lado, la derivada normal del potencial dentro y fuera de la esfera evaluadas en la frontera de conductor debe ser continua, se tiene la condición

$$\varepsilon_0 \frac{\partial \psi_m}{\partial r} \Big|_{r=a} = \varepsilon \frac{\partial \psi_c}{\partial r} \Big|_{r=a}$$

de manera que

$$\varepsilon C_1 \cos \theta = \varepsilon_0 \left[-E_0 \cos \theta - 2 \frac{B_1}{a^3} \cos \theta \right] \quad (35)$$

De 34 y 35 encontramos las constantes

$$B_1 = a^3 E_0 \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0}$$

y

$$C_1 = E_0 \left(\frac{-3\varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right)$$

El potencial dentro de la esfera es entonces

$$\psi_c = -3 \frac{\varepsilon_0 E_0 r \cos \theta}{\varepsilon + 2\varepsilon_0}$$

mientras que el potencial fuera de la esfera es

$$\psi_m = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \frac{a^3}{r^2} E_0 \cos \theta$$

El segundo término del potencial en ψ_m es proporcional a $\frac{\cos \theta}{r^2}$ como el potencial para un dipolo

$$\psi_{dipolo} = -\frac{p \cos \theta}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \quad (36)$$

donde p es la magnitud del momento dipolar. Comparando el segundo término de ψ_m

con ψ_{dipolo} , se puede deducir que el momento dipolar para una esfera conductora en el vacío es

$$\vec{p} = \varepsilon_0 \alpha \vec{E}_0$$

donde α se le llama polarizabilidad y describe la facilidad con que una esfera de radio a es polarizada por el campo eléctrico. Para una esfera conductora queda como

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \quad (37)$$

Cuando α alcanza valores grandes es cuando el denominador $\varepsilon + 2\varepsilon_0$ es pequeño, para metales, la parte real de ε es negativa para frecuencias por debajo de la frecuencia del plasma. Conforme ε tienda a $-2\varepsilon_0$, la polarizabilidad de la esfera incrementa. El denominador nunca es cero ya que la permitividad de la esfera siempre tendrá una parte imaginaria (Wang, 2013).

En el caso dónde $\varepsilon_0 = 1$ y la constante dieléctrica del modelo de Drude ε tenga una dependencia temporal en ω (ecuación 17) la polarizabilidad de una esfera se puede escribir como

$$\alpha(\omega) = 4\pi a^3 \frac{(\varepsilon' - 1) + i\varepsilon''}{(\varepsilon' + 2) + i\varepsilon''}$$

resultando que la polarizabilidad aumenta cuando $\varepsilon' + 2 \rightarrow 0$, lo cual es equivalente a cuando $\omega \rightarrow \sqrt{\frac{1}{3}\omega_p^2 + \gamma^2}$.

Considerando que la esfera conductora es iluminada con una onda plana linealmente polarizada en eje x , propagándose en dirección z

$$\vec{E}_0(\omega) = E_0 \exp i[kz - \omega t] \hat{x}$$

en una zona dónde $kr \gg 1$ (campo lejano), las componentes del campo radiado son

$$\vec{E}_r = \vec{E}_\phi = \vec{B}_r = \vec{B}_\theta = 0$$

$$\vec{B}_\phi = \vec{E}_\theta$$

$$\vec{E}_\theta(\omega) = -\frac{\alpha(\omega)}{4\pi} E_0 k^2 \sin \theta \frac{\exp[i(kr - \omega t)]}{r} \hat{\theta}$$

Esto es un fenómeno de esparcimiento de radiación electromagnética, dado que el campo eléctrico radiado tiene una dependencia $1/r$ puede ser considerado como un dipolo monocromático oscilante (Stone, 1963).

Para encontrar la potencia radiada o irradiancia I , se estudia el vector de Poynting promedio, definido como

$$\langle S \rangle = \Re[\vec{E} \times \vec{B}^*]$$

en particular, para la esfera metálica se tiene

$$\langle S \rangle = \left| -\frac{\alpha(\omega)}{4\pi} k^2 \sin \theta \right|^2 E_0^2 \frac{\hat{r}}{r^2}$$

En general, la potencia que cruza una esfera de radio a está dada por

$$P_s = \int \int \langle S \rangle \cdot \hat{r} a^2 \sin \theta d\theta d\phi$$

Usando los resultados anteriores, se puede calcular la potencia que cruza una esfera metálica como

$$P_s = \frac{8\pi}{3} |\alpha(\omega)|^2 E_0^2 k^2$$

con una irradiancia incidente de $I_0 = E_0^2$, la sección transversal de esparcimiento para una esfera metálica es

$$C_s = \frac{8\pi}{3} a^2 x^4 \left| \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_0} \right|^2$$

donde $x = ka$ y es llamado parámetro de tamaño y $\varepsilon(\omega)$ es la constante dieléctrica de la partícula en función de la frecuencia de la luz incidente. De manera análoga se obtiene la sección transversal de absorción como

$$C_a = 4\pi a^2 x \Im \left\{ \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_0} \right\}$$

Si se estudia C_{ext} en campo lejano es notable que tiene mas influencia C_a que C_s ya que son proporcionales a x^4 y x , respectivamente. Por último, usando los resultados anteriores de C_s y C_a , la eficiencia de esparcimiento y absorción para la esfera metálica

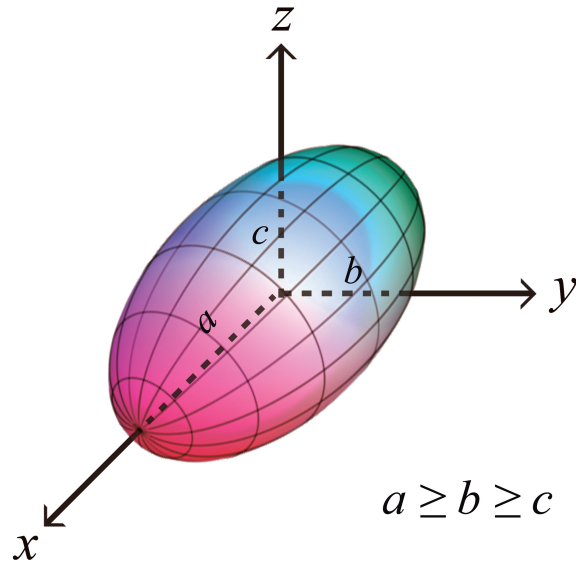


Figura 6: Partícula elipsoidal.

quedan como

$$Q_s = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_0} \right|^2$$

$$Q_a = 4x \Im \left\{ \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_0} \right\}$$

Notemos que los máximos en las curvas de eficiencia de esparcimiento y de absorción se localizan en el mín $\{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_0\}$ o cuando $\varepsilon(\omega) = -2\varepsilon_0$ en estos casos particulares se dice que la partícula entra en resonancia y a la frecuencia ω se le llama *frecuencia de resonancia del plasma* y se denota por ω_p tal como se mencionó en el sección 2.2 de este capítulo.

2.3.4. Solución cuasiestática para un esferoide prolato

En general, la superficie de un elipsoide en coordenadas cartesianas está descrita por

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

donde los a, b y c son constantes, por lo general $a \geq b \geq c$ y definen las dimensiones del elipsoide, en la figura 8 se ilustra un elipsoide centrado en el origen y las dimensiones de sus ejes principales abc .

Para describir los campos electromagnéticos generados por una partícula elipsoidal en interacción con un campo eléctrico estático (campo externo \vec{E}_0) se requiere resolver la ecuación de Laplace con las condiciones de frontera impuestas por el sistema, en coordenadas cartesianas es complicado. Aprovechando la simetría de la partícula se puede resolver el sistema en coordenadas elipsoidales (ξ, η, ζ) definidas por

$$\frac{x^2}{a^2 + \xi^2} + \frac{y^2}{b^2 + \xi^2} + \frac{z^2}{c^2 + \xi^2} = 1, \quad -c^2 < \xi < \infty$$

$$\frac{x^2}{a^2 + \eta^2} + \frac{y^2}{b^2 + \eta^2} + \frac{z^2}{c^2 + \eta^2} = 1, \quad -b^2 < \eta < -c^2$$

$$\frac{x^2}{a^2 + \zeta^2} + \frac{y^2}{b^2 + \zeta^2} + \frac{z^2}{c^2 + \zeta^2} = 1, \quad -a^2 < \zeta < -b^2$$

donde la frontera de un elipsoide centrado en el origen (como en la figura 8) coincide con las coordenadas $(0, \eta, \zeta)$.

Suponiendo que una partícula elipsoidal centrada en el origen interacciona con un potencial eléctrico constante en dirección z ($\psi_0 = -E_0z$ en coordenadas cartesianas), se denota al potencial dentro de la partícula como ψ_c , fuera de la partícula como ψ_m el cual es la superposición del campo externo ψ_0 y el campo generado por la partícula, al cual denotaremos por ψ_p , también es llamado campo de *perturbación*.

Una de las condiciones de frontera para el potencial eléctrico fuera del esferoide es la de ser nulo muy lejos de la partícula, es decir,

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} \psi_p(\xi, \eta, \zeta) = 0 \quad (38)$$

Otra condición en la frontera es la continuidad del potencial en la superficie de la partícula, expresado en la siguiente ecuación como

$$\psi_c(0, \eta, \zeta) = \psi_0(0, \eta, \zeta) + \psi_p(0, \eta, \zeta). \quad (39)$$

La ecuación de Laplace en coordenadas elipsoidales es

$$\begin{aligned}\nabla^2\psi &= (\eta - \zeta)f(\xi)\frac{\partial}{\partial\xi}\left(f(\xi)\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right) + \\ &(\zeta - \xi)f(\eta)\frac{\partial}{\partial\eta}\left(f(\eta)\frac{\partial\psi}{\partial\eta}\right) + \\ &(\xi - \eta)f(\zeta)\frac{\partial}{\partial\zeta}\left(f(\zeta)\frac{\partial\psi}{\partial\zeta}\right) = 0\end{aligned}$$

donde

$$f(q) = \left((q + a^2)(q + b^2)(q + c^2)\right)^{\frac{1}{2}}$$

Una forma de resolver ésta ecuación diferencial es por el método de separación de variables en un sistema coordenado elipsoidal y expandir a cada función en una serie infinita de armónicos elipsoidales, procedimiento análogo utilizado para resolver anteriormente la ecuación de Laplace en coordenadas esféricas, sin embargo, se proponen dos soluciones que cumplen con los requerimientos del potencial eléctrico. Considerando las condiciones de frontera en ecuaciones 38, 39 y el potencial externo ψ_0 resultan los potenciales ψ_c y ψ_p de la forma

$$\begin{aligned}\psi_c &= \frac{\psi_0}{1 + \frac{(\epsilon - \epsilon_0)}{\epsilon_0} L_3} \\ \psi_p &= \psi_0 \frac{\frac{abc}{2} \frac{\epsilon_0 - \epsilon}{\epsilon_0} L_3(\xi)}{1 + \frac{(\epsilon - \epsilon_0)}{\epsilon_0} L_3}\end{aligned}$$

donde en general la función $L_i(\xi)$ para $i = 1, 2, 3$ está definida por

$$L_i(\xi) = \frac{abc}{2} \int_{\xi}^{\infty} \frac{dq}{(a_i^2 + q)f(q)}$$

donde $a_1 = a$, $a_2 = b$ y $a_3 = c$ son los ejes principales del elipsoide. Además los valores para L_i son el resultado de la integral $L_i(\xi)$ evaluada en $\xi = 0$ y por simplicidad no se escribe la dependencia en ξ . Para un elipsoide en general $a \geq b \geq c$, se debe cumplir lo siguiente $L_1 + L_2 + L_3 = 1$ y $L_1 \geq L_2 \geq L_3$.

A distancias r mucho mayores al tamaño del eje mayor, la función $L_3(\xi)$ se puede aproximar como

$$L_3(\xi) = \int_{\xi}^{\infty} \frac{dq}{(c^2 + q)f(q)} \simeq \int_{\xi}^{\infty} \frac{dq}{q^{\frac{5}{2}}} = \frac{2}{3}\xi^{-\frac{3}{2}}$$

donde $\xi \simeq r^2 \gg a^2$, entonces el potencial fuera del elipsoide se aproxima como

$$\psi_p \sim \frac{E_0 \cos \theta}{r^2} \frac{\frac{abc}{3} \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_0}}{1 + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)}{\varepsilon_0} L_3}, \quad r \gg a$$

De la expresión del potencial para un dipolo (ecuación 36) se puede relacionar el término del momento dipolar para un esferoide con su eje mayor alineado en z como

$$\vec{p} = \frac{4}{3} \pi abc \varepsilon_0 \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_0 + (\varepsilon - \varepsilon_0) L_3} \vec{E}_0$$

la dirección del momento dipolar en la partícula depende solo de la dirección del campo externo, del hecho que el campo electrico externo es constante en eje z , $\vec{E}_0 = -\nabla\psi_0 = E_0 \hat{z}$, el eje de polarización es sobre z , por lo que se define a la polarizabilidad α_3 para un elipsoide como

$$\alpha_3 = \frac{4}{3} \pi abc \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_0 + (\varepsilon - \varepsilon_0) L_3}$$

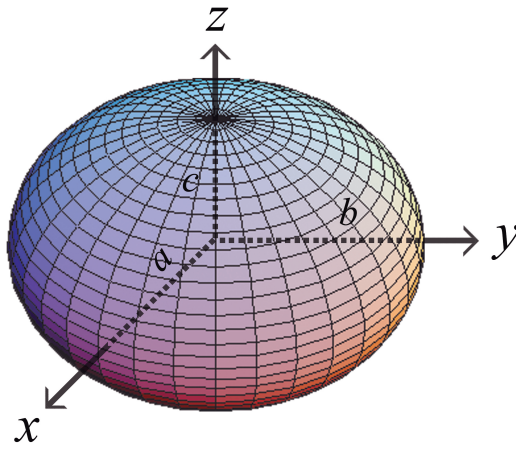
En general, para el campo eléctrico externo orientado sobre el eje x , y o z ($i = 1, 2, 3$ respectivamente) la polarizabilidad α_i se definen como

$$\alpha_i = \frac{4}{3} \pi abc \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_0 + (\varepsilon - \varepsilon_0) L_i} \quad (40)$$

En este trabajo no se estudian todos los elipsoides, nuestro principal interés son los *esferoides prolatos*. Existen dos tipos de esferoides: los esferoides *oblatos* y los *prolatos*. Los oblatos tienen la característica que el tamaño de a y b son iguales, son generados rotando una elipse sobre el eje *menor* como se muestra en la figura 7. Los esferoides *prolatos* tienen la característica que $b = c$, es decir, los ejes menores son iguales, son generados rotando una elipse sobre el eje *mayor*, como se muestra en la figura 8.

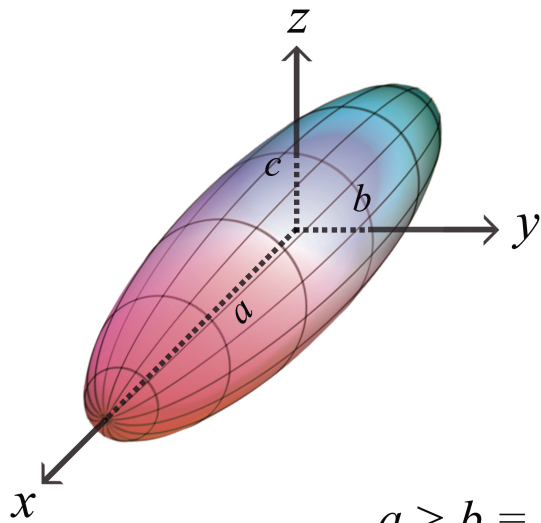
En el caso de un esferoide prolato, una expresión analítica para L_1 en función de la excentricidad e es

$$L_1(e) = \frac{1 - e^2}{e^3} \left(\ln \frac{1 + e}{1 - e} - 2e \right), \quad e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2} \quad (41)$$



$$a = b > c$$

Figura 7: Esferoide oblato.



$$a > b = c$$

Figura 8: Esferoide prolato.

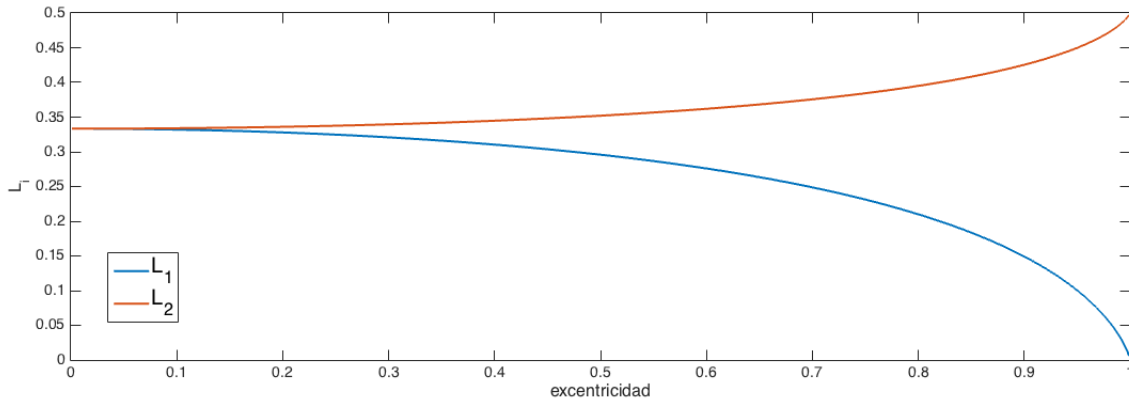


Figura 9: Gráficas para L_1 y L_2 en función de la excentricidad para un esferoide prolato.

dado que $L_1 + L_2 + L_3 = 1$ y $L_2 = L_3$ para esferoides prolatos se deduce que

$$L_2 = \frac{1}{2}(1 - L_1) \quad (42)$$

funciones que se grafican en la figura 9.

Anteriormente se supuso que la polarización de la luz incidente es paralela a los ejes coordenados cartesianos, en general, si la luz no es paralela a algún eje principal, la polarización de un esferoide es un *tensor cartesiano* de la forma

$$\vec{p} = \varepsilon_m(\alpha_1 E_{0x} \hat{x} + \alpha_2 E_{0y} \hat{y} + \alpha_3 E_{0z} \hat{z})$$

donde E_{0x} , E_{0y} y E_{0z} son las componentes de \vec{E}_0 relativas a los ejes principales abc del esferoide y son denotados por x y z en subíndices (Bohren y Huffman, 1983).

Hasta aquí, el análisis ha sido con un campo eléctrico externo constante y la solución a la ecuación de Laplace puede ser aproximada por un potencial escalar de forma dipolar.

En el artículo de Stebbings *et al.* (2011) se considera un esferoide prolato con dimensiones suficientemente pequeñas para que la aproximación cuasiestática sea válida, al ser iluminado por una onda plana polarizada en z de la forma $\vec{E}_0(\omega) = E_{0\omega} e^{-i\omega t} \hat{z}$, el potencial escalar sobre el eje z (eje mayor del prolato) está dado por

$$\Phi(\omega) = \frac{s(\omega)}{s(\omega) - L_3} \Phi_{0\omega}, \quad \xi < 0 \quad (43)$$

$$\Phi(\omega) = \left(1 + \frac{L_3(\xi)}{s(\omega) - L_3}\right) \Phi_{0\omega} \quad \xi \geq 0 \quad (44)$$

donde $\Phi_{0\omega} = -E_{0\omega}e^{-i\omega t}z$ es el campo externo oscilando con una frecuencia ω , ξ es una coordenada elipsoidal, tal que, para regiones dentro y fuera del prolato se cumple $\xi < 0$ y $\xi > 0$ respectivamente. La función $s(\omega)$ está definida como

$$s(\omega) = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 - \varepsilon(\omega)}$$

y se le conoce como el parámetro espectral de Bergman. Aquí podemos notar que los valores para L_i dependen exclusivamente de la geometría del esferoide y la función $s(\omega)$ sólo contiene información de las propiedades del material, lo cual es una propiedad general de problemas cuasiestáticos.

Dado que la polarización del campo eléctrico externo está sobre el eje z y alineamos al eje mayor de un esferoide prolato en la misma dirección, a partir de los potenciales 43 y 44 el campo eléctrico dentro y fuera del esferoide queda como

$$\vec{E}(\omega) = E_{0\omega}e^{-i\omega t}\hat{e}_z \frac{s(\omega)}{s(\omega) - L_3}, \quad \xi < 0$$

$$\vec{E}(\omega) = E_{0\omega}e^{i\omega t} \left[\left(1 + \frac{L_3(\xi)}{s(\omega) - L_3}\right)\hat{e}_z + z \frac{L'_3(\xi)}{s(\omega) - L_3} \nabla \xi \right], \quad \xi \geq 0$$

Estas expresiones analíticas para el campo eléctrico están expresadas en el dominio de las frecuencias, sin embargo, en este trabajo son simuladas en el dominio del tiempo utilizando la transformada de Fourier dónde $\vec{E}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E_\omega(t) d\omega$.

A partir de la ecuación de la polarizabilidad en un prolato es posible calcular condición de resonancia de una nanopartícula elipsoidal ω_p^{elips} partir del parámetro L_j como

$$\Re[\varepsilon(\omega)] = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{1}{L_j}\right)$$

en consecuencia la localización de la resonancia ω_p^{elips} en el espectro de dispersión depende fuertemente del parámetro L_j el cual es determinado estrictamente por la geometría del esferoide.

La sección transversal de absorción para un esferoide iluminado con luz linealmente

polarizada sobre el eje mayor x' queda de la forma

$$C_{a,x'} = k\mathfrak{S}[\alpha_1 a_{11}^2 + \alpha_2 a_{21}^2 + \alpha_3 a_{31}^2]$$

donde $a_{11} = \hat{x} \cdot \hat{x}$, $a_{21} = \hat{y} \cdot \hat{x}$ y $a_{31} = \hat{z} \cdot \hat{x}$, además se cumple que $a_{11}^2 + a_{21}^2 + a_{31}^2 = 1$. De manera similar, si la luz incidente es linealmente polarizada en eje y' se tiene

$$C_{a,y'} = k\mathfrak{S}[\alpha_1 a_{12}^2 + \alpha_2 a_{22}^2 + \alpha_3 a_{32}^2]$$

donde $a_{12} = \hat{x} \cdot \hat{y}$, $a_{22} = \hat{y} \cdot \hat{y}$ y $a_{32} = \hat{z} \cdot \hat{y}$ y se cumple que $a_{12}^2 + a_{22}^2 + a_{32}^2 = 1$.

La sección transversal de esparcimiento para un esferoide iluminado con luz polarizada linealmente sobre eje x' es

$$C_{s,x'} = \frac{k^4}{6\pi} \left(|\alpha_1|^2 a_{11}^2 + |\alpha_2|^2 a_{21}^2 + |\alpha_3|^2 a_{31}^2 \right) \quad (45)$$

La eficiencia de esparcimiento y absorción dependen de la sección transversal geométrica C_g de la partícula, para un esferoide prolato con ejes principales a y b orientados en el plano xy la sección transversal geométrica es una elipse y $C_g = \pi ab$, si el eje mayor está alineado con eje z la sección transversal es un círculo y $C_g = \pi b^2$ (Bohren y Huffman, 1983).

2.4. Esparcimiento de luz por dímeros esféricos y esferoidales

El objetivo de esta sección es mostrar algunos resultados analíticos para la descripción de los campos electromagnéticos y la respuesta óptica de un dímero de nanopartículas metálicas en interacción con un campo externo, en específico, luz UV-visible. Las dimensiones de las nanopartículas y la distancia de separación entre ellas (la cual llamaremos *gap*) son mucho menores a la longitud de onda del campo externo por lo que no se toman en cuenta efectos de retardo y la aproximación cuasiestática es suficiente para describir el sistema.

Los dímeros de nanopartículas metálicas interactúan fuertemente con luz visible debido a las propiedades del metal y la forma de la partícula, en resonancia, las oscilaciones del plasma superficial intensifican la magnitud del campo eléctrico en la superficie

del dímero y los patrones de esparcimiento de luz en campo lejano son característicos, además que la frecuencia de resonancia coincide con los máximos locales en las curvas de las secciones transversales de esparcimiento o absorción (Encina y Coronado, 2010).

Cuando dos o más nanopartículas suficientemente cerca unas de otras, aparecen fenómenos debido al acoplamiento de los plasmones (*coupling plasmon*), lo cual produce un cambio significativo en la respuesta óptica del sistema. Un parámetro relevante que controla este fenómeno es la distancia entre partículas. Los efectos en dímeros metálicos han sido estudiados teóricamente y experimentalmente por varios autores usando nanopartículas de plata y oro (Encina y Coronado, 2010) (Barreda G, 2013) (Hohenester y Kreen, 2005) (Ping y Mills, 2008) (Hao y Schartz, 2004) (Taubert, 2012) (Wang, 2013). Dependiendo de la dirección de polarización de la luz con respecto al eje que une al dímero, el espectro de la sección transversal de extinción se observa un cambio en la frecuencia de resonancia del plasma en comparación con partículas aisladas.

2.4.1. Dímeros esféricos

El estudio teórico de un dímero de esferas metálicas en interacción con radiación electromagnética o campo eléctrico constante, es posible mediante diversas metodologías según el propósito del estudio. En el artículo de Ping y Mills (2008) se resuelve analíticamente el problema del potencial electrostático para un dímero de esferas metálicas usando coordenadas biesféricas y obtiene potenciales fuera de las esferas en términos de serie de potencias infinitas y polinomios de armónicos esféricos. No se incluye el desarrollo teórico porque solo nos interesa resolver el problema en un régimen cuasiestático. En el trabajo de Encina y Coronado (2010) se utiliza la aproximación cuasiestática para estudiar teóricamente los efectos dipolares, después proponen una expresión analítica para considerar efectos cuadrupolares y octopolares inducidos por una onda electromagnética monocromática en un dímero metálico que describe la interacción entre dos nanopartículas esféricas, modelan la condición de resonancia del dímero de esferas con la parte real de la constante dieléctrica de la forma

$$-\varepsilon'_{res} = \left(\frac{f(a)\sigma^3 + 1}{g(a)\sigma^3 - 1} + 2.4 \exp[-2a(\sigma - 1)/h(a)] \right) \varepsilon_m \quad (46)$$

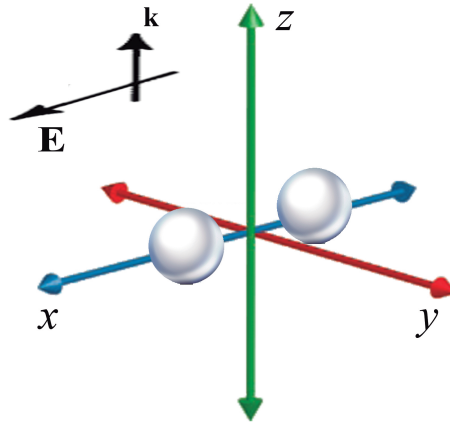


Figura 10: Dímero de partículas esféricas con eje de unión paralelo a la polarización de la luz incidente.

$$-\varepsilon'_{res} = \left(\frac{2f(a)\sigma^3 + 1}{2g(a)\sigma^3 - 1} + 2.4 \exp[-2a(\sigma - 1)/h(a)] \right) \varepsilon_m \quad (47)$$

donde a es el radio de las esferas, ε_m es la permitividad del medio dónde está inmerso el dímero y el parámetro $\sigma = S/D$ donde S es la distancia de centro a centro de las partículas esféricas y D es el diámetro de las esferas, las funciones están dadas por $f(a) = 8/(1 + (a/30)^3)$, $g(a) = 4/(1 + (a/26)^3)$ y $h(a) = 0.2 + 0.125a$.

La ecuación 46 es para un dímero dónde su eje de unión es paralelo a la polarización de la luz como se muestra en figura 10, la ecuación 47 corresponde a un dímero con eje de unión en dirección perpendicular como se muestra en figura 11. Se puede observar que la condición de resonancia del plasmón está determinada por σ y no por las propiedades eléctricas del metal.

Prondan *et al.* (2003) desarrollaron un método el cual establece una analogía entre el acoplamiento del plasma y la hibridación de los orbitales atómicos en física molecular, es llamado *plasmon hybridization model* y solo es una herramienta para entender intuitivamente la respuesta de sistemas plasmónicos acoplados. Las funciones de onda del plasma para cada partícula son clasificadas según la simetría del enlace en el dímero, si la dirección del vector de polarización de las partículas es igual es un enlace tipo simétrico o si tienen sentidos opuestos es un enlace antisimétrico. Este método se ha probado en dímero de esferas metálicas y muestra resultados satisfactorios que ayudan a entender los niveles de energía en dímeros esféricos en dimensiones nanométricas. En la figura 12

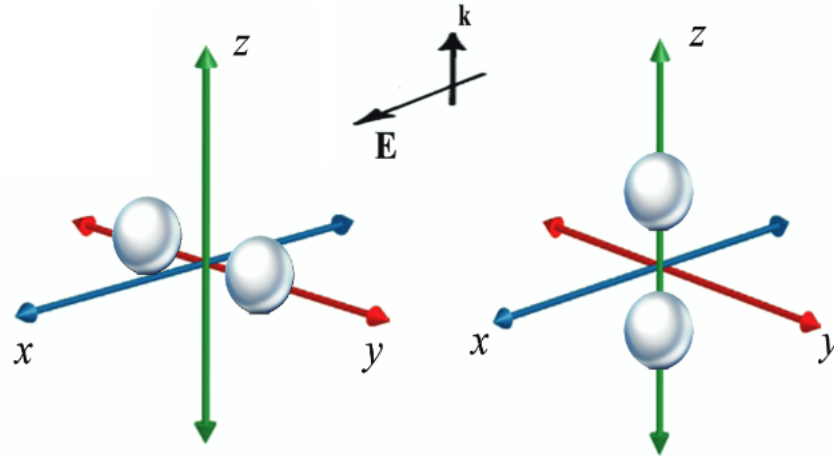


Figura 11: Dímero de partículas esféricas con eje de unión transversal a la polarización de la luz incidente.

se observa que la energía de resonancia cambia dependiendo el gap entre las partículas y por la dirección de polarización de la luz con respecto a el eje de unión del dímero de esferas. El cambio de la resonancia puede ser entendida por electrostática clásica utilizando la expresión de la energía electrostática para dos dipolos con momento \vec{p}_1 y \vec{p}_2 está dada por

$$W_{12} = \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 - 3(\vec{c} \cdot \vec{p}_1)(\vec{c} \cdot \vec{p}_2)}{4\pi\epsilon_0 d^3}$$

donde la distancia entre dipolos es d y \vec{c} es un vector unitario en dirección al eje de unión entre partículas. Dependiendo de la polarización de la luz con respecto el eje de unión en el dímero la energía cambia según sea el caso. Cuando la polarización de la luz es perpendicular a la polarización (figura 12 (a)) la energía de resonancia en el plasma aumenta para oscilaciones simétricas y decrece para los modos antisimétricos. La situación es opuesta para luz polarizada paralelamente al eje de unión (figura 12 (b)), en este caso la energía de resonancia se incrementa para modos antisimétricos y decrece para los modos simétricos. Todo esto siendo congruente con las observaciones en sistemas de dímeros acoplados (Taubert, 2012).

2.4.2. Dímeros prolatos

En comparación con los dímeros esféricos, los dímeros de prolatos han sido poco estudiados teóricamente. La literatura actual acerca de estos sistemas está enfocada en las posibles aplicaciones como el mejoramiento del *surface-enhanced Raman scattering*

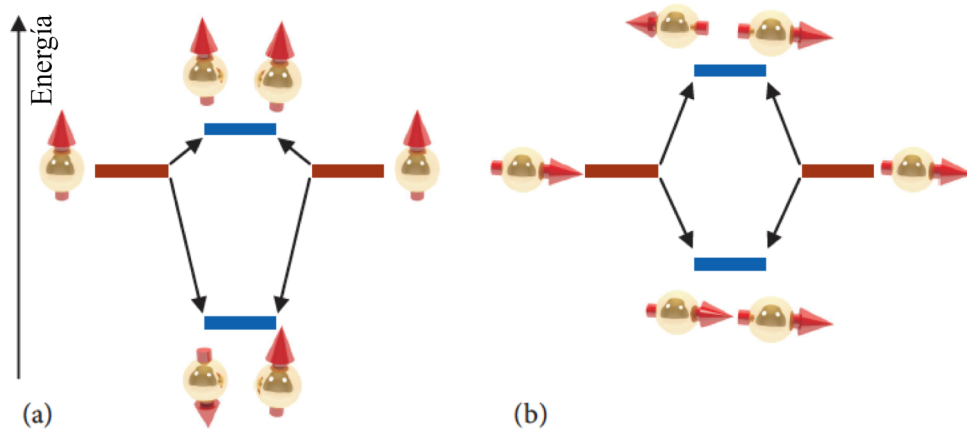


Figura 12: Esquema de la hibridación del plasma en dímeros esféricos. A la izquierda está la dirección de incremento de energía en la resonancia del plasma, la flecha en las partículas es la dirección de polarización en el metal, en la parte a) la polarización es perpendicular al eje de unión en las partículas en b) la polarización es paralela al eje de unión. Imagen recuperada de Taubert (2012), 54 p.

(SERS), nanosensores, nanoantenas y tecnología para decodificar estructura de ADN. Pocas propiedades ópticas en clusters de nanoesferoides han sido estudiadas analíticamente y por lo general obtienen resultados numéricamente. Cabe mencionar que las simulaciones numéricas no ofrecen un entendimiento de la naturaleza de fenómenos físicos interesantes y complejos. Es por eso las soluciones analíticas son de principal importancia (Guzatov y Klimov, 2011). Sin embargo, son pocos los trabajos que estudian analíticamente de las propiedades ópticas de dímeros esféricos, Willingham *et al.* (2008) utilizan el método de hibridación del plasmón. En el trabajo de Guzatov y Klimov (2011) estudian analíticamente los modos de resonancia del plasma dónde el dímero están ubicados arbitrariamente en un campo externo y son resueltos por integración numérica, consideran el caso de dos nanoelipsoides de plata idénticos, donde el tamaño máximo en las dimensiones de los esferoides es de 30 nm. Desafortunadamente muchos de los resultados en referencias anteriores no son útiles para los objetivos de este trabajo y solo tomamos algunas de las soluciones analíticas y resultados que sean comparables con lo realizado en esta tesis.

Para estudiar las oscilaciones del plasma en el dímero de prolatos es suficiente resolver las ecuaciones de Maxwell para los electrones en el metal, Guzatov y Klimov (2011) resuelven el problema en coordenadas esféricas $(\xi_j, \eta_j, \phi_j, j = 1, 2)$ donde j etiqueta a una partícula del dímero y los esferoides tienen un eje de unión y están separados por

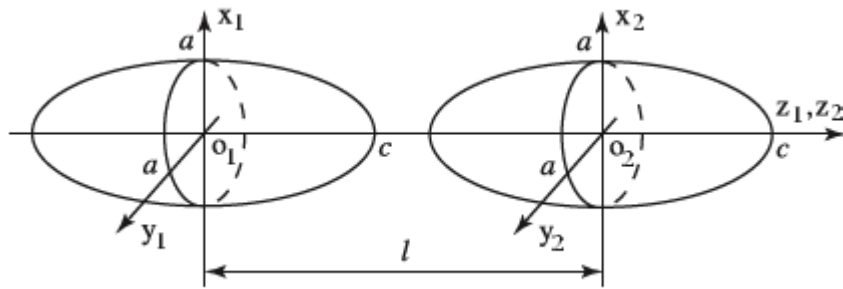


Figura 13: Geometría para un dímero de prolatos. Imagen recuperada de Guzatov y Klimov (2011), 57 p.

una distancia l y tienen un origen en o_1 y o_2 como se muestra en la figura 13.

Para encontrar el potencial total en campo lejano se suman los potenciales de cada partícula como

$$\varphi^{out} = \varphi_1^{out} + \varphi_2^{out}$$

denotamos por φ_j^{in} ($j = 1, 2$) al potencial electrostático dentro de los prolatos, dada la simetría del prolato se utilizan coordenadas elipsoidales descritas en la sección 2.3.4.

El potencial dentro del prolato j queda como

$$\varphi_j^{in} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n P_n^m(\xi_j) P_n^m(\eta_j) (A_{mn}^{(j)} \cos(m\phi_j) + B_{mn}^{(j)} \sin(m\phi_j)) \quad (48)$$

donde $P_n^m(\eta)$ son funciones de Legendre definidas en un intervalo $-1 \leq \eta \leq 1$ y $P_n^m(\xi)$ son funciones de Legendre definidas en el plano complejo en el intervalo de $-\infty \leq \xi \leq 1$, las constantes $A_{mn}^{(j)}$ y $B_{mn}^{(j)}$ son determinadas por las condiciones de frontera.

El potencial fuera del prolato j puede ser descrito como

$$\varphi_j^{out} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n Q_n^m(\xi_j) P_n^m(\eta_j) (C_{mn}^{(j)} \cos(m\phi_j) + D_{mn}^{(j)} \sin(m\phi_j)) \quad (49)$$

donde $Q_n^m(\xi)$ son funciones de Legendre de segundo tipo definidas en el plano complejo en un intervalo de $-\infty$ a $+1$. Al aplicar las condiciones de frontera a la partícula j se debe cumplir que

$$\varphi_1^{in} \Big|_{\xi_1=\xi_0} = \varphi_1^{out} \Big|_{\xi_1=\xi_0}, \quad \varepsilon \frac{\partial \varphi_1^{in}}{\partial \xi_1} \Big|_{\xi_1=\xi_0} = \frac{\partial \varphi_1^{out}}{\partial \xi_1} \Big|_{\xi_1=\xi_0}$$

$$\varphi_2^{in} \Big|_{\xi_2=\xi_0} = \varphi^{out} \Big|_{\xi_2=\xi_0}, \quad \varepsilon \frac{\partial \varphi_2^{in}}{\partial \xi_2} \Big|_{\xi_2=\xi_0} = \frac{\partial \varphi^{out}}{\partial \xi_2} \Big|_{\xi_2=\xi_0}$$

donde $\xi_0 = c/\sqrt{c^2 - a^2} = c/f$, ξ_j es la coordenada que describe la superficie del prolato j en el espacio, además c y a es el tamaño del eje mayor y menor respectivamente.

Si el dímero de prolatos está en interacción con un campo eléctrico externo de la forma

$$\varphi_0 = -E_{0x}x - E_{0y}y - E_{0z}z$$

y se omite el factor temporal por ser un campo constante. El potencial dentro del dímero está dado por la ecuación 48 y el potencial total fuera del dímero φ^{out} cambia al estar en interacción con un campo externo como

$$\varphi^{out} = \varphi_1^{out} + \varphi_2^{out} + \varphi_0 \quad (50)$$

donde φ_j^{out} está dada por ecuación 49. Continuar el desarrollo analítico del problema es de mucha complejidad, si se requiere mas profundidad en el procedimiento analítico se recomienda el artículo de Guzatov et al. en referencia (Guzatov y Klimov, 2011). Otro resultado analítico interesante es que la sección transversal de absorción en aproximación dipolar se puede expresar como

$$C_a = 4\pi \left(\frac{\omega}{c} \frac{\Im[\mathbf{p} \vec{E}_0^*]}{|\vec{E}_0|^2} \right) \quad (51)$$

donde $\vec{E}_0 = -\nabla \varphi_0$ es el pulso de luz incidente y $\mathbf{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$ es el momento dipolar del dímero, \vec{p}_j es la polarización del prolato j (Guzatov y Klimov, 2011). Debido a la importante relación entre las secciones transversales y la frecuencia de resonancia del plasma, ésta expresión nos brinda una forma analítica de calcular las frecuencias de resonancia en dímero metálico de nanopartículas.

Capítulo 3. Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo (FDTD)

En éste capítulo se explican los principios de la teoría aplicada en las simulaciones por FDTD, las condiciones iniciales y de frontera para todas las simulaciones realizadas en éste trabajo. La teoría presentada para el método FDTD es tomada del libro *Electromagnetic Simulation Using the FDTD Method* de Sullivan (2000).

FDTD es un método conceptualmente sencillo y fácil de implementar al resolver problemas de electromagnetismo. Se puede ajustar a un amplio rango de problemas complicados que difícilmente se resuelven de forma analíticamente, sin embargo se requieren gran capacidad de cómputo en términos de memoria y tiempo.

Los principios físicos del método FDTD para resolver los rotacionales del campo electromagnético en las ecuaciones de Maxwell en el espacio y tiempo discreto fueron descritos por Yee (1966). Básicamente es un método numérico que es empleado para resolver problemas de electrodinámica, que involucran la propagación de ondas electromagnéticas en interacción con materiales sólidos. Resuelve sistemas de ecuaciones diferenciales en el dominio del tiempo y el espacio, tiene la ventaja de poder incluir un amplio intervalo de frecuencias en pulsos iniciales y describir los campos electromagnéticos en materiales de forma no lineal en una sola simulación.

Los rotacionales de las ecuaciones de Maxwell para una onda que se propaga en el espacio vacío dependiente del tiempo son

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon_0} \nabla \times \vec{B}$$

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \vec{E}$$

empezando por el caso unidimensional donde $\vec{E} = E_x \hat{x}$ y $\vec{B} = B_y \hat{y}$. Aplicando el rotacional a los campos se tienen las ecuaciones

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial B_y}{\partial z}$$

$$\frac{\partial B_y}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial E_x}{\partial z}$$

resultando las ecuaciones para una onda plana con campo eléctrico orientado en eje x , el magnético en eje y y con propagación sobre eje z .

Tomando las aproximaciones de diferencias centrales para ambas derivadas y dando por hecho que $\Delta x = \Delta y = \Delta z$, las ecuaciones de onda pueden representarse como

$$\frac{E_x^{n+1/2}(k) - E_x^{n-1/2}(k)}{\Delta t} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \frac{B_y^n(k+1/2) - B_y^n(k-1/2)}{\Delta x} \quad (52)$$

$$\frac{B_y^{n+1}(k+1/2) - B_y^{n-1}(k-1/2)}{\Delta t} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{E_x^{n+1/2}(k+1) - E_x^{n+1/2}(k)}{\Delta x} \quad (53)$$

El superíndice en ambas ecuaciones es específico para el tiempo, n en realidad $t = n\Delta t$ donde $n = 1, 2, \dots, N$ para N un número entero, además es el número de iteraciones que se realizaran en una simulación. El subíndice es asignado a la dirección de la componente vectorial de los campos en general. Los términos entre paréntesis k son la posición espacial del campo y en este caso en específico es $z = k\Delta z$, para $k = 1, 2, \dots, N_z$ donde N_z representa la cantidad de puntos discretos que tendrá el eje z en el espacio. Es claro que los campos \vec{E} y \vec{B} son dependientes y están desfasados *medio paso* en el tiempo y espacio. El vector \vec{B} con los argumentos $k+1/2$ y $k-1/2$ indica que en medio está el campo \vec{E} con argumento en k . De forma similar pasa con el tiempo, para los valores de \vec{E} en $n+1/2$ y $n-1/2$ se tiene el valor de \vec{B} en el tiempo n . Ésta forma de intercalar los campos en el espacio y tiempo comúnmente es llama *leap-frog*. De las ecuaciones 52 y 53 se pueden reescribir como

$$E_x^{n+1/2}(k) = E_x^{n-1/2}(k) - \frac{\Delta t}{\varepsilon_0 \Delta x} \left[B_y^n(k+1/2) - B_y^n(k-1/2) \right] \quad (54)$$

$$B_y^{n+1}(k+1/2) = B_y^n(k+1/2) - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta x} \left[E_x^{n+1/2}(k+1) - E_x^{n+1/2}(k) \right] \quad (55)$$

se hace más claro que para calcular el nuevo valor en el tiempo de E_x (en $n+1/2$ y k) se necesita conocer el valor previo a E_x (en $n-1/2$ y k) y los valores más recientes de B_y (en n para $k+1/2$ y $k-1/2$). Las ecuaciones para E_x y B_y son muy similares, debido a

que ε_0 y μ_0 difieren en varios ordenes de magnitud se puede hacer el cambio de variable

$$\tilde{E} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} E \quad (56)$$

sustituyendo en ecuaciones 54 y 55 se tiene

$$\tilde{E}_x^{n+1/2}(k) = \tilde{E}_x^{n-1/2}(k) - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} \frac{\Delta t}{\Delta x} \left[B_y^n(k+1/2) - B_y^n(k-1/2) \right] \quad (57)$$

$$B_y^{n+1}(k+1/2) = B_y^n(k+1/2) - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} \frac{\Delta t}{\Delta x} \left[\tilde{E}_x^{n+1/2}(k+1) - \tilde{E}_x^{n-1/2}(k-1) \right] \quad (58)$$

Escogiendo un tamaño de celda Δx , el diferencial de tiempo esta determinado por

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{2c_0}$$

donde c_0 es la velocidad de la luz al vacio, de modo que

$$\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} \frac{\Delta t}{\Delta x} = c_0 \frac{\Delta x/2c_0}{\Delta x} = \frac{1}{2} \quad (59)$$

lo que permite escribir las ecuaciones sin dependencias temporales como

$$\tilde{E}_x(k) = \tilde{E}_x(k) + \frac{1}{2} \left[B_y(k-1) - B_y(k) \right]$$

$$B_y(k) = B_y(k) + \frac{1}{2} \left[\tilde{E}_x(k) - \tilde{E}_x(k+1) \right]$$

expresiones sencillas de programar. Ésto muestra cómo en el método de FDTD el tiempo esta implícito al usar ecuaciones iterativas para calcular una de las componentes de los campos en la propagación de una onda plana en el vacío a velocidad c_0 .

En la propagación unidimensional de ondas electromagnéticas en medios dieléctricos, las ecuaciones de Maxwell sólo se tiene que agregar la constante dieléctrica ε en el campo eléctrico dentro del material de la forma

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \nabla \times \vec{B}$$

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \vec{E}$$

Usando el mismo cambio de variable en ecuación 56 y de forma análoga a la propagación en el vacío se llegan a las expresiones

$$\tilde{E}_x(k) = \tilde{E}_x(k) + \frac{1/2}{\varepsilon} [B_y(k-1) - B_y(k)]$$

$$B_y(k) = B_y(k) + \frac{1}{2} [\tilde{E}_x(k) - \tilde{E}_x(k+1)]$$

La propagación de ondas electromagnéticas en un medio metálico es simulada por medios con pérdida de energía debido a una conductividad eléctrica en el conductor. La forma más general de las ecuaciones de Maxwell para la propagación de una onda en un medio con una conductividad son

$$\varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \nabla \times \vec{H} - \vec{J} \quad (60)$$

$$\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \vec{E} \quad (61)$$

donde \vec{J} es la densidad de corriente y puede ser escrita como

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E}$$

donde σ es la conductividad. Sustituyendo ésta ecuación en 60 queda

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \nabla \times \vec{H} - \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon} \vec{E}$$

Considerando el problema de forma unidimensional se tiene

$$\frac{\partial E_x(t)}{\partial t} = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \cdot \frac{\partial H_y(t)}{\partial z} - \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon} E_x(t)$$

y haciendo el cambio de variable de 56 en ecuaciones 60 y 64 quedan como

$$\frac{\partial \tilde{E}_x(t)}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{\partial H_y(t)}{\partial z} - \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon} \tilde{E}_x(t)$$

$$\frac{\partial H_y(t)}{\partial t} = -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} \frac{\partial \tilde{E}_x(t)}{\partial z}$$

De forma análoga a los casos anteriores, se toman las diferencias finitas para las derivadas espacio temporales, dando por hecho la ecuación 59 y despejando el campo eléctrico se tiene

$$\tilde{E}_x^{n+1/2}(k) = \frac{\left(1 - \frac{\sigma\Delta t}{2\varepsilon_0\varepsilon}\right)}{\left(1 + \frac{\sigma\Delta t}{2\varepsilon_0\varepsilon}\right)} \tilde{E}_x^{n-1/2}(k) - \frac{1/2}{\varepsilon\left(1 + \frac{\sigma\Delta t}{2\varepsilon_0\varepsilon}\right)} \left[H_y^n(k+1/2) - H_y^n(k-1/2) \right]$$

Las simulaciones realizadas en este trabajo son en tres dimensiones. Se tienen que resolver las ecuaciones de Maxwell en todo el espacio incluyendo las partículas metálicas en interacción con un pulso inicial. Comenzamos con las ecuaciones de Maxwell en un medio conductor como

$$\frac{\partial \tilde{D}}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} \nabla \times \vec{H} \quad (62)$$

$$\tilde{D}(\omega) = \varepsilon^*(\omega) \tilde{E}(\omega) \quad (63)$$

$$\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} \nabla \times \tilde{E} \quad (64)$$

donde

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_r + \frac{\sigma}{i\varepsilon_0\omega}$$

y los campos están normalizados con los cambios de variable

$$\tilde{E} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} \vec{E}$$

$$\tilde{D} = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_0\mu_0}} \vec{D}$$

Las ecuaciones 62 y 64 producen seis ecuaciones diferenciales

$$\frac{\partial \tilde{D}_x}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} \left(\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right)$$

$$\frac{\partial \tilde{D}_y}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} \left(\frac{\partial H_x}{\partial y} - \frac{\partial H_z}{\partial z} \right)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{D}_z}{\partial t} &= \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \left(\frac{\partial H_y}{\partial y} - \frac{\partial H_x}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial H_x}{\partial t} &= \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \left(\frac{\partial \tilde{E}_y}{\partial z} - \frac{\partial \tilde{E}_z}{\partial y} \right) \\ \frac{\partial H_y}{\partial t} &= \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \left(\frac{\partial \tilde{E}_x}{\partial x} - \frac{\partial \tilde{E}_z}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial H_z}{\partial t} &= \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \left(\frac{\partial \tilde{E}_x}{\partial y} - \frac{\partial \tilde{E}_y}{\partial x} \right)\end{aligned}$$

Las diferencias finitas en tres dimensiones se discretizan por separado cada componentes de los ejes x, y, z , a cada valor discreto se le asignan un subíndice i, j, k cómo la celda de Yee lo establece y se muestra en la figura 14. Utilizando la discretización a medio paso (descrita al inicio de este capítulo), los campos \tilde{D} y \tilde{H} en su coordenada en z quedan de la forma

$$\begin{aligned}\tilde{D}_z^{n+1/2}(i, j, k + 1/2) &= \tilde{D}_z^{n-1/2}(i, j, k + 1/2) + \\ \frac{\Delta t}{\Delta x \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} &\left(H_y^n(i + 1/2, j, k + 1/2) - H_y^n(i - 1/2, j, k + 1/2) - \right. \\ &\left. H_x^n(i, j + 1/2, k + 1/2) + H_x^n(i, j - 1/2, k + 1/2) \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}H_z^{n+1}(i + 1/2, j + 1/2, k) &= H_z^n(i + 1/2, j + 1/2, k) + \\ \frac{\Delta t}{\Delta x \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} &\left(\tilde{E}_y^{n+1/2}(i + 1, j + 1, k) - \tilde{E}_y^{n+1/2}(i, j + 1/2, k) - \right. \\ &\left. \tilde{E}_x^{n+1/2}(i + 1/2, j + 1/2 + 1/2, k) + \tilde{E}_x^{n+1/2}(i + 1/2, j, k) \right)\end{aligned}$$

de forma análoga hay expresiones para las demás componentes de x y y , sin embargo no se incluyen para no extender el capítulo. Debido a la condición en ecuación 59 los campos quedan como

$$\begin{aligned}\tilde{D}_z^{n+1/2}(i, j, k + 1/2) &= \tilde{D}_z^{n-1/2}(i, j, k + 1/2) + \\ \frac{1}{2} &\left(H_y^n(i + 1/2, j, k + 1/2) - H_y^n(i - 1/2, j, k + 1/2) - \right. \\ &\left. H_x^n(i, j + 1/2, k + 1/2) + H_x^n(i, j - 1/2, k + 1/2) \right)\end{aligned}$$

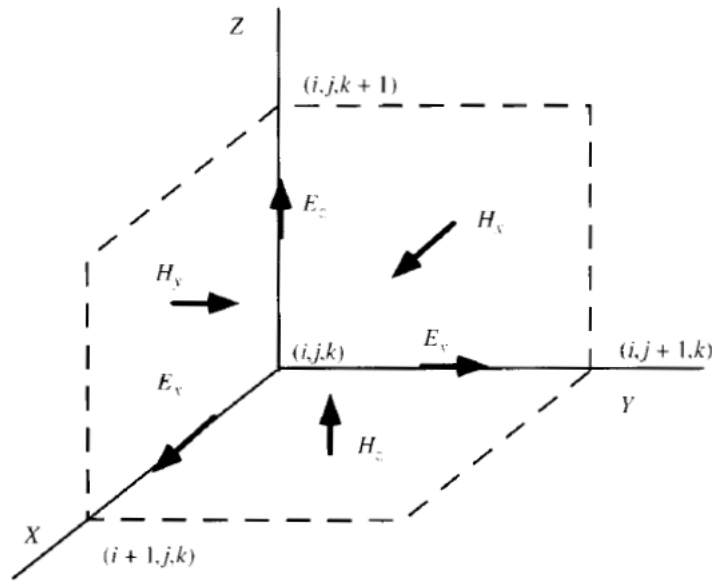


Figura 14: Celda de Yee. Imagen recuperada de Sullivan (2000), 80 p.

$$H_z^{n+1}(i + 1/2, j + 1/2, k) = H_z^n(i + 1/2, j + 1/2, k) + \frac{1}{2} \left(\tilde{E}_y^{n+1/2}(i + 1, j + 1, k) - \tilde{E}_y^{n+1/2}(i, j + 1/2, k) - \tilde{E}_x^{n+1/2}(i + 1/2, j + 1/2 + 1/2, k) + \tilde{E}_x^{n+1/2}(i + 1/2, j, k) \right)$$

Todas las ecuaciones diferenciales son resueltas mediante un código en paralelo en FORTRAN 90 (archivo adjunto en CD de la tesis en formato digital) realizado por el investigador de la Universidad del Estado de Arizona, Maxim Sukharev. Este código incluye una rutina de FDTD en tres dimensiones con fronteras absorbentes y una función para calcular $\langle S_z \rangle$ utilizando la transformada inversa de Fourier anteriormente descrita en el marco teórico.

3.1. Condiciones absorbentes de frontera

Las condiciones absorbentes de frontera (ABCs por sus siglas en inglés *Absorbing Boundary Conditions*) son necesarias para mantener a los campos \vec{E} y \vec{H} sin reflejos de los bordes del espacio de simulación. La ventaja de implementar estas condiciones es que las ondas se propagan en el espacio y cuando llegan a los bordes se atenúan de forma que no es reflejada por las fronteras. Una de las ABCs más flexible y eficiente son las *Perfectly Matched Layer* (PLM) desarrollada por Berenger (1996), la idea consiste básicamente en suponer una onda que se propaga en un medio A y entra a un medio B,

la cantidad de reflexión es determinada por la impedancia intrínseca entre los dos medios dada por

$$\Gamma = \frac{\eta_A - \eta_B}{\eta_A + \eta_B}$$

las cuales están determinadas por ε y μ de los medios, de la forma

$$\eta = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}$$

Si Γ es cero no habrá reflexión, sin embargo esto no resuelve el problema ya que el pulso seguirá viajando en el medio nuevo. Lo que realmente se requiere es un medio donde el pulso se atenúe completamente antes de llegar a las fronteras. Esto se logra haciendo a ε y μ números complejos debido a que la parte imaginaria es la que causa la atenuación del pulso.

Existen dos condiciones para poder implementar PML:

1. La impedancia del medio de fondo hacia el PML debe ser constante

$$\eta_0 = \eta_m = \sqrt{\frac{\mu_{Fx}^*}{\varepsilon_{Fx}^*}} = 1$$

La impedancia es uno por las unidades normalizadas.

2. En dirección perpendicular a la frontera (por ejemplo, la dirección x), la constante dieléctrica relativa y la permeabilidad relativa en las otras direcciones debe ser la inversa, por ejemplo

$$\varepsilon_{Fx}^* = \frac{1}{\varepsilon_{Fy}^*} \quad (65)$$

$$\mu_{Fx}^* = \frac{1}{\mu_{Fy}^*} \quad (66)$$

donde las cantidades complejas son

$$\varepsilon_{Fm}^* = \varepsilon_{Fm} + \frac{\sigma_{Dm}}{i\omega\varepsilon_0}$$

$$\mu_{Fm}^* = \mu_{Fm} + \frac{\sigma_{Hm}}{i\omega\mu_0}$$

para $m = x, y$ y z . Para satisfacer las condiciones en ecuaciones 65 y 66 se escogen

los siguientes parámetros

$$\varepsilon_{Fm} = \mu_{Fm} = 1$$

$$\frac{\sigma_{Dm}}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_{Hm}}{\mu_0} = \frac{\sigma_D}{\varepsilon_0}.$$

En las ecuaciones de Maxwell en un medio conductor (ecuaciones 62 y 64) es dónde se implementan las condiciones PML, suponiendo la dirección en tres dimensiones de modo que los parámetros ε^* y μ^* tienen dependencia en x , y y z . En región de las fronteras la componente en z del vector de desplazamiento en el espacio de las frecuencias queda como

$$i\omega D_z \varepsilon_{Fz}^*(x) \varepsilon_{Fz}^*(y) \varepsilon_{Fz}^*(z) = c_0 \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right)$$

$$i\omega D_z \left(1 + \frac{\sigma_x(x)}{i\omega\varepsilon_0} \right) \left(1 + \frac{\sigma_y(y)}{i\omega\varepsilon_0} \right) \left(1 + \frac{\sigma_z(z)}{i\omega\varepsilon_0} \right)^{-1} = c_0 \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right)$$

reescribiendo como

$$i\omega D_z \left(1 + \frac{\sigma_x(x)}{i\omega\varepsilon_0} \right) \left(1 + \frac{\sigma_y(y)}{i\omega\varepsilon_0} \right) = c_0 \left(1 + \frac{\sigma_z(z)}{i\omega\varepsilon_0} \right) \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right)$$

$$i\omega D_z \left(1 + \frac{\sigma_x(x)}{i\omega\varepsilon_0} \right) \left(1 + \frac{\sigma_y(y)}{i\omega\varepsilon_0} \right) = c_0 \left(\text{curl}_h + \frac{\sigma_z(z)}{\varepsilon_0} I_{Dz} \right)$$

donde

$$\text{curl}_h = \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right)$$

$$I_{Dz} = \frac{1}{i\omega} \text{curl}_h$$

despejando D_z y reescribiendo las ecuaciones en diferencias finitas en el dominio del tiempo se tiene

$$\text{curl}_h = \left[H_y^n(i+1/2, j, k+1/2) - H_y^n(i-1/2, j, k+1/2) \right. \\ \left. - H_y^n(i, +1/2j, k+1/2) + H_y^n(i, j-1/2, k+1/2) \right]$$

$$I_{Dz}^n = (i, j, k+1/2) = I_{Dz}^{n-1}(i, j, k+1/2) + \text{curl}_h$$

$$D_z^{n+1/2}(i, j, k+1/2) = g_{i3}(i)g_{j3}(j)D_z^{n+1/2}(i, j, k+1/2) \\ + g_{i2}(i)g_{j2}(j)\frac{1}{2}(\text{curl}_h + g_{k1}(k)I_{Dz}^n(i, j, k+1/2))$$

donde los parámetros g_{i3} , g_{i2} y g_{k1} están relacionados con ε_{Fm} para $m = x, y, z$. Para conocer a detalle el valor de los parámetros se recomienda revisar el capítulo 3.2 del libro *Electromagnetic Simulation Using the FDTD Method* de Sullivan (2000).

Capítulo 4. Resultados y análisis

En este capítulo se muestran los resultados de los cálculos realizados. Se resolvieron mediante *FDTD*, las ecuaciones de Maxwell para el campo eléctrico \vec{E} y magnético \vec{B} para diferentes sistemas de nanopartículas metálicas iluminados con un pulso corto de luz. El pulso tiene una duración de 16 fs por lo que su transformada de Fourier contiene componentes que abarcan todo el espectro UV-Visible. Se calcula la componente en z vector de Poynting promedio $\langle S_z \rangle$ en el espacio de Fourier utilizando la transformada rápida de Fourier *FFT*. El programa escrito por el Dr. Maxim Sukharev de la Universidad del estado de Arizona (ASU por sus siglas en inglés *Arizona State University*).

Para su análisis los resultados se dividen en cinco secciones: condiciones iniciales, esfera aislada, prolato aislado, dímero de esferas y dímero de prolatos. En cada sección se describe el sistema simulado y se muestra una síntesis de los valores máximos obtenidos para $\langle S_z \rangle$ donde podemos localizar la frecuencia de resonancia ω_p del sistema. En la misma sección correspondiente se analizan los resultados del cálculo analítico cuando éste existe.

Todo el capítulo tiene por objetivo explicar físicamente los resultados obtenidos en las simulaciones. El análisis aquí presentado es fundamentado en la teoría del marco teórico de este trabajo y algunas otras propiedades físicas básicas de la teoría electromagnética clásica. En cada sección se toman algunos resultados de publicaciones solo con el fin de comparar los resultados obtenidos en las simulaciones realizadas para todos los sistemas ya mencionados.

4.1. Condiciones iniciales

Las dimensiones del espacio virtual donde se resuelven las ecuaciones de Maxwell son de 320 nm en cada una de las 3 direcciones ortogonales x , y y z . Se discretizó el espacio considerando un diferencial de distancia de $\Delta x = 1$ nm (1×10^{-9} m), el tiempo se discretizó con un $\Delta t = 16$ fs (16×10^{-15} s), el tiempo total de evolución en la simulación fué de 16 ns (16×10^{-9} s). Centrando el origen en la coordenada (0,0,0), cada eje xyz tiene un intervalo de -160 a 160 [nm]. La malla utilizada en cada eje en el espacio tiene un $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 1$ nm y un $\Delta t = 16$ fs. En todas las simulaciones las partículas son

iluminadas con un pulso de luz linealmente polarizada en eje x con una posición inicial en $z = 60$ nm. La duración del pulso de luz es de $\tau = 0.36$ fs.

El código en paralelo está diseñado para utilizar 16 procesadores, correspondiendo 20 nm por procesador sobre el eje z . El primer y último procesador son empleados para aplicar condiciones de frontera absorbentes PML en los primeros y últimos 20 nm en el plano xyz .

Los sistemas que se simulan en este trabajo son monómeros y dímeros de esferas y esferoides prolato, con parámetros del modelo de Drude referentes a la plata (los cuales se pueden consultar en el código).

Los monómeros siempre son centrados en el origen, en la esfera se hace una simulación para cada radio a , en un prolato para cada configuración eje mayor alineado sobre x , y o z y los parámetros (a,b) siempre que $a > b = c$. Los intervalos del radio de una esfera son de $a = [5, 10, 15, 20, 25, 30]$, para un prolato los intervalos son de $a = [10, 15, 20, 25, 30]$ y $b = [5, 10, 15, 20, 25]$ siempre con la condición $a_i > b_j = c$, en tres casos diferentes, eje mayor alineado a x, y o z .

En los dímeros el eje de unión está orientado en los ejes x o y y su centro permanece constante en el origen. Para los dímeros de esferas idénticas se hizo una simulación para cada $gap = [5, 10, 15, 20, 25, 30]$ con un radio en las esferas de $a = [5, 10, 15, 20, 25, 30]$, dejando constante el parámetro gap y sistemáticamente variar el valor de a_j en cada simulación. Para los dímeros de prolato idénticos los datos se separaron en dos casos, gap en x o y , los parámetros geométricos de los prolato son los mismos que para los monómeros, sin embargo cada prolato es identificado por partícula 1 o 2 ($1p$ o $2p$) y cada partícula alinea su eje mayor sobre los ejes x, y o z , como se muestra en la figura 15, se muestra la nomenclatura utilizada para cada configuración espacial.

Todas las mediciones para $\langle S_z \rangle$ se calculan en la primera casilla del tercer procesador (parámetros $mw = 3$ y $kw = 1$ en el código) equivalente a $z = -100$ nm y la integral numérica de superficie se hace sobre todo el plano xy . En la figura 16 se ilustra el espacio de simulación y la geometría de una nanopartícula esférica. El formato de salida contiene dos columnas una para las frecuencias y otra para $\langle S_z \rangle$, se localiza el máximo en la curva la cuál corresponde a la frecuencia de resonancia para cada sistema simulado.

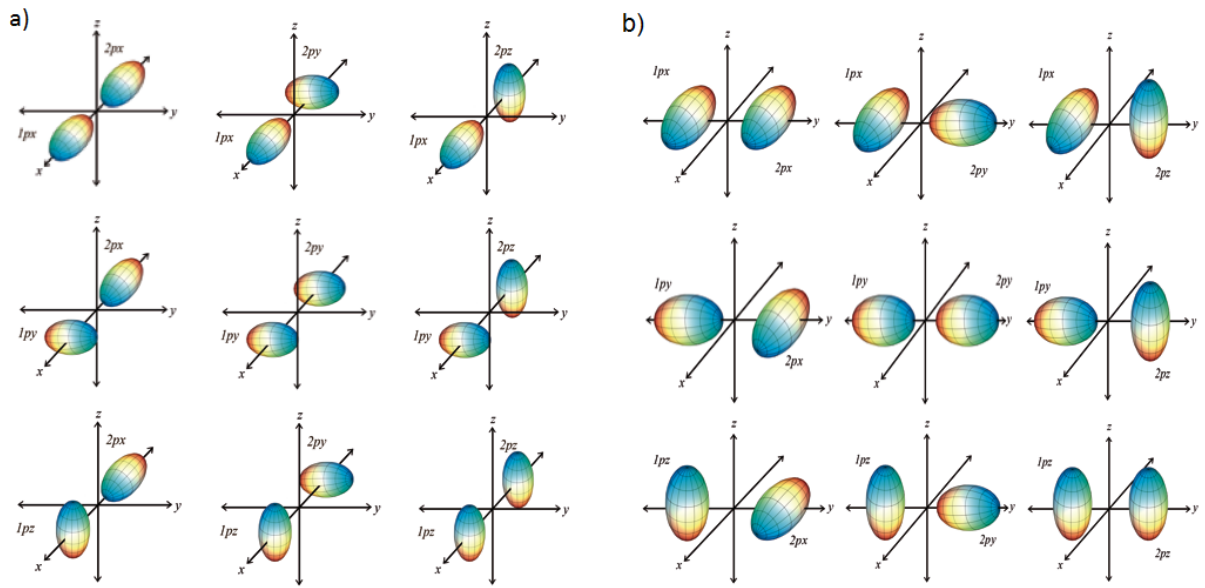


Figura 15: Dímero de prolatos en diferentes combinaciones espaciales, en parte a) dímeros con *gap* en x y en parte b) con *gap* en y .

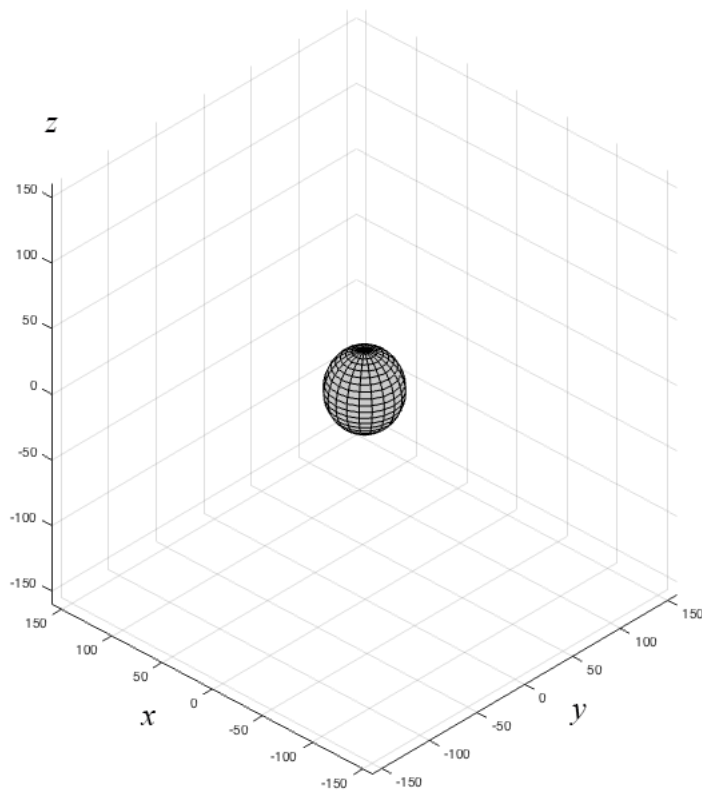


Figura 16: Espacio virtual de simulación y una la superficie de una esfera de radio $a = 30$ nm.



Figura 17: Supercomputadora *Miztli* en la DGTIC-UNAM.

Se procedió sistemáticamente para cada configuración espacial y parámetros en general, en todos los casos descritos se corrió el código en la supercomputadora HP Cluster Platform 3000SL *Miztli* (ver figura 17) con 5,312 núcleos de procesamiento Intel E5-2670, 16 tarjetas NVIDIA m2090, una memoria RAM total de 15,000 Gbytes y un sistema de almacenamiento masivo de 750 Terabytes. Se utilizó una conexión VPN para acceder a la supercomputadora por una conexión *ssh* cuyo acceso fué posible gracias a la DGTIC-UNAM y el servicio de supercómputo de la UNAM ubicada en la ciudad de México. Los archivos de salida con los resultados numéricos son descargado por una conexión *sftp*.

Las nanoestructuras fueron caracterizadas por los valores de bulto de Ag. Se asignó una frecuencia de plasma en el bulto de $\hbar\omega_p^{bulto} = 9.01$ eV y una frecuencia de relajación $\gamma = 0.1$ eV. La geometría de la estructura fué especificada en una subrutina considerando una interface abrupta entre el metal y el vacío. Se centró la estructura en la región de integración buscando la mayor simetría, se tuvo cuidado de no exceder el espacio necesario en la region a resolver permitiendo la propagación del campo esparcido anter de llegar a las condiciones de frontera absorbentes. En todos los casos se considera un pulso propagandose en dirección $-z$ polarizado en la dirección x como se ilustra en figura 18.

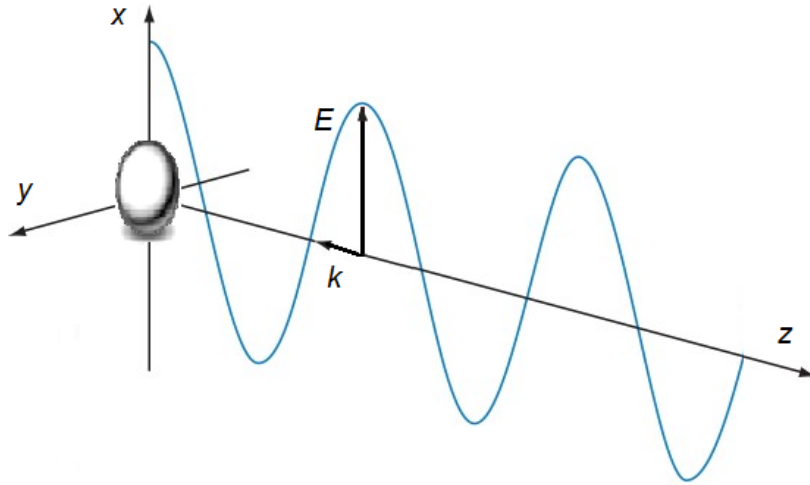


Figura 18: Ilustración de un pulso de luz con sus componentes vectoriales de polarización y propagación.

4.2. Esfera aislada

Comenzamos con el sistema más sencillo, una esfera de plata centrada en el origen, iluminada por un pulso corto de ondas planas. Este sistema nos permite calibrar nuestro método y utilizarlo como referencia. La irradiancia en campo lejano en términos del vector de Poynting promedio $\langle S_z \rangle$ de una esfera de plata para distintos radios obtenida por FDTD se muestra en la figura 19, las unidades de $\langle S_z \rangle$ son arbitrarias. En figura 20 se grafican los máximos de las curvas de $\langle S_z \rangle$ que corresponden a la resonancia ω_p^{esfera} de cada esfera en particular. En el cuadro 2 se tabulan los valores para la frecuencia de resonancia en cada caso.

Tabla 2: Resultados numéricos para una esfera de plata de radio a .

a [nm]	ω_p^{esfera} [eV]
5	3.44
10	3.47
15	3.47
20	3.44
25	3.39
30	3.37

Para calcular de forma analítica la resonancia del plasmón en una esfera de plata se considera la condición de resonancia en la polarizabilidad y la eficiencia de esparcimiento $\Re[\varepsilon(\omega_p^{esfera})] = -2\varepsilon_0$, en un medio vacío $\varepsilon_0 = 1$, usando la parte real de la constante dieléctrica por modelo de Drude-Lorentz en ecuación 19 donde $\varepsilon_\infty = 3.7$ y $\gamma = 0.1$ eV

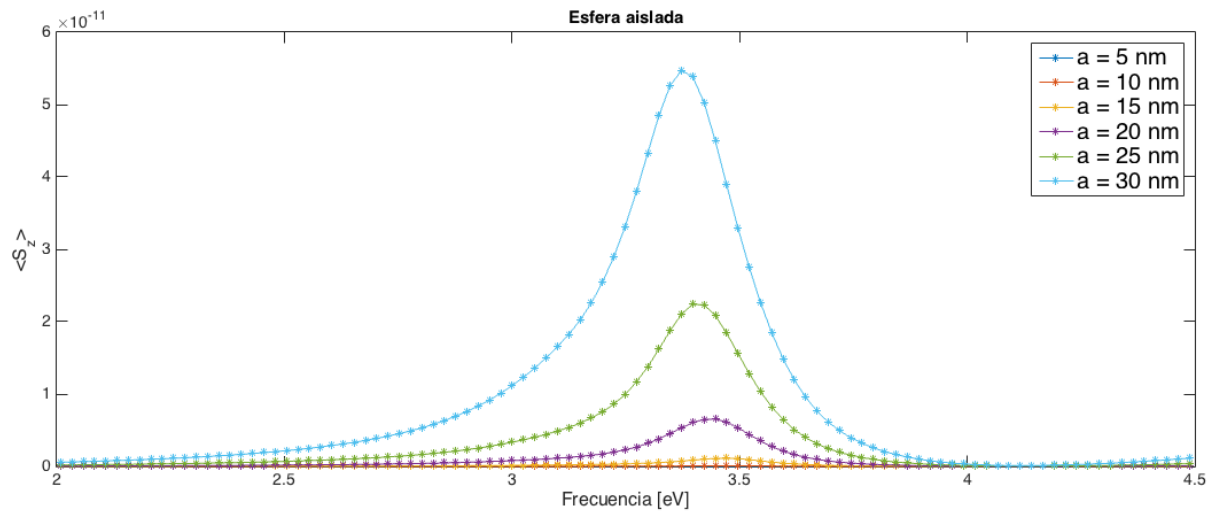


Figura 19: Curvas para el vector de Poynting promedio en función del radio en la esfera de plata.

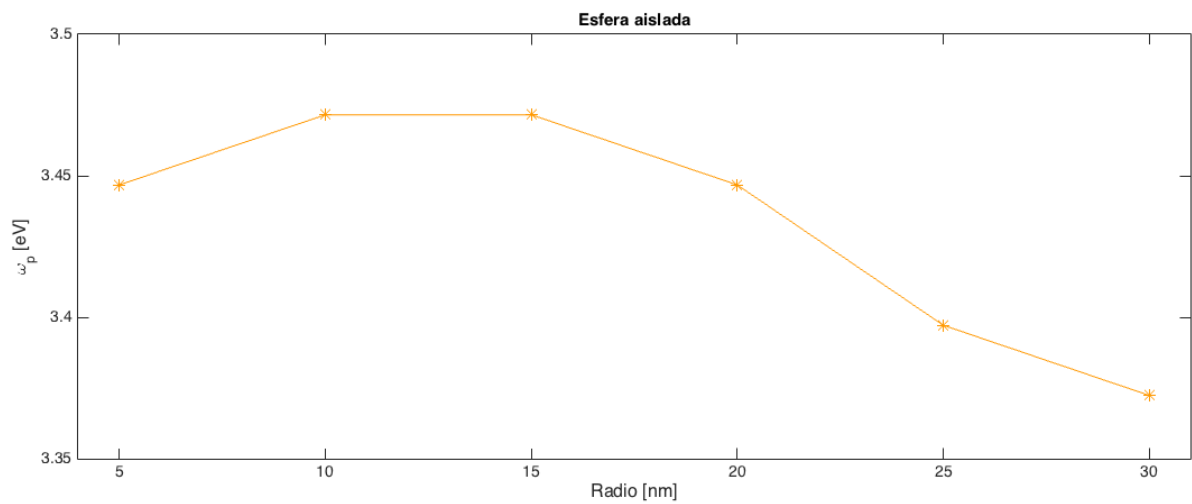


Figura 20: Frecuencia de resonancia del plasmón en función del radio de la esfera.

(Bohren y Huffman, 1983), se obtiene de forma analítica una resonancia para la esfera de $\omega_p^{esfera} = 3.77$ eV, donde no es considerado el radio de la esfera.

En el trabajo de Encina y Coronado (2010) para una esfera de plata con un radio de $a = 10$ nm se encuentra una resonancia del plasma $\omega_p^{esfera} = 3.50$ eV, comparando con el encontrado en este trabajo, se tiene una diferencia porcentual relativa (DPR) de 0.81 %. En la tesis de Barreda G (2013) para un radio $a = 20$ nm se encuentra una resonancia de $\omega_p^{esfera} = 3.44$ eV, igual que en nuestros resultados. Ping y Mills (2008) reportan una resonancia para una esfera de plata con radio $a = 30$ nm de $\omega_p^{esfera} = 3.47$ eV, comparado los resultados se tiene una DPR de 2.8 %. Es necesario mencionar que los resultados con los que se compararon las simulaciones por FDTD son de trabajos realizados con diferentes métodos numéricos, lo que nos indica que los resultados obtenidos por FDTD son comparables con trabajos previos.

El comportamiento mostrado en la figura 20 es el esperado para una esfera, excepto por el primer dato para $a = 5$ nm. El corrimiento hacia el rojo de la frecuencia de resonancia se dá al incrementar el tamaño de la estructura por la relajación de la fuerza de restitución. El primer dato se muestra una tendencia que no es realista y sugiere que es erróneo. Analizamos que ese caso se encuentra en el límite de la convergencia del programa dada la discretización utilizada ($\Delta x = 1$ nm).

4.3. Prolato aislado

Al romper un eje de simetría en una esfera podemos representar a un esferoide prolato, el cual tiene tres ejes principales $a > b = c$. Si el eje mayor a es alineado sobre el eje x , y o z brinda diferentes condiciones y el esparcimiento de la luz es diferente. El pulso de luz incidente inicial se propaga en eje z y siempre esta polarizada en dirección al eje x para todas las simulaciones. Por lo tanto se tienen dos casos con respecto la polarización de la luz, donde el eje mayor a es paralelo y perpendicular como se muestra en la figura 21 parte a) y b) respectivamente.

4.3.1. Eje mayor paralelo a polarización

Para un prolato con su eje mayor a paralelo al eje x como se muestra en parte a) de figura 21 se obtuvieron por FDTD las frecuencias de resonancia del plasmón ω_p^{pro} en

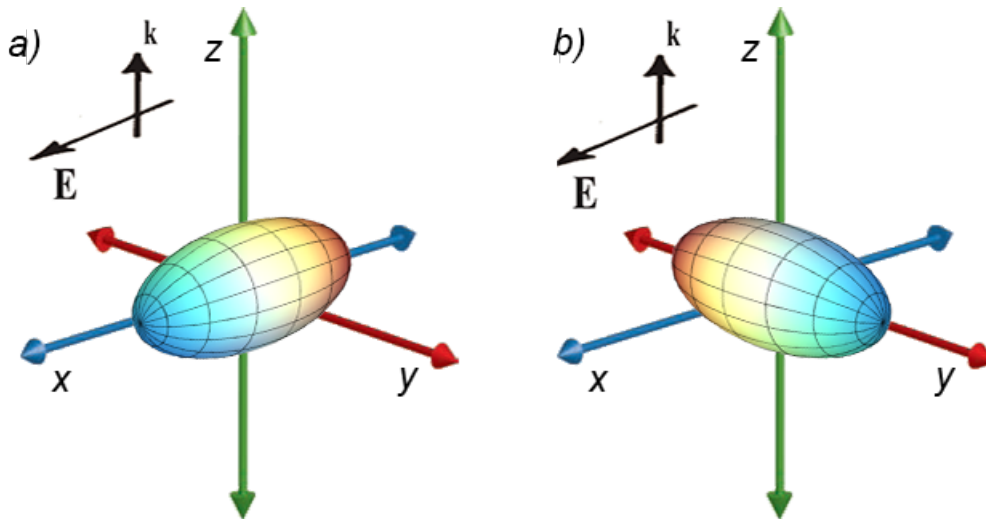


Figura 21: En parte a) se muestra un prolato con eje mayor paralelo a la polarización. En parte b) se muestra un prolato con eje mayor perpendicular a la polarización.

función de los parámetros a y b mostradas en tabla 3. En la figura 22 se muestran éstos resultados numéricos para ω_p^{pro} en función del tamaño del eje mayor a , y se muestran los datos para distintos valores de b .

Los resultados analíticos se obtienen mediante la polarizabilidad de un prolato (ecuación 40 y 41), utilizando la constante dieléctrica del modelo Drude-Lorentz en ecuación 18, se encuentra una polarizabilidad para un prolato en el vacío ($\varepsilon_m = 1$) con su eje mayor alineado en eje x como

$$\alpha_1(\omega) = V \frac{\varepsilon' - 1 + i\varepsilon''}{[(\varepsilon' - 1)L_1 + 1] + i\varepsilon''L_1} \quad (67)$$

donde $V = 4/3\pi ab^2$ es el volumen del prolato, ε' y ε'' son las partes real e imaginaria (ecuaciones 19 y 20). Se utilizan los parámetros para la plata en el modelo de Drude-Lorentz donde $\varepsilon_\infty = 3.7$, $\omega_p^{bulto} = 9.01$ eV y $\gamma = 0.1$ eV. Dado que la sección transversal de esparsamiento es proporcional a la magnitud al cuadrado de la polarizabilidad, $C_s \sim |\alpha|^2$ (ecuación 45), es posible encontrar la posición espectral de la frecuencia de resonancia ω_p^{pro} en el máximo de $|\alpha_1|^2$. En la figura 23 se grafica $|\alpha_1|^2$ a partir de ecuación 67 y en tabla 3 se muestran los maximos de cada curva, los cuales son comparados por la DPR con respecto los resultados simulados.

En figura 23 se observa que para diferentes tamaños de prolatos, la posición espectral

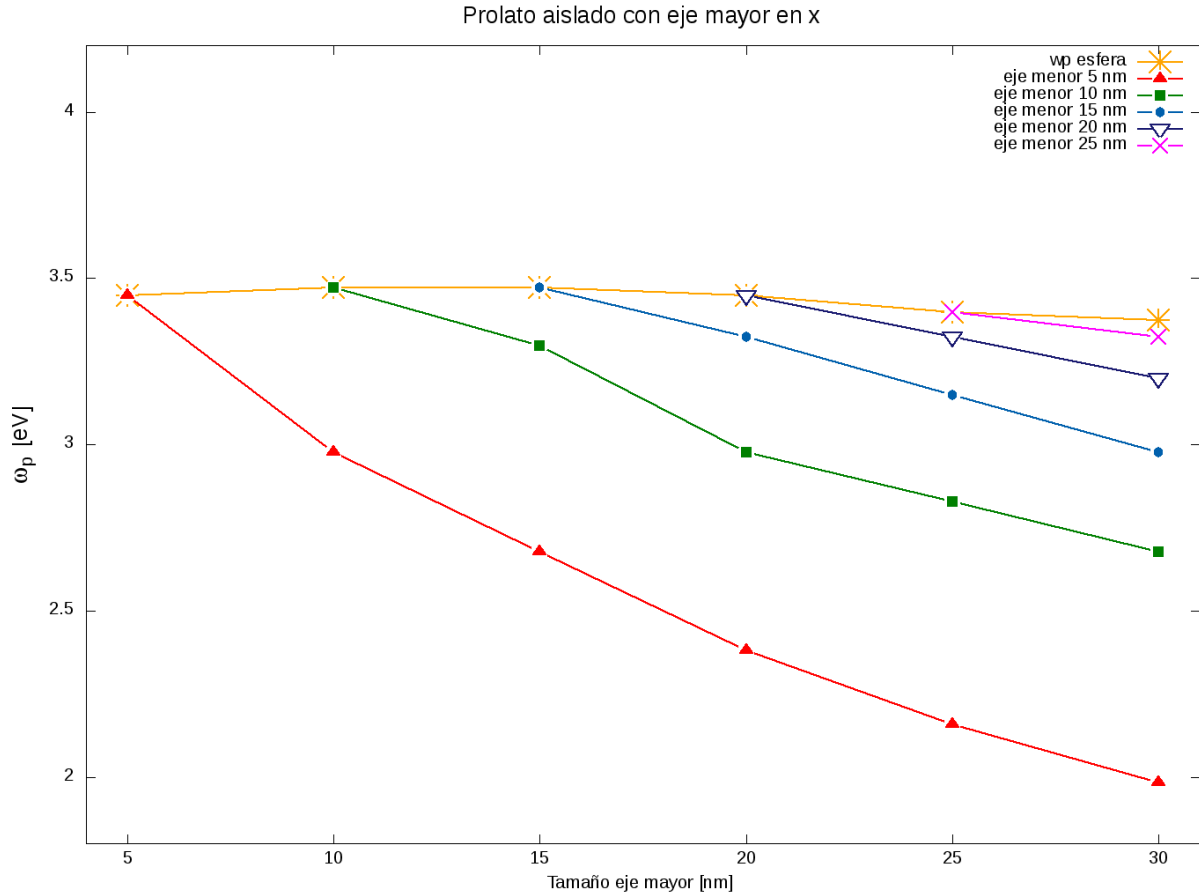


Figura 22: Resultados numéricos para la frecuencia de resonancia en función del tamaño del eje mayor alineado en x . En asteriscos se muestran las resonancias para la esfera aislada.

Tabla 3: Resultados numéricos y analíticos para un prolato aislado orientado sobre eje x .

a [nm]	b [nm]	ω_p^{pro} [eV]	$\max \alpha_1 ^2$ [eV]	DPR [%]
10	5	2.97	3.09	4.04
15	5	2.67	2.61	2.24
20	5	2.38	2.25	5.46
25	5	2.15	1.99	7.44
30	5	1.98	1.78	10.10
15	10	3.29	3.40	3.34
20	10	2.97	3.09	4.04
25	10	2.82	2.83	0.35
30	10	2.67	2.61	2.24
20	15	3.32	3.52	6.02
25	15	3.14	3.29	4.77
30	15	2.97	3.09	4.04
25	20	3.32	3.58	7.80
30	20	2.97	3.40	14.47
30	25	3.32	3.62	9.03

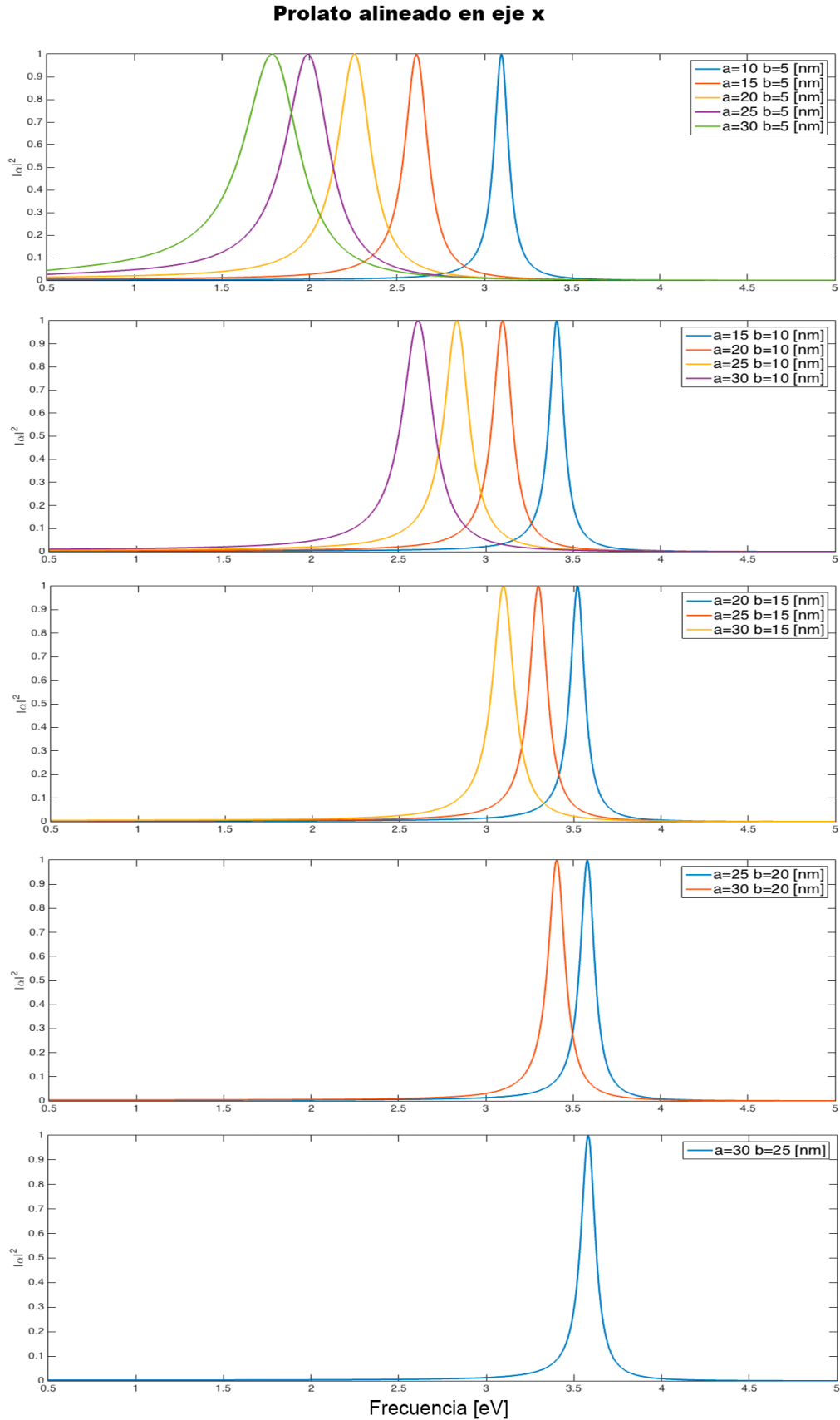


Figura 23: Resultados analíticos para la polarizabilidad en un esferoide prolato alineado sobre eje x.

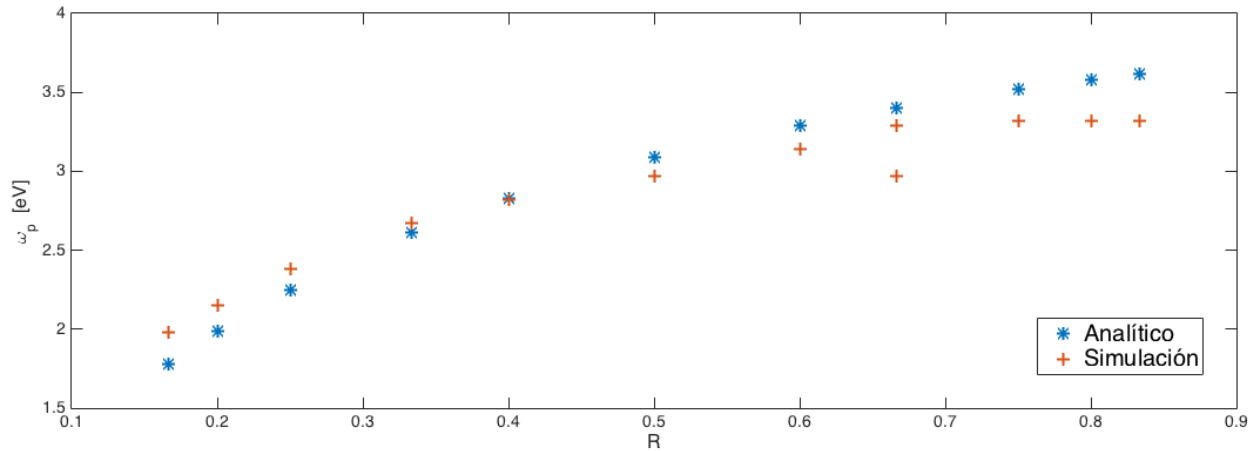


Figura 24: Frecuencia de resonancia en función de R para un prolato con el eje mayor paralelo a la polarización de la luz.

de la resonancia es igual, sin embargo comparten el mismo parámetro $R = b/a$.

Graficando la resonancia ω_p^{pro} en función de R en figura 24, es notable que en ambos resultados al aumentar el tamaño del parámetro R (cuando $b \rightarrow a$ en el prolato) la energía asociada a la frecuencia de resonancia aumenta y tiende a la resonancia de la esfera aislada.

4.3.2. Eje mayor perpendicular a polarización

Para un prolato con su eje mayor a paralelo al eje y y perpendicular al eje de polarización de la luz como se muestra en la parte b) de la figura 21. Haciendo las mismas variaciones en la geometría del esferoide que en el caso anterior se obtiene las resonancias ω_p^{pro} por medio de FDTD graficadas en la figura 25 y tabulados en cuadro 4.

Para calcular analíticamente la polarizabilidad del prolato en este caso, se procede de forma análoga a el caso anterior. Se localiza la resonancia del plasmón en el máximo de $|\alpha_2|^2$ utilizando L_2 en ecuación 42 como parámetro geométrico. Se grafican las curvas para $|\alpha_2|^2$ para cada prolato en la figura 26.

Las resonancias encontradas en ambos casos, analíticos y numéricos, son tabulados en el cuadro 4 y son comparados por DPR con respecto los resultados numéricos.

Se grafica ω_p^{pro} en función del parámetro R en la figura 27. Se observa que las frecuencias de resonancia siempre están por arriba de los valores encontrados numéricamente

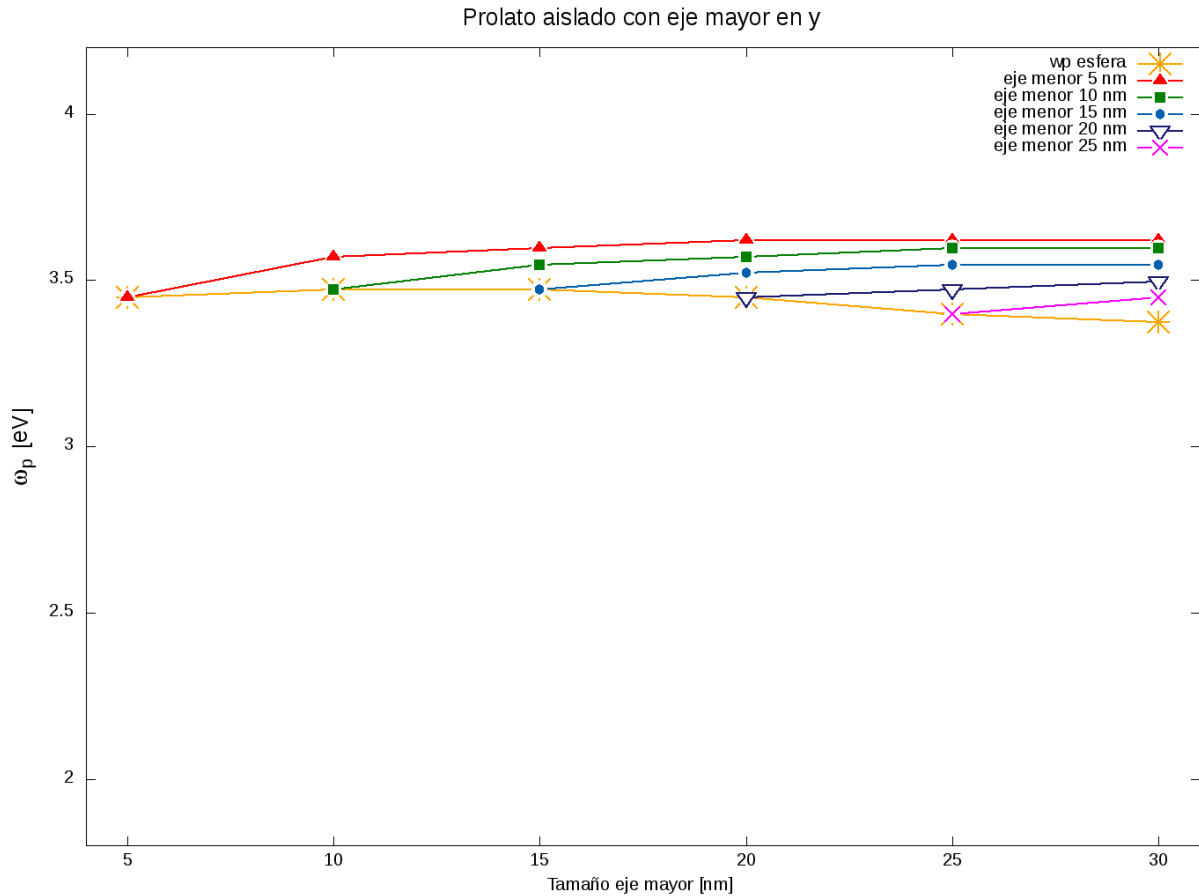


Figura 25: Resultados numéricos para la frecuencia de resonancia en función del tamaño del eje mayor alineado en y . En asteriscos se muestran las resonancias para la esfera aislada.

Tabla 4: Resultados numéricos y analíticos para un prolato aislado orientado sobre eje y .

a [nm]	b [nm]	ω_p^{pro} [eV]	$\max \alpha_2 ^2$	DPR [%]
10	5	3.57	3.98	11.4
15	5	3.59	4.05	12.8
20	5	3.62	4.08	12.7
25	5	3.62	4.10	13.2
30	5	3.62	4.11	13.5
15	10	3.54	3.91	10.4
20	10	3.57	3.98	11.4
25	10	3.59	4.02	11.9
30	10	3.59	4.05	12.8
20	15	3.52	3.87	9.9
25	15	3.54	3.93	11.0
30	15	3.54	3.98	12.4
25	20	3.47	3.85	10.9
30	20	3.49	3.91	12.0
30	25	3.44	3.84	11.6

Prolato alineado en eje y

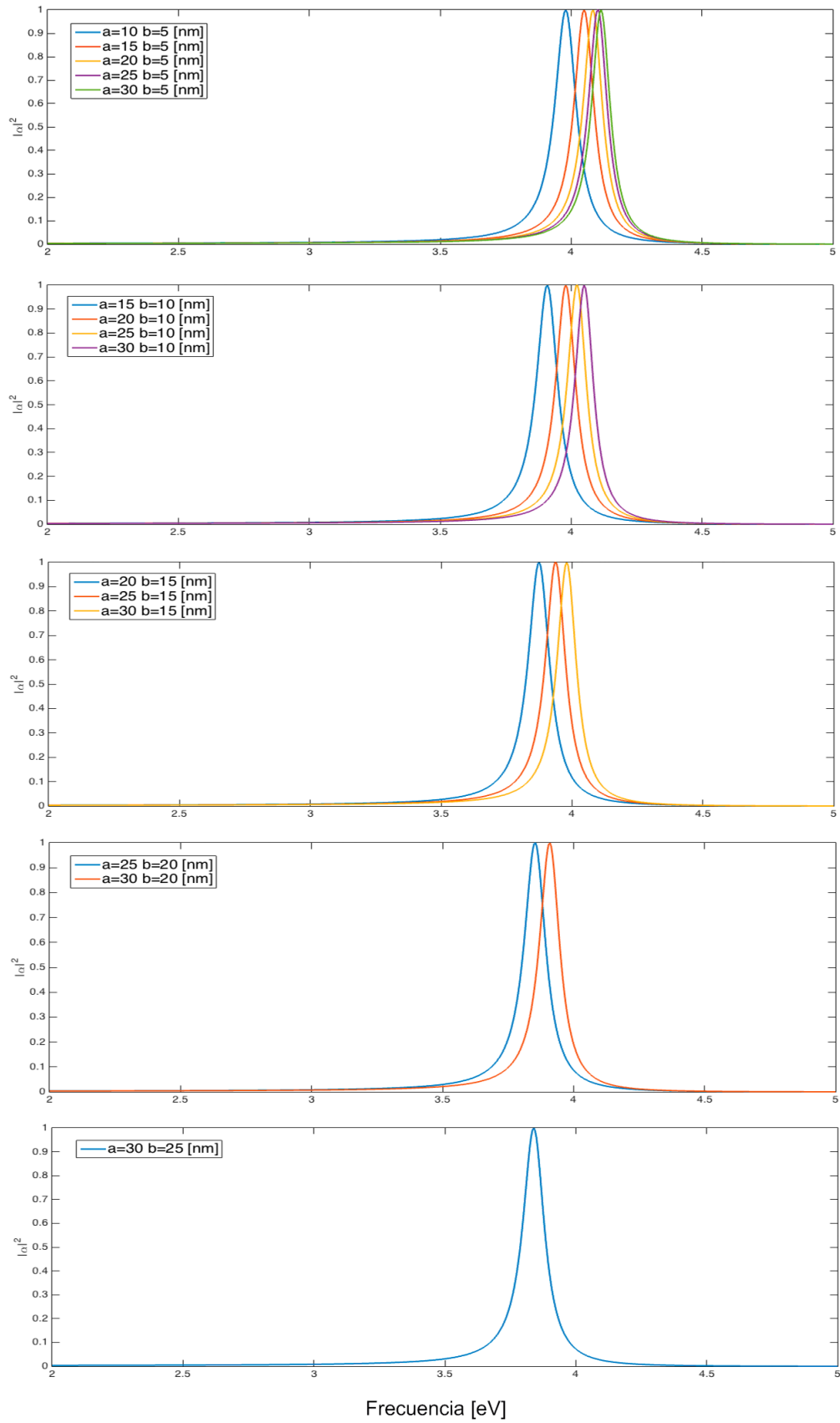


Figura 26: Resultados analíticos para la polarizabilidad en un esferoide prolato alineado sobre eje y.

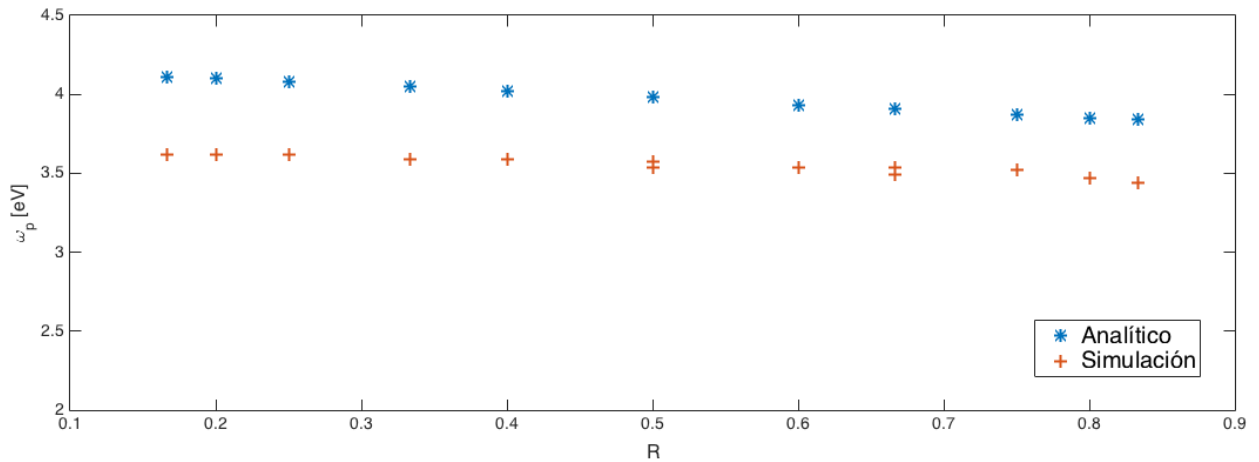


Figura 27: Frecuencia de resonancia en función de R para un prolato con el eje mayor perpendicular a la polarización de la luz.

(con DPR mayores al caso anterior) y por el contrario al caso anterior, la frecuencia de resonancia disminuye al aumentar el tamaño de R .

Por último, para un prolato con eje mayor a perpendicular al eje de polarización de la luz y alineado al eje z , se obtienen los resultados numéricos por FDTD mostrados en la figura 28.

En éste caso, donde el eje mayor está alineado en z , se tienen prácticamente los mismos resultados numéricos y analíticos en casi todas las simulaciones al caso anterior (eje mayor alineado en y). Analíticamente se tienen los mismos resultados por el hecho que $L_3 = L_2$ por lo que se omite su análisis.

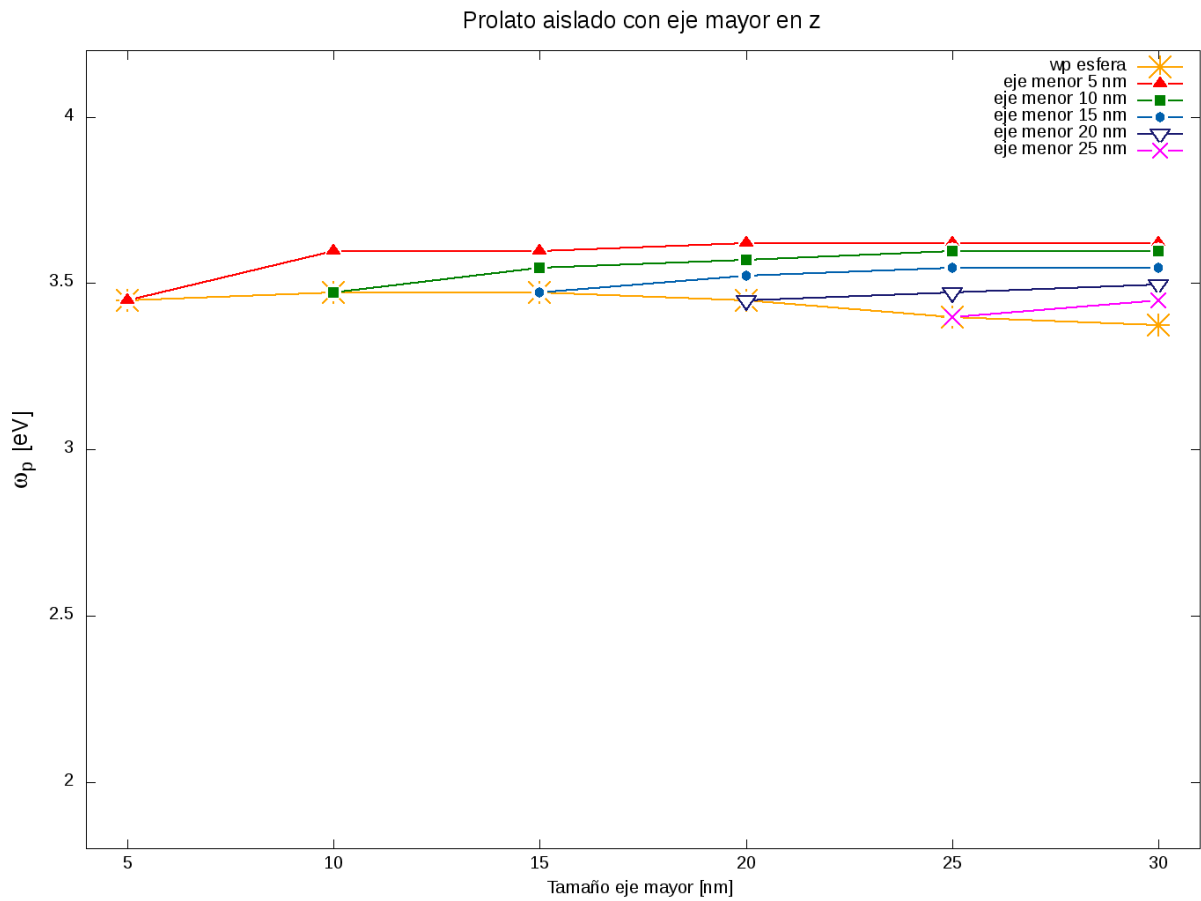


Figura 28: Resultados numéricos para la frecuencia de resonancia en función del tamaño del eje mayor alineado en z . En asteriscos se muestran las resonancias para la esfera aislada.

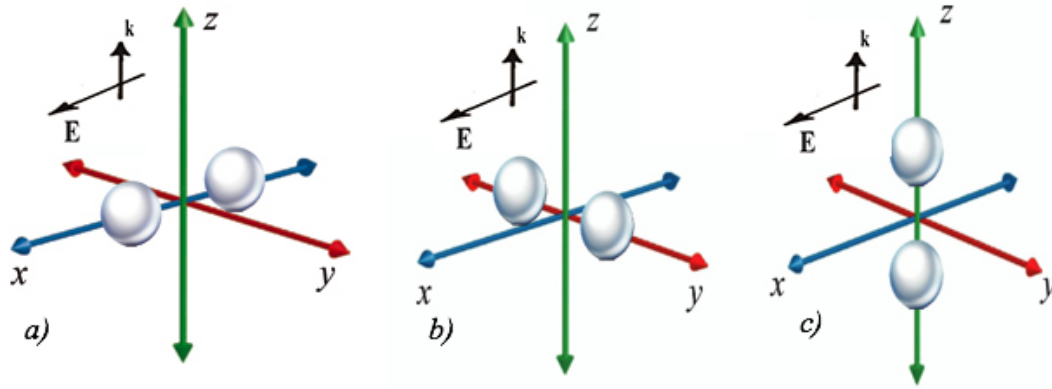


Figura 29: Esquemas de dímeros esféricos en las tres configuraciones espaciales: **a)** *gap* en *x* **b)** *gap* en *y* y **c)** *gap* en *z*.

4.4. Dímero de esferas

En esta sección se muestran los resultados calculados para un dímero de esferas idénticas, en comparación con los casos anteriores, en un dímero se tiene un parámetro adicional como la distancia que entre partículas a la cual denotamos como *gap*. Dada la simetría que tienen las esferas que conforman el dímero, los parámetros que describen el sistema son: el radio de las esferas *a* y el *gap*.

El parámetro *gap* esta centrado en el origen, para la esfera 1 su centro está trasladado $-(gap/2 + a)$ y para la esfera 2 su centro está trasladado $gap/2 + a$ según sea la dirección del eje de unión en el dímero. Para éste sistema se tienen tres casos diferentes y dependen de la dirección del del vector que une los centros de las partículas como se muestra en figura 29.

Las esferas en el dímero son idénticas, tienen el mismo radio *a* y un eje de unión paralelo o perpendicular a la polarización de la luz irradiada. Igual que la sección anterior, el análisis se separa en dos casos, eje de unión paralelo o perpendicular a la polarización de la luz incidente.

4.4.1. Eje de unión paralelo a polarización

En este caso, el sistema presenta una configuración espacial como se muestra en la parte (a) de la figura 29. Los resultados numéricos por FDTD se grafican en figura 30 donde se mantiene constante el *gap* entre partículas y se grafica la frecuencia de resonancia del dímero ω_p^{2esf} en función del radio de las esferas y se etiquetan con diferentes colores

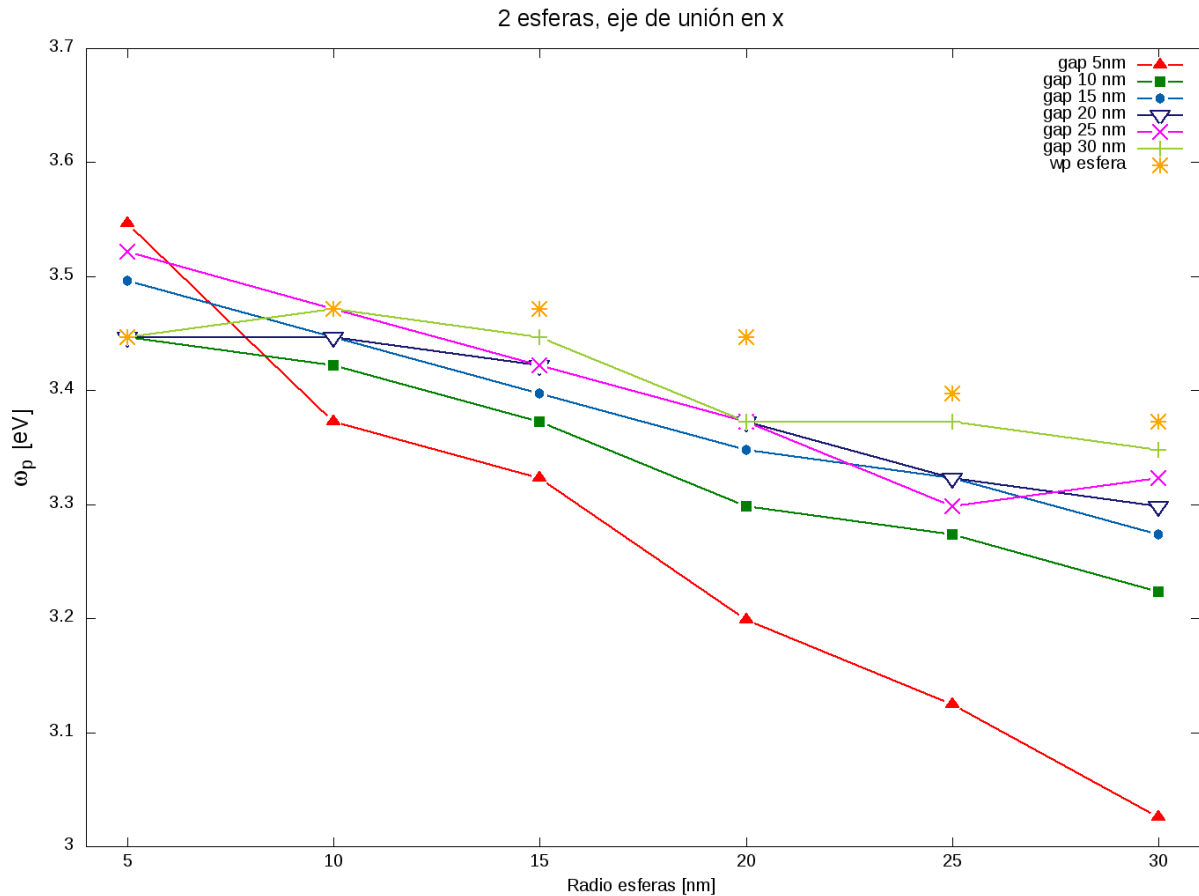


Figura 30: Resultados numéricos para las resonancias en un dímero esférico con eje de unión paralelo a la polarización de la luz a diferentes *gap*. En asteriscos se grafican las resonancias para una esfera aislada.

el tamaño del *gap* entre partículas.

Es notable que conforme aumenta el *gap* las resonancias del plasmón tienden a la resonancia de la esfera aislada y al incrementar el radio en el dímero la energía asociada a la frecuencia de resonancia disminuye, en casi todos los casos con energías menores a las obtenidas en la esfera aislada.

Para calcular las frecuencias de resonancias en un dímero de forma analítica se utilizan la condición de resonancia en ecuación 46, donde $S = gap + 2a$, $D = 2a$, $\sigma = S/D$. Se utiliza la constante dieléctrica del modelo de Drude-Lorentz en ecuación 19 con los valores característicos para la plata de $\epsilon_{\infty} = 3.7$, $\omega_p = 9.1$ eV y un medio vacío $\epsilon_m = 1$. Igualando ambas expresiones y despejando la frecuencia de resonancia ω_p^{2esf} queda como

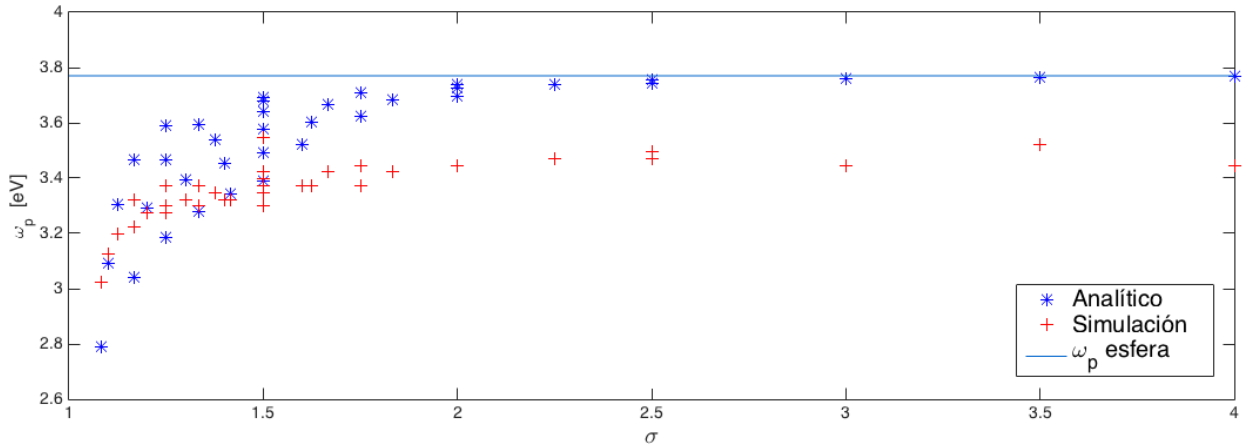


Figura 31: Resultados analíticos y numéricos para la resonancia de un dímero alineado en eje x. En línea continua el resultado analítico para la resonancia en una esfera aislada.

$$\omega_{res}^{2esf} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\varepsilon_\infty - \varepsilon'_{res}} - \gamma^2} \quad (68)$$

Con esta expresión se calculan analíticamente las frecuencias de resonancia en el dímero y se tabulan en el cuadro 5 junto con los resultados numéricos. Ambos resultados se comparan con la DPR respecto los valores simulados.

Las frecuencias de resonancia calculadas de forma analítica y numérica son graficadas en función de σ en figura 31, donde es claro que la resonancia en un dímero es asintótica al valor calculado para la resonancia de una esfera aislada, mientras el *gap* aumenta entre las partículas σ crece y $\varepsilon'_{res} \rightarrow -2$, la cual es la condición de resonancia en una esfera aislada.

Físicamente para un dímero con eje de unión paralelo al campo eléctrico incidente, como en la figura 32, la posición espacial de las partículas permite que los campos eléctricos inducidos contribuyan en la polarización de cada partícula y la energía en las oscilaciones del plasmón sea menor que en la esfera aislada. Al incrementar el *gap* la interacción entre partículas es más débil y la fuerza de restitución que experimentan los electrones en las partículas metálicas es menor y la energía en las oscilaciones tiende aumentar hasta parecer que las esferas están aisladas.

Tabla 5: Resultados numéricos y analíticos para un dímero esférico con gap orientado sobre eje x .

gap [nm]	a [nm]	ω_p^{2esf} [eV]	ω_{res}^{2esf} [eV]	DPR [%]
5	5	3.54	3.69	4.1
	10	3.37	3.52	6.4
	15	3.32	3.46	4.2
	20	3.19	3.30	3.2
	25	3.12	3.09	1.0
	30	3.02	2.78	7.8
10	5	3.44	3.73	8.4
	10	3.42	3.67	7.4
	15	3.37	3.59	6.5
	20	3.29	3.46	5.1
	25	3.27	3.29	0.5
	30	3.22	3.03	5.7
15	5	3.49	3.75	7.3
	10	3.44	3.70	7.6
	15	3.39	3.63	7.1
	20	3.34	3.53	5.6
	25	3.32	3.39	2.0
	30	3.27	3.18	2.6
20	5	3.44	3.76	9.1
	10	3.44	3.72	8.1
	15	3.42	3.66	7.1
	20	3.37	3.57	6.0
	25	3.32	3.45	3.9
	30	3.29	3.27	0.5
25	5	3.52	3.76	6.9
	10	3.47	3.73	7.6
	15	3.42	3.68	7.6
	20	3.37	3.60	6.8
	25	3.29	3.49	5.9
	30	3.32	3.34	0.6
30	5	3.44	3.76	9.2
	10	3.47	3.74	7.8
	15	3.44	3.69	7.2
	20	3.37	3.62	7.4
	25	3.37	3.52	4.4
	30	3.34	3.39	1.2

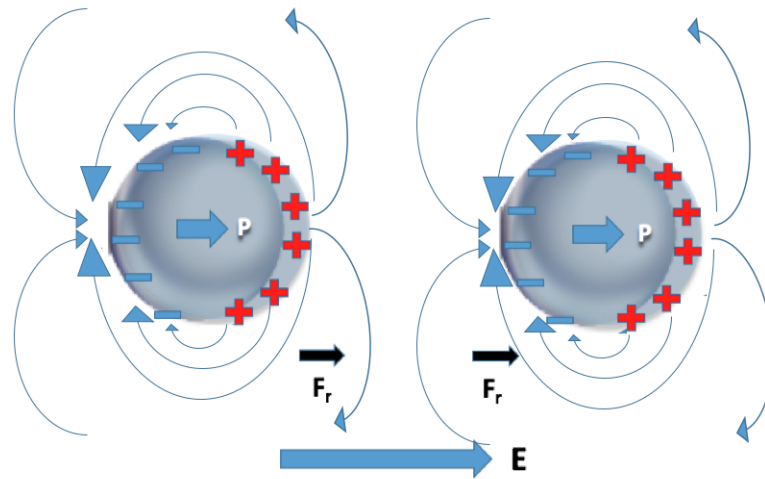


Figura 32: Dímero de esferas con polarización P interactuando en un campo eléctrico E paralelo a eje de unión.

4.4.2. Eje de unión perpendicular a polarización

En esta sección se estudia al dímero con eje de unión en eje y o z , como se muestra en la parte (b) y (c) de la figura 29. Los resultados numéricos por FDTD se tabulan en cuadro 6 y se grafica a ω_p^{2esf} en función del radio de las esferas en figura 33, donde se etiquetan con diferentes colores el tamaño del *gap* entre partículas.

Para estos resultados numéricos se observa que conforme aumenta el *gap* las resonancias del plasmón tienden a la resonancia de la esfera aislada, sin embargo en muchos de los casos los resultados son iguales. Al incrementar el radio en el dímero la energía asociada a la frecuencia de resonancia disminuye, en general en casi todos los casos con energías un poco mayores a las obtenidas en la esfera aislada, contrario al caso anterior.

De forma análoga al caso anterior, se utiliza la condición de resonancia en ecuación 68, donde ϵ'_{res} se sustituye por la condición de resonancia para un dímero con un eje de unión transversal a la polarización, enunciada en ecuación 47 en marco teórico. Se tabulan los resultados analíticos calculados y son comparados con los resultados numéricos en cuadro 6.

Ambos resultados para la frecuencia de resonancia en el dímero se grafican en función de σ en figura 34, donde se observa el mismo comportamiento asintótico y una mayor diferencia entre los valores.

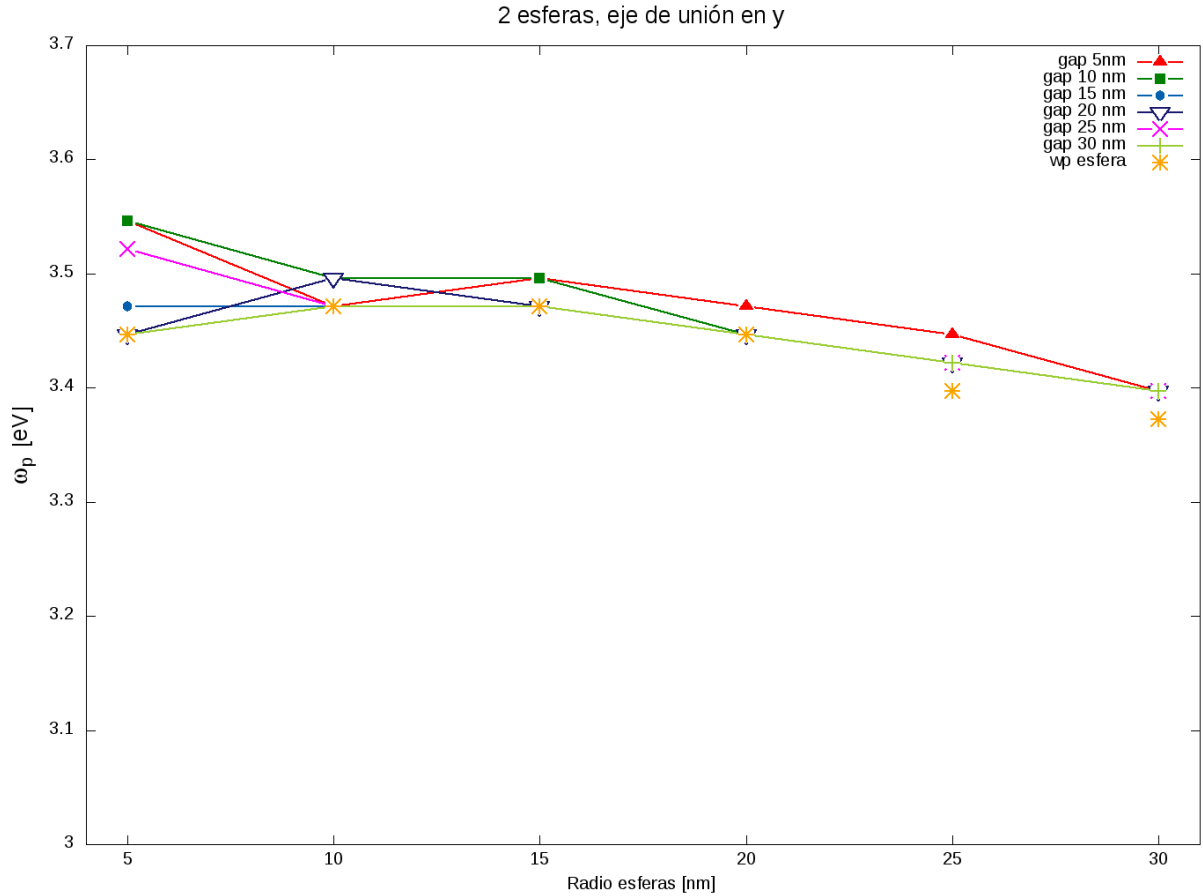


Figura 33: Resultados numéricos para las resonancias en un dímero esférico con eje de unión perpendicular a la polarización de la luz a diferentes *gap*. En asteriscos se grafican las resonancias para una esfera aislada.

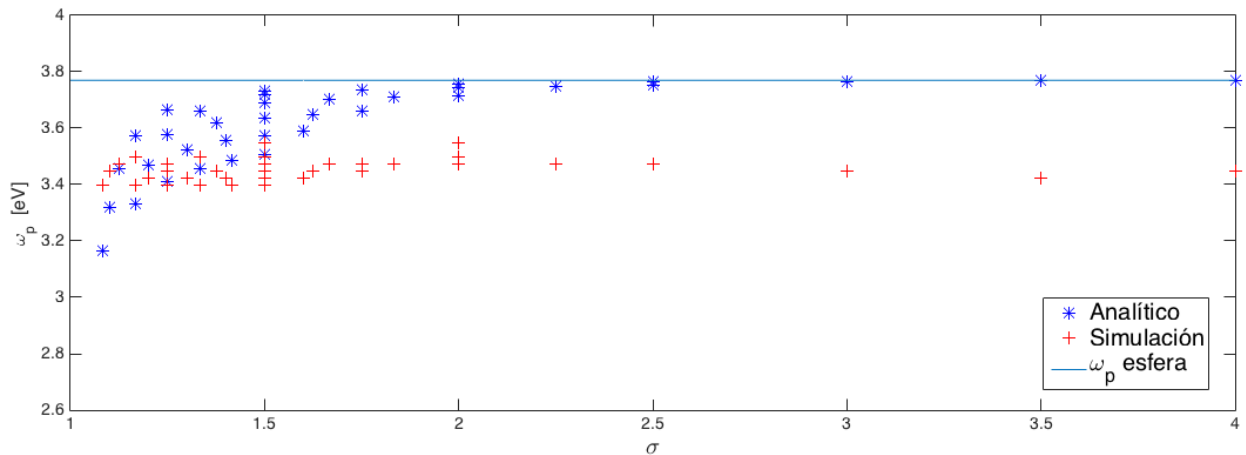


Figura 34: Resultados analíticos y numéricos para la resonancia de un dímero alineado en eje y. En línea continua el resultado analítico para la resonancia en una esfera aislada.

Tabla 6: Resultados numéricos y analíticos para un dímero esférico con gap orientado sobre eje y .

gap [nm]	a [nm]	ω_p^{2esf} [eV]	ω_{res}^{2esf} [eV]	DPR [%]
5	5	3.54	3.73	5.2
	10	3.47	3.66	5.6
	15	3.49	3.57	2.1
	20	3.47	3.45	0.4
	25	3.44	3.32	3.6
	30	3.39	3.16	6.7
10	5	3.54	3.75	5.8
	10	3.49	3.71	6.3
	15	3.49	3.66	4.7
	20	3.44	3.57	3.7
	25	3.42	3.46	1.3
	30	3.39	3.33	1.9
15	5	3.47	3.76	8.3
	10	3.47	3.73	7.5
	15	3.47	3.68	6.2
	20	3.44	3.61	4.9
	25	3.42	3.52	3.0
	30	3.39	3.41	0.3
20	5	3.44	3.76	9.2
	10	3.49	3.74	7.0
	15	3.47	3.70	6.6
	20	3.44	3.63	5.5
	25	3.42	3.55	3.8
	30	3.39	3.45	1.6
25	5	3.42	3.76	10.1
	10	3.47	3.74	7.9
	15	3.47	3.70	6.8
	20	3.44	3.65	5.8
	25	3.42	3.57	4.4
	30	3.39	3.48	2.5
30	5	3.44	3.76	9.3
	10	3.47	3.75	8.0
	15	3.47	3.71	7.0
	20	3.44	3.65	6.1
	25	3.42	3.58	4.8
	30	3.39	3.50	3.1

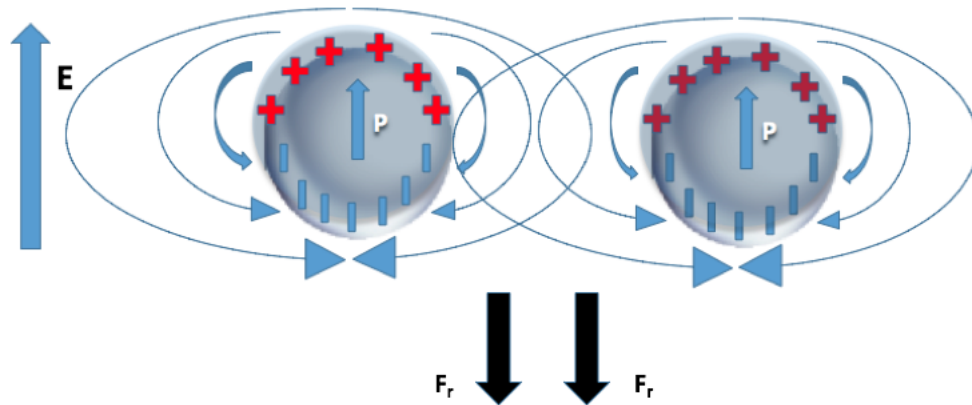


Figura 35: Dímero de esferas con polarización P interactuando en un campo eléctrico E transversal a eje de unión.

En la figura 35 se observa que el campo eléctrico inducido entre partículas genera una fuerza de restauración F_r en sentido opuesto a la polarización, interfiriendo en las oscilaciones del plasmón resultando que la energía asociada a la frecuencia de resonancia en el dímero resulta mayor que la obtenida en la esfera aislada, comportamiento contrario al caso anterior donde el eje de unión en el dímero es paralelo.

Desde un punto de vista microscópico, los electrones en las nanopartículas se mueven como un oscilador amortiguado. La fuerza de restitución en el dímero provoca un mayor amortiguamiento en la oscilación, lo que resulta que el sistema requiera más energía para oscilar y la energía asociada a la frecuencia de resonancia sea mayor. Sin embargo, igual que en el caso anterior, al aumentar la distancia entre partículas, los resultados tienden a las frecuencias de resonancia de la esfera aislada.

Por último, el caso donde el eje de unión en el dímero es paralelo a z y perpendicular a la polarización de la luz, como en figura 29 parte (c), se grafica en figura 36 la resonancia del dímero ω_p^{2esf} en función al radio de las esferas y se etiquetan con diferentes colores el tamaño del *gap* entre partículas. Los resultados numéricos y analíticos se tabulan en el cuadro 7 y son comparados por la DPR respecto los valores numéricos.

Dado que los resultados analíticos y numéricos son prácticamente iguales al dímero con eje de unión en y y el comportamiento de los datos es similar, se omite el análisis para un dímero alineado sobre z .

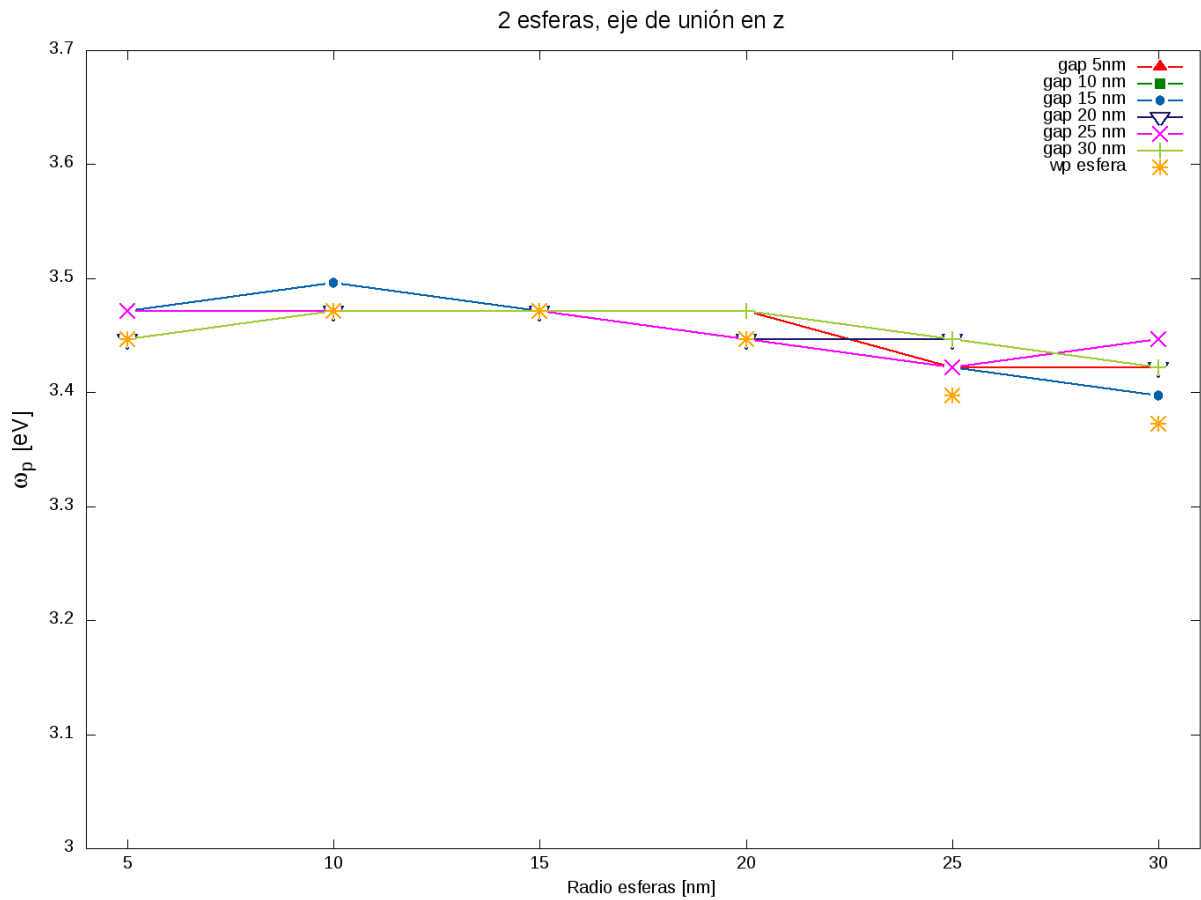


Figura 36: Resultados numéricos para las resonancias en un dímero esférico con eje de unión perpendicular a la polarización de la luz a diferentes *gap*. En asteriscos se grafican las resonancias para una esfera aislada.

Tabla 7: Resultados numéricos y analíticos para un dímero esférico con gap orientado sobre eje z .

gap [nm]	a [nm]	ω_p^{2esf} [eV]	ω_{res}^{2esf} [eV]	DPR [%]
5	5	3.47	3.73	7.3
	10	3.49	3.66	4.8
	15	3.47	3.57	2.8
	20	3.47	3.45	0.4
	25	3.42	3.32	2.9
	30	3.42	3.16	7.5
10	5	3.47	3.75	7.9
	10	3.49	3.71	6.3
	15	3.47	3.66	5.4
	20	3.44	3.57	3.7
	25	3.44	3.46	0.5
	30	3.42	3.33	2.6
15	5	3.47	3.76	8.3
	10	3.49	3.73	6.8
	15	3.47	3.68	6.2
	20	3.44	3.61	4.9
	25	3.42	3.52	3.0
	30	3.39	3.41	0.3
20	5	3.44	3.76	9.2
	10	3.47	3.74	7.7
	15	3.47	3.70	6.6
	20	3.44	3.63	5.5
	25	3.44	3.55	3.1
	30	3.42	3.45	0.9
25	5	3.47	3.78	8.6
	10	3.47	3.74	7.9
	15	3.47	3.70	6.8
	20	3.44	3.65	5.8
	25	3.42	3.57	4.4
	30	3.44	3.48	1.0
30	5	3.44	3.76	9.3
	10	3.47	3.75	8.0
	15	3.47	3.71	7.0
	20	3.44	3.65	5.4
	25	3.44	3.58	4.1
	30	3.42	3.50	2.4

4.5. Dímero de prolatos

En esta última sección de resultados y análisis, se muestra la resonancia ω_p^{2pro} para un dímero de prolatos idénticos de forma numérica y en algunos casos de forma analítica. Las dimensiones de los prolatos depende del tamaño de los parámetros a y b , eje mayor y eje menor respectivamente. El vector que une los centros de cada esferoide puede alinearse sobre los ejes x , y y z y a su magnitud la llamaremos gap , igual que en el dímero de esferas. Debido a la gran cantidad de datos que se involucran al tomar en cuenta la orientación de los ejes mayores y la dirección del eje de unión, se decidió no tomar en cuenta el dímero con eje de unión en z .

Para estudiar un dímero de prolatos es muy importante la orientación espacial de los ejes mayores en cada esferoide y la dirección del eje de unión entre partículas. La nomenclatura utilizada para los sistemas simulados se muestran en la figura 15. La marca $1p$ y $2p$ denota a la partícula 1 y 2 respectivamente, la tercer letra asigna hacia donde esta orientado el eje mayor a del prolato 1 y 2, es decir que el sistema $1px2pz$ significa que un dímero, el prolato 1 tiene su eje mayor alineado sobre eje x y el prolato 2 sobre eje y . La dirección del gap se especifica en cada caso. Igual que en la sección anterior, se clasifican los resultados en dos categorías, eje de unión paralelo y perpendicular a la polarización de la luz incidente.

Para seis configuraciones espaciales se controla el tamaño del gap en el dímero y se varían las dimensiones del eje menor b dejando fijo al eje mayor $a = 30$ nm. En todos los casos se localiza a ω_p^{2pro} en los máximos del vector de Poynting promedio y se grafican en función del gap entre partículas, aparte se comparan las resonancias de los prolatos aislados con ejes mayores alineados en x y y .

4.5.1. Eje de unión en paralelo a la polarización

Los sistemas estudiados en esta sección se muestran a la parte a) de la figura 15. En las curvas del vector de Poynting promedio para un dímero de prolatos en orientaciones $1px2px$ y $1px2pz$ con gap en x (en las figuras 37 y 38), se observan dos modos de resonancia en el sistema, el primero de ellos esta asociado a la resonancia del prolato 1 con eje mayor paralelo a la polarización $1px$, con valores entre 2.8 eV a 3.2 eV, además se

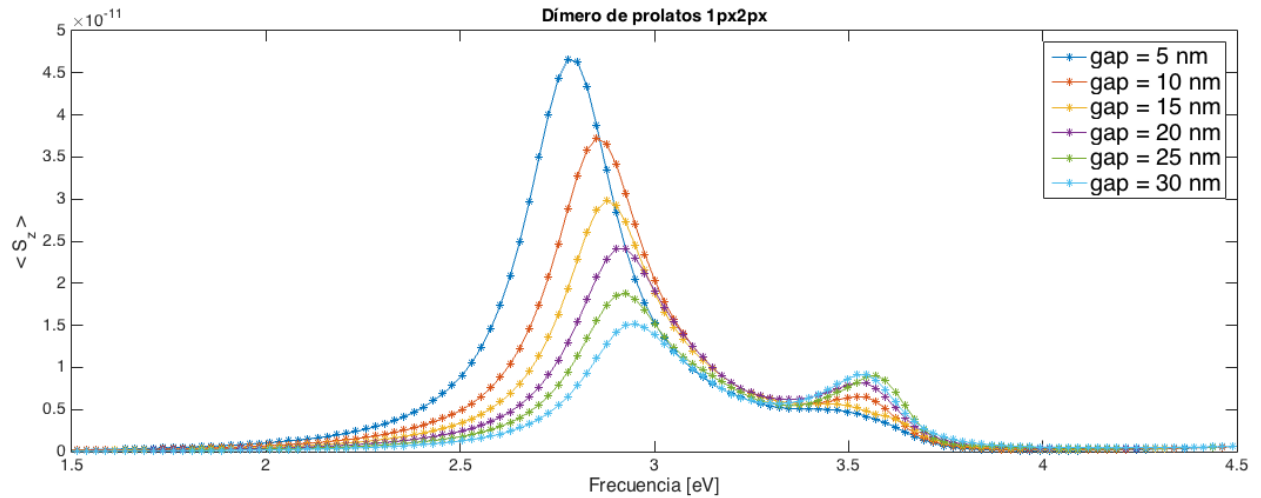


Figura 37: Curvas para el $\langle S_z \rangle$ con orientación $1px2px$ a diferentes gap en x para un dímerno de prolatos con dimensiones $a=30$ nm y $b=15$ nm.

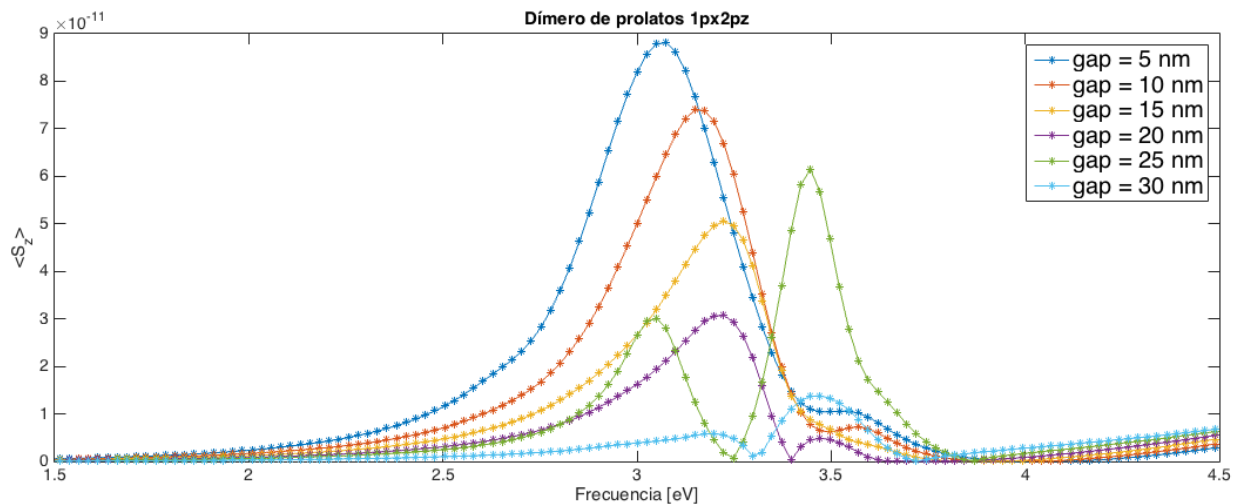


Figura 38: Curvas para el $\langle S_z \rangle$ con orientación $1px2pz$ a diferentes gap en x para un dímerno de prolatos con dimensiones $a=30$ nm y $b=25$ nm.

observa que es sensible al gap entre partículas. El otro modo de resonancia, aproximadamente en los 3.6 eV, aparece al formar el dímerno, independientemente de la orientación espacial del prolato 2, donde la resonancia permanece casi constante al modificar el gap entre partículas. En general este comportamiento mostraron todos los resultados numéricos para el dímerno de prolatos con alguno de los prolatos con orientación en x .

Desafortunadamente solo se encontró una expresión analítica para la sección transversal de absorción en un dímerno (ecuación 51) con eje de unión sobre eje x , la cual solo incluye la polarización de cada partículas sin tomar en cuenta la distancia entre ellas. Dado que la posición espectral de la frecuencia de resonancia del dímerno ω_{res}^{2pro} puede

Tabla 8: Resultados numéricos y analíticos para un dímero de prolatos $1px2px$ y la DPR respecto resultados simulados.

a [nm]	b [nm]	ω_p^{2pro} [eV]	ω_{res}^{2pro} [eV]	DPR [%]
30	5	1.93	1.77	8.4
	10	2.75	2.61	5.1
	15	2.85	3.09	8.5
	20	3.00	3.40	13.4
	25	3.12	3.62	15.8

ser localizada en los máximos de la sección transversal de absorción C_a , la expresión se puede aproximar como

$$C_a \sim \Im[\vec{p}_1 + \vec{p}_2] \quad (69)$$

donde \vec{p}_1 y \vec{p}_2 son las polarizaciones de cada partícula. Tomando al volúmen del prolato como $V = (4/3)\pi ab^2$ en un medio vacío $\varepsilon_0 = 1$ y una amplitud de la luz incidente $|\vec{E}_0| = 1$, se tiene que la polarización en un prolato con eje mayor en x es

$$\vec{p}_1 = V \frac{\varepsilon - 1}{(1 + \varepsilon)L_1} \quad (70)$$

en caso de que su eje mayor este alineado en y o z se utiliza el parámetro geométrico L_2 y ε es la constante dieléctrica propuesta en el modelo de Drude-Lorentz en ecuación 18. Con los parámetros del modelo de Drude-Lorentz para la plata, $\varepsilon_\infty = 3.7$, $\omega_p = 9.01$ eV y $\gamma = 0.1$ eV, se calculan analíticamente la sección transversal de absorción en dímeros de prolatos $1px2px$ y $1px2py$ con un gap en x y se grafican en figuras 39 y 40 para diferentes dimensiones de a y b . A partir de los máximos en la sección transversal de absorción se localiza a ω_{res}^{2pro} para cada caso y se tabulan en tablas 8 y 9 donde son comparados con resultados numéricos.

En cuadro 8 solo se compara el primero modo de resonancia en el sistema debido a que los resultados analíticos solo muestran solo un máximo en C_s . Para los resultados numéricos se escogieron las resonancias obtenidas con un $gap = 10$ nm y son comparados con resultados analíticos, los cuales no consideran el gap entre partículas. Para dímeros $1px2py$, el primero modo de resonancia se tienen las resonancias asociadas al prolato $1px$ y para el segundo modo de resonancia se localizan las resonancias asociadas al prolato $1py$ las cuales también fueron comparadas por las resonancias obtenidas con un $gap = 10$ nm. En ambos sistemas se tienen DPR entre 5% al 15% dando indicio que

Tabla 9: Resultados numéricos y analíticos para un dímero de prolatos $1px2py$ y la DPR respecto resultados simulados.

a [nm]	b [nm]	Modo 1 ω_p^{2pro} [eV]	Modo 1 ω_{res}^{2pro} [eV]	DPR [%]
30	5	1.98	1.77	10.7
	10	2.65	2.61	1.6
	15	2.95	3.09	4.8
	20	3.09	3.40	9.8
	25	3.17	3.62	14.0
a [nm]	b [nm]	Modo 2 ω_p^{2pro} [eV]	Modo 2 ω_{res}^{2pro} [eV]	DPR [%]
30	5	3.64	4.11	12.9
	10	3.62	4.05	11.8
	15	3.59	3.98	10.8
	20	3.57	3.91	9.5
	25	3.52	3.84	9.0

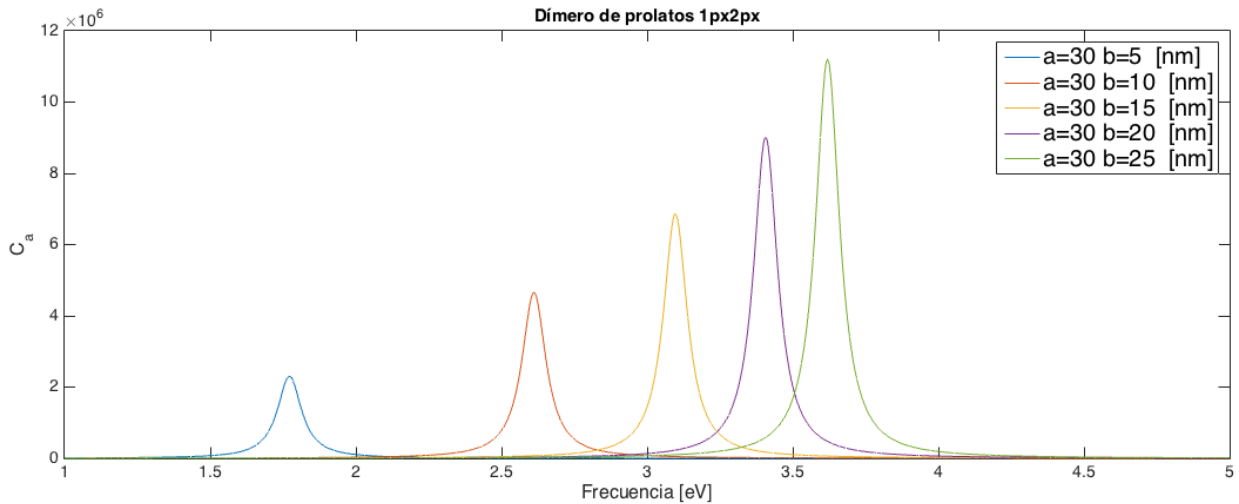


Figura 39: Resultados analíticos para la sección transversal de absorción para dímeros de prolatos con orientación $1px2px$ en diferentes tamaños.

la distancia entre partículas es parámetro significativo en la resonancia del sistema.

Para analizar el efecto del gap en el dímero de prolatos, se localizan las frecuencias de resonancia en los máximos locales en $\langle S_z \rangle$ para diferentes dimensiones en las partículas del dímero. Se grafican en la figuras 41, 42, 43, 44 y 45 las resonancias ω_p^{2pro} en función al gap en x .

En general, en los dímeros con gap en x , las frecuencias de resonancia del primero modo de oscilación están por debajo de las resonancias del prolato $1px$ y conforme aumenta el gap las frecuencias tienden a la resonancia del prolato aislado. Para el segundo modo de oscilación, las resonancias se mantienen constantes, prácticamente iguales a la

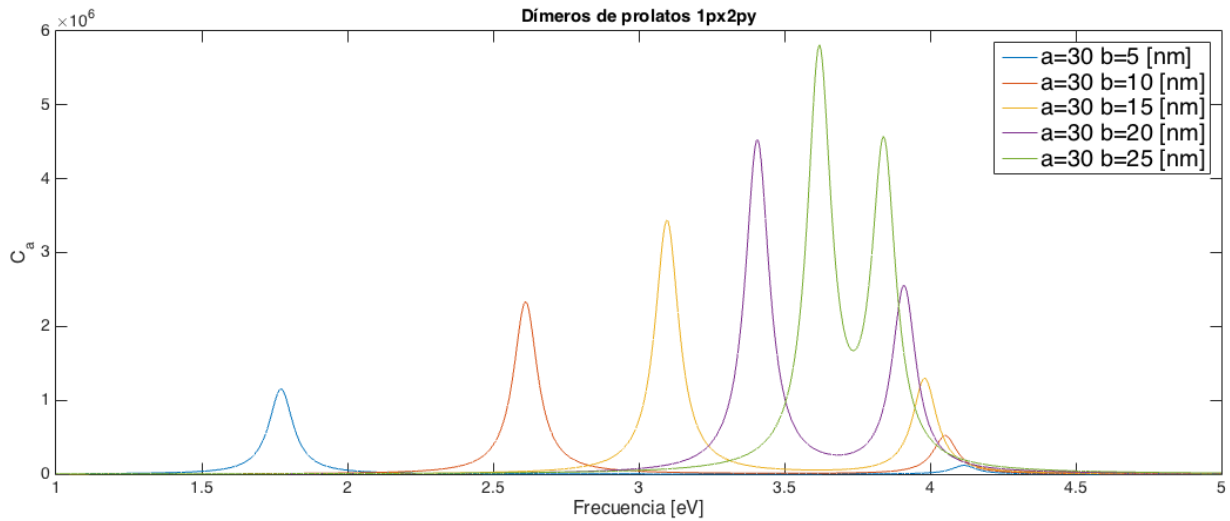


Figura 40: Resultados analíticos para la sección transversal de absorción para dímeros de prolatos con orientación $1px2py$ en diferentes tamaños.

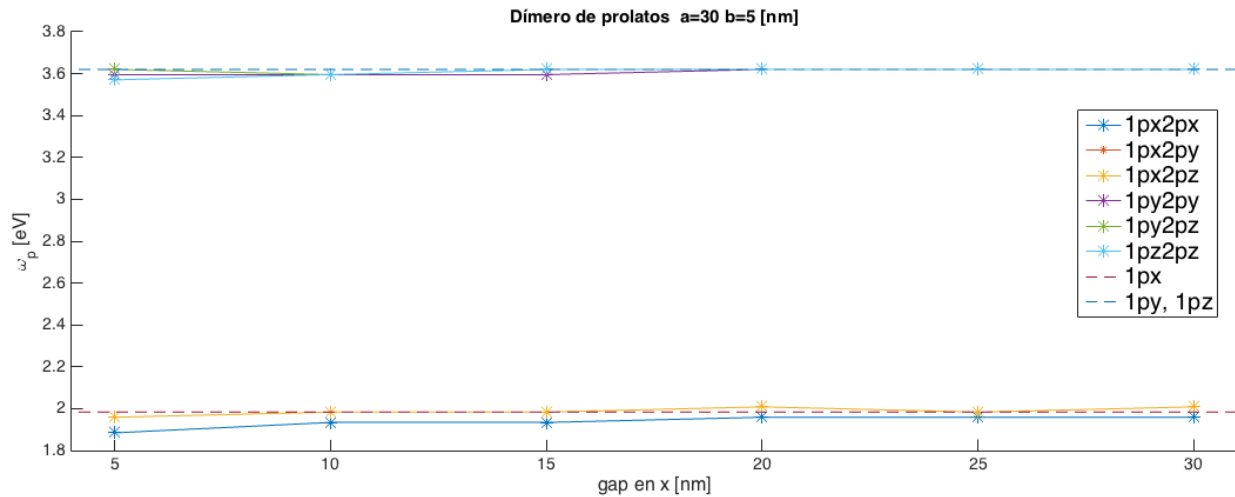


Figura 41: Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del gap para un dímero de prolatos de con $a=30$ nm y $b=5$ nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.

resonancia del prolato $1py$, sin embargo con forme aumenta el volúmen de las partículas, la resonancia está por debajo de la resonancia del prolato aislado, además es sensible a la variación del gap .

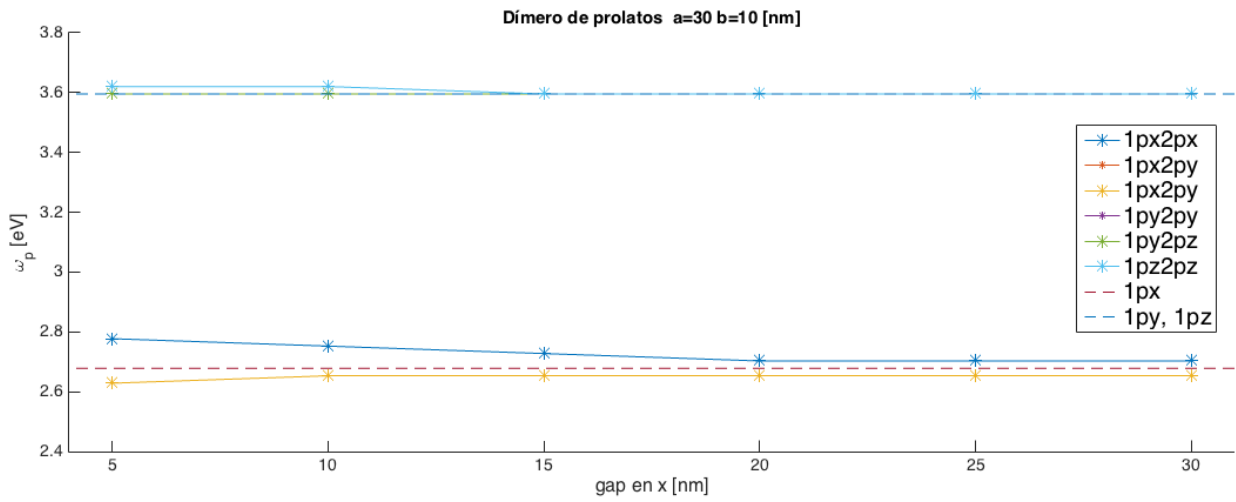


Figura 42: Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del *gap* para un dímero de prolatos de con a=30 nm y b=10 nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.

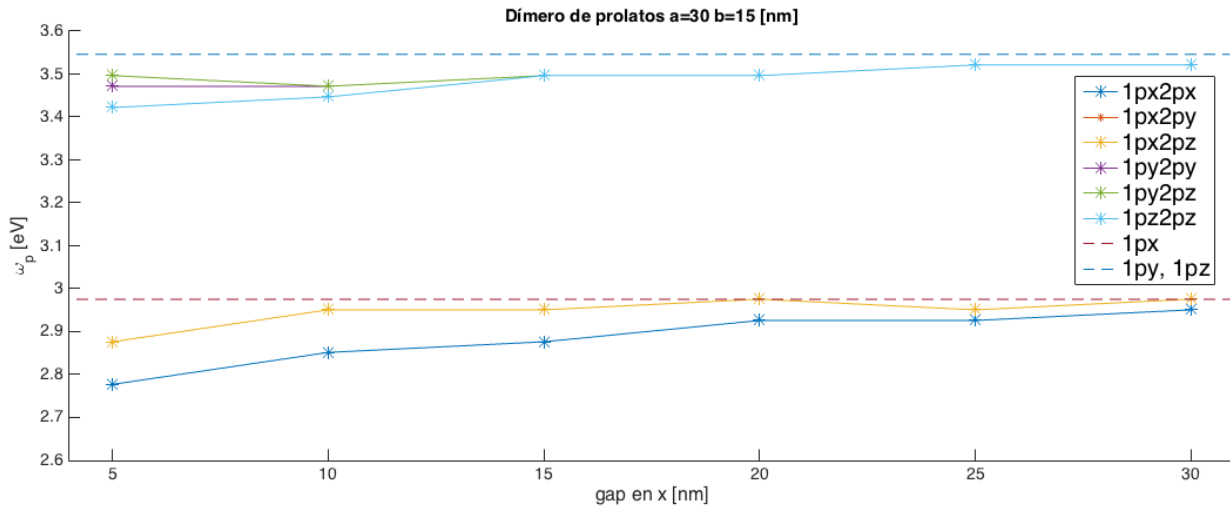


Figura 43: Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del *gap* para un dímero de prolatos de con a=30 nm y b=15 nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.

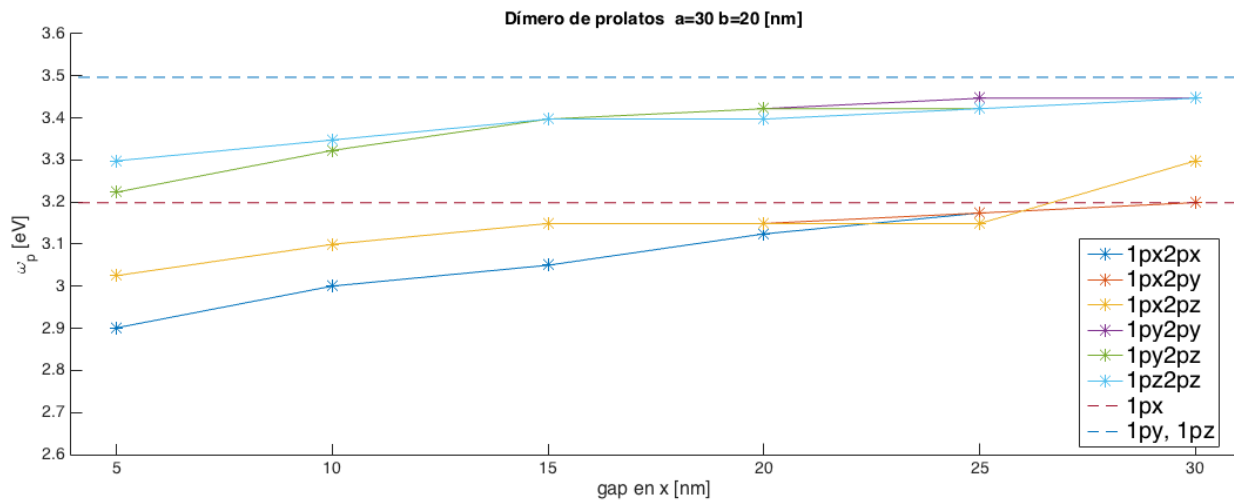


Figura 44: Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del *gap* para un dímero de prolatos de con $a=30$ nm y $b=20$ nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.

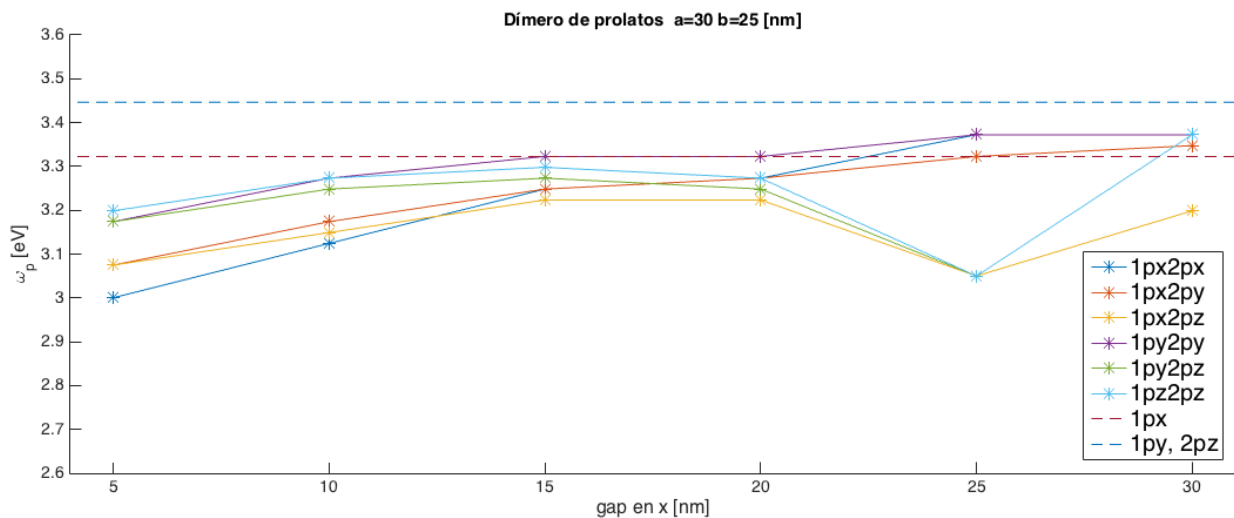


Figura 45: Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del *gap* para un dímero de prolatos de con $a=30$ nm y $b=25$ nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.

4.5.2. Eje de unión en perpendicular a la polarización

Los sistemas estudiados en esta sección se muestran a la parte b) de la figura 15. Las curvas del vector de Poynting promedio para un dímero de prolatos en orientaciones $1px2px$ y $1px2pz$ con gap en y , se muestran en las figuras 46 y 47. En la configuración $1px2px$ en figura 46 solo se tiene un modo de resonancia asociado al prolato alineado sobre x cerca de los 3 eV, en comparación al caso anterior, no es notable la sensibilidad al variar el gap y no aparece el segundo modo de resonancia en los 3.6 eV. Para la configuración $1px2pz$ en figura 47 se alcanzan a distinguir dos modos de resonancia apantallados y conforme aumenta el gap entre prolatos se separan los máximos en $\langle S_z \rangle$ para frecuencias de resonancia en los 3.2 y 3.4 eV asociados a los prolatos alineados en x y z respectivamente.

Para dímeros con eje de unión en y no se tiene expresión analítica para comprar los resultados numéricos. Solo se grafica a ω_p^{2pro} para dímeros de prolatos con diferentes dimensiones y es comparado con la resonancia en prolatos aislados. Igual que en sección anterior, se localizan las frecuencias de resonancia en los máximos locales en $\langle S_z \rangle$ para el primer modo de resonancia en dímeros con gap en y y se grafican en la figuras 48, 49, 50, 51 y 52.

Por lo general, en los dímeros con gap en y , las frecuencias de resonancia del primero modo de oscilación están por debajo de las resonancias del prolato $1px$ y conforme aumenta el gap las frecuencias tienden a la resonancia del prolato aislado. Para el segundo modo de oscilación, las resonancias se mantienen constantes, prácticamente iguales al prolato $1py$, sin embargo con forme aumenta el volúmen de las partículas, la resonancia esta por debajo de la resonancia del prolato aislado, además es sensible a la variación del gap .

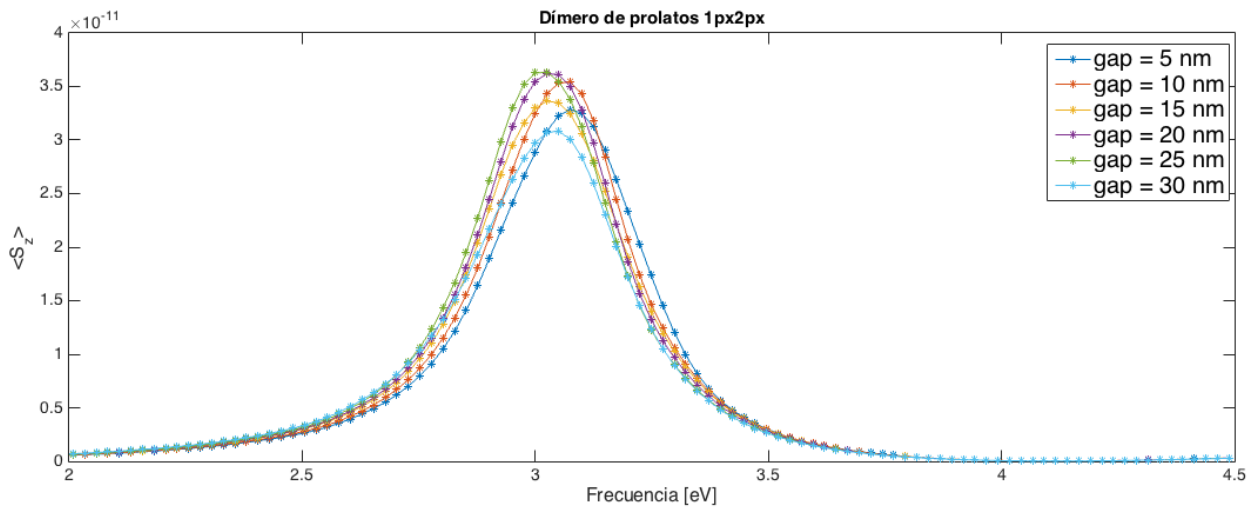


Figura 46: Curvas para el $\langle S_z \rangle$ con orientación $1px2px$ a diferentes gap en y para un dímero de prolatos con dimensiones $a=30$ nm y $b=15$ nm.

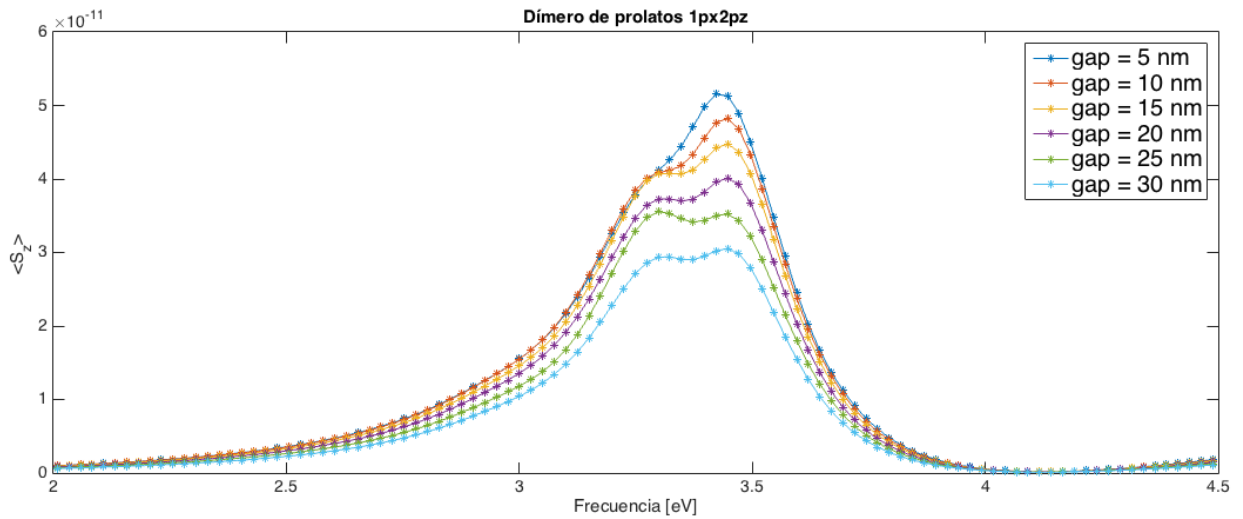


Figura 47: Curvas para el $\langle S_z \rangle$ con orientación $1px2pz$ a diferentes gap en y para un dímero de prolatos con dimensiones $a=30$ nm y $b=25$ nm.

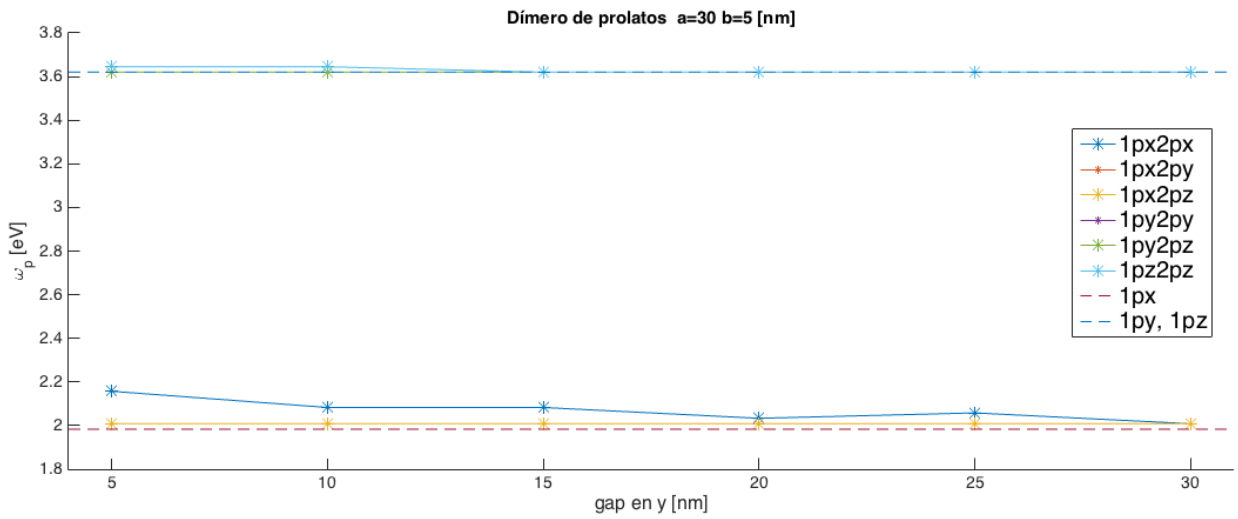


Figura 48: Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del *gap* para un dímero de prolatos de con a=30 nm y b=5 nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.

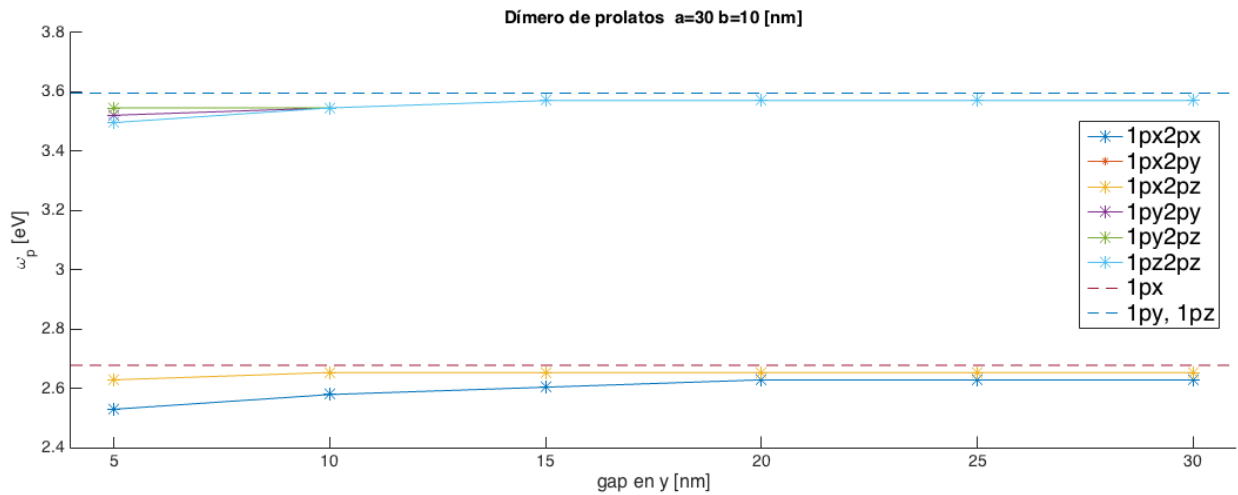


Figura 49: Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del *gap* para un dímero de prolatos de con a=30 nm y b=10 nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.

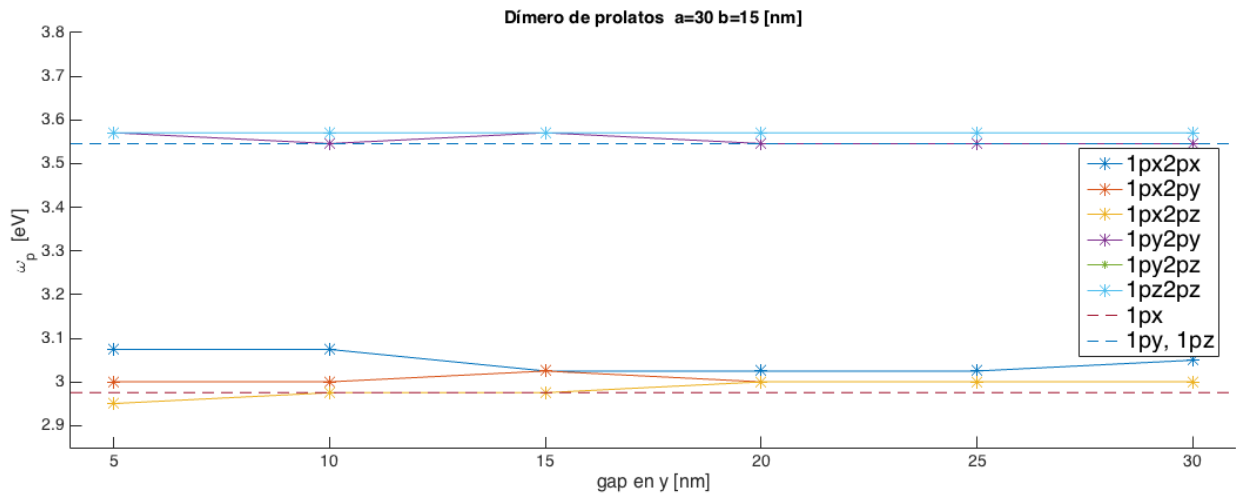


Figura 50: Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del *gap* para un dímero de prolatos de con a=30 nm y b=15 nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.

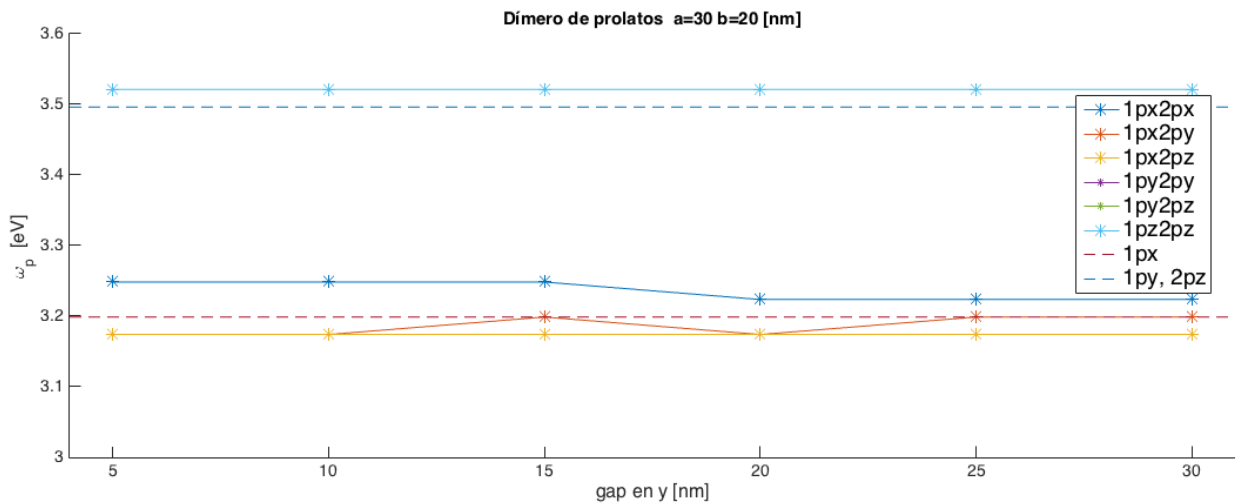


Figura 51: Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del *gap* para un dímero de prolatos de con a=30 nm y b=20 nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.

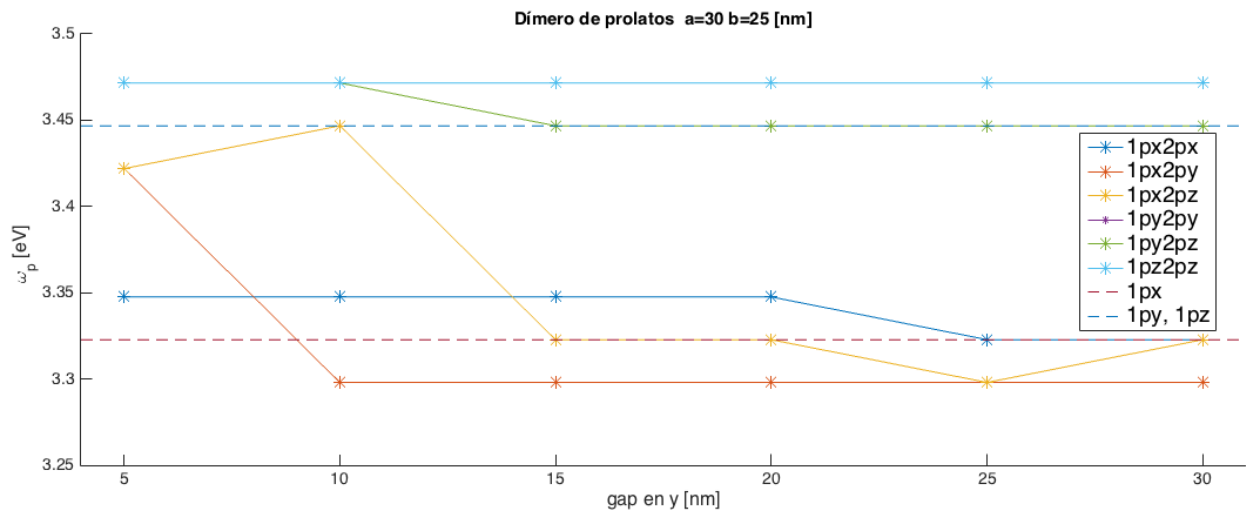


Figura 52: Frecuencia de resonancia (Modo 1) en función del *gap* para un dímero de prolatos de con a=30 nm y b=25 nm. En línea punteada se grafican las resonancias para prolatos aislados.

Capítulo 5. Conclusiones

Realizamos simulaciones mediante el método FDTD, estudiando la sección transversal de esparcimiento en campo lejano, la frecuencia de resonancia del plasmón (FRP) en monómeros y dímeros de nanopartículas de plata observamos que éstas propiedades dependen de las dimensiones de las partículas y la distancia entre ellas.

Comprobamos como está establecido en la literatura que en monómeros esféricos, la FRP depende de las dimensiones del radio, disminuye al aumentar el tamaño del radio de la esfera. Para radios entre 5 y 30 nm la FRP se localiza en la región UV del espectro electromagnético (3.4 a 3.5 eV aproximadamente).

Para prolatos aislados con eje mayor paralelo a la polarización de la luz incidente, la FRP aumenta de 2 a 3.3 eV (en zona del color rojo en espectro visible a región UV) al incrementar el parámetro R del prolato, caso contrario para un prolato perpendicular a la polarización, la FDR disminuye de 3.6 a 3.4 eV (region UV) al aumentar R . En general la FRP depende del parámetro geométrico L_i y la orientación espacial del eje mayor respecto la polarización de la luz, acorde con el análisis analítico en monómeros de prolatos.

En dímeros esféricos, para las configuraciones donde el eje de unión es paralelo a la polarización de la luz, la FRP es sensible al *gap* entre esferas y a las dimensiones de las esferas. Fijando un radio en el dímero, con *gap* pequeño la FDR es menor a la correspondiente para la esfera aislada y conforme el *gap* aumenta la FRP tiende a los valores para la esfera aislada. Por otro lado, al fijar un *gap* en el dímero, al incrementar el radio de las esferas la FRP disminuye y en casi todos los casos esta por debajo de los valores de la esfera aislada. En un dímero de esferas con radio de 30 nm, el rango de la FRP esta entre 3 a 3.3 eV (región UV). Para configuraciones con eje de unión perpendicular no se calculan cambios significativos en la FRP al variar el *gap* y el radio de las esferas, sin embargo la FRP siempre esta por arriba de los valores para una esfera aislada. En ambos sistemas, los resultados analíticos se ajustan a los resultados numéricos y describen de manera eficaz la resonancia en el dímero esférico.

Para dímeros de prolatos con eje de unión paralelo a la polarización de la luz, la FRP presenta dos modos de oscilación en diferentes configuraciones espaciales. El primer modo está asociado a las configuraciones $1px$ y depende de las dimensiones del prolato,

varia entre 2 y 3.2 eV (zona del color rojo en espectro visible a región UV) de menor a mayor volúmen. La variación de la FRP respecto el tamaño del *gap* es más significativa en dímeros de mayor volúmen, en general los resultados muestran que al aumentar el *gap*, el valor de la FRP tiende al valor del prolato aislado. El segundo modo, esta asociado a las orientaciones $1py$ y $1pz$, se mantiene casi constante al variar el *gap*, al aumentar el volúmen en los prolatos el *gap* es más significativo, igual que el caso anterior, la FRP se mantiene por debajo de los valores obtenidos para prolatos aislados $1py$ y $1pz$ y al aumentar el *gap* la FRP tiende a los valores de los prolatos aislados (de 3 a 3.3 eV, en región UV del espectro).

En dímeros de prolatos con eje de unión perpendicular a la polarización de la luz, la FRP presenta también dos modos de oscilación en diferentes orientaciones espaciales. El primer modo está asociado a las configuraciones $1px$ y depende de las dimensiones del prolato, varía entre 2 y 3.3 eV (zona del color rojo en espectro visible a región UV) de menor a mayor volúmen. La variación de la FRP respecto el tamaño del *gap* no es significativa en este caso, el valor de la FRP siempre esta cercano al valor para el prolato aislado. El segundo modo está asociado a las orientaciones $1py$ y $1pz$, la FRP se mantiene casi constante al variar el *gap* y al aumentar el volúmen en los prolatos, se mantiene muy cerca de los valores obtenidos para prolatos aislados.

En general concluimos que el método FDTD es robusto para el cálculo de las soluciones de las ecuaciones de Maxwell y describe la respuesta óptica en nanopartículas esferoidales. Además, las antenas plasmónicas o arreglos de nanopartículas constituyen un sistema versátil para el ajuste de la FRP, mediante la manipulación de parámetros, requerida en distintas aplicaciones.

Lista de referencias bibliográficas

- Alsawafta, M., Mamoun, W., y Vo-Van, T. (2012). Plasmonic modes and optical properties of gold and silver ellipsoidal nanoparticles by the discrete dipole approximation. *Journal of Nanomaterials*, **2012**: 33.
- Ashcroft, N. W. y Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. Harcourt Collage Publishers.
- Barreda G, A. (2013). Electromagnetic behavior of nanoparticle dimers. *Tesis de licenciatura en Física. Universidad de Catambria*, pp. 28–46.
- Berenger, J. P. (1996). A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves. *Journal of computational physics*, **114**(2): 185–200.
- Bohren, C. F. y Huffman, D. R. (1983). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley and Sons.
- Calander, N. y Willander, M. (2002). Theory of surface-plasmon resonance optical-field enhancement at prolate spheroids. *Journal of Applied Physics*, **92**(9): 4878–4884.
- Encina, E. y Coronado, E. (2010). Plasmon coupling in silver nanosphere pairs. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**(9): 3918–3923.
- Flammer, C. (1957). Spheroidal wave functions. *Stanford University Press*.
- Girard, C. (2005). Near fields in nanostructures. *Reports on progress in physics*, **68**(8): 1883–1933.
- Grand, J., Pierre-Michel, A., Grimault, A.-S., Lamy de la Chapelle, A. V., Bijeon, J.-L., Kostcheev, S., y Pascal, R. (2006). Optical extinction spectroscopy of oblate, prolate and ellipsoid shaped gold nanoparticles: Experiments and theory. *Plasmonics*, **1**(2-4): 135–140.
- Guzatov, D. V. y Klimov, V. V. (2011). Optical properties of a plasmonic nano-antenna: an analytical approach. *New Journal of Physics*, **13**(5): 053034.
- Hao, E. y Schartz, G. C. (2004). Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. *Journal of Chemical Physics*, **120**(1): 357–366.
- Hohenester, U. y Kreen, J. (2005). Surface plasmon resonances of single and coupled metallic nanoparticles: A boundary integral method approach. *Physical Review B*, **72**(19): 195429.
- Jackson, J. D. (1975). *Classical electrodynamics*. John Wiley and Sons.
- Johnson, P. B. y Christy, R. W. (1972). Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, **6**(12): 4370.
- Khlebtsov, N. G. (2010). Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **111**(1): 1–35.
- Kreibig, U. y Michael, V. (1995). *Optical Properties of Metal Clusters*, Vol. 25. Springer Science and Business Media.

- Maier, S. A. (2007). *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer Science and Business Media.
- Mie, G. (1908). Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metall-lösungen. *Ann. Phys*, **330**(3): 377–445.
- Noguez, C. (2007). Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**(10): 3806–3819.
- Novotny, L. y van Hulst, N. (2011). Antennas for light. *Nature photonics*, **5**(2): 83–90.
- Ping, C. y Mills, D. L. (2008). Electromagnetic response of nanosphere pairs: Collective plasmon resonances, enhanced fiels, and laser-induced forces. *Physical Review B*, **77**(4): 045416.
- Prondan, E., Radloff, C., Halas, N. J., y Nordlander, P. (2003). A hibridization model for the plasmon response of complex nanostructures. *Science*, **302**(5644): 419–422.
- Sönnichsen, C. (2001). Plasmons in metal nanostructures. *Tesis doctoral del Departamento de Física en Ludwig-Maximilians, Universidad de Munich*.
- Stebbing, S. L., Submann, F., Yang, Y. Y., Scrinzi, A., Durach, M., Rusina, A., Stockman, M. I., y Kling, M. F. (2011). Generation of isolated attosecond extreme ultraviolet pulses employing nanoplasmonic field enhancement: optimization of coupled ellipsoids. *New Journal of Physics*, **13**(7): 073010.
- Stockman, M. I. (2011). Nanoplasmonics: The physics behind the applications. *Physics Today*, **64**(2): 39–44.
- Stone, J. M. (1963). *Radiation and optics: An introduction to the Classical Theory*, Vol. 1. McGraw-Hill Book Company.
- Sukharev, M. (2012a). *Finite-Difference Time-Domain Technique*. En: *Encyclopedia of Nanotechnology, section on Nano-optical Devices*. Springer. pp. 852–860.
- Sukharev, M. (2012b). *Plasmonics - Computational approach*. En: *Lakshminarayanan, V. (Ed.) Mathematical Optics: Classical, Quantum, and Imaging Methods*. CRC Press.
- Sullivan, D. M. (2000). *Electromagnetic Simulation Using the FDTD Method*. IEEE Press Marketing.
- Taflove, A. (1995). *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method*. Artech house publishers.
- Taubert, E. (2012). For near-fiel to far-field: plasmon coupling in three-dimensional nanoestructuras. *Tesis Doctoral del Instituto de Física de la Universidad de Stuttgart*.
- Wang, D. (2013). Directional optical antennas, wafer-scale metasurfaces, and single molecule surface-enhanced raman scattering. *Tesis Doctoral en Ciencias de Ingeniería. Universidad de Harvard*, pp. 3–31.
- Willingham, B., Brandl, D. W., y Nordlander, P. (2008). Plasmon hybridization in nanorod dimers. *Applied Physics B*, **93**(1): 209–216.

- Yee, K. (1966). Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, **14**(3): 302–307.
- Zia, R., Schuller, J. A., Chandran, A., y Brongersma, M. L. (2006). Plasmonics: the next chip-scale technology. *Materials Today*, **9**(7): 20–27.