



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

RESPUESTA ÓPTICA DE NANOCUBOS CÓNCAVOS DE PLATA

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS FÍSICAS

PRESENTA

ABRIL ANDREA JIMÉNEZ ROMERO

TUTOR PRINCIPAL

DRA. CATALINA LÓPEZ BASTIDAS

CNYN-UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. MANUEL HERRERA ZALDÍVAR DR. ERNESTO COTA ARAIZA

CNYN-UNAM

CNYN-UNAM

ENSENADA B.C. SEPTIEMBRE DE 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Resumen

En el trabajo presentado en esta tesis estudiamos de forma teórica la respuesta óptica de nanoestructuras de plata, específicamente nanocubos, con el objetivo de caracterizar sus resonancias plasmónicas a partir de su deformación y rotación respecto a la polarización de la luz. El estudio de las concavidades en nanocubos resulta de especial interés. La generación de bordes agudos favorece a la intensidad y localización del confinamiento de los campos en nanopartículas, una característica deseada para sus aplicaciones.

Iniciamos con un nanocubo de caras planas que devastamos con una selección de funciones para obtener diferentes concavidades, de aquí dividimos el estudio de las nanoestructuras en cinco casos. Para cada caso encontramos el valor de las resonancias y un mapa de color que muestra el módulo del campo eléctrico en la superficie, lo que nos permitió observar los puntos donde el campo es más intenso.

El problema se abordó mediante un método numérico denominado Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo (FDTD, por sus siglas en inglés) con el uso del *cluster* de supercómputo Miztli, ubicado en la Dirección General de Cómputo y Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) de la UNAM. Para la realización de las nanoestructuras se crearon bloques de código que añadimos a un programa más extenso, esto nos permitió deformar la figura y rotarla dentro del dominio computacional. Con esta herramienta obtuvimos el valor de las resonancias plasmónicas de cada uno de los casos estudiados.

Encontramos que las resonancias plasmónicas muestran corrimientos hacia menores energías con la generación de concavidades y la disminución del volumen, así como la aparición de lo que podrían asociarse a resonancias multipolares en nanocubos con bordes más pronunciados.

Finalmente pudimos reconocer las zonas de confinamiento del campo más intenso y encontrar que las figuras de menor volumen y con bordes más finos presentan mayor intensidad y confinamiento del campo en sus vértices. Los nanocubos cóncavos

pueden estudiarse experimentalmente y ser implementados para distintos propósitos. Nuestros resultados nos muestran la aplicabilidad inmediata de las partículas plasmónicas en las diferentes áreas a las que se perfilan, como mejoras en espectroscopía, dispositivos fotovoltaicos y aplicaciones biomédicas.

Palabras clave: *resonancias plasmónicas, nanoestructuras de plata, FDTD, confinamiento del campo.*

Abstract

In this work, we theoretically study the optical response of silver nanostructures, specifically nanocubes, with the aim of characterizing their plasmon resonances from their deformation and rotation with respect to light polarization. The study of concavities in nanocubes is of special interest. The generation of sharp edges favors localization and field's intensity in nanoparticles, a desired characteristic for their applications.

We start with a flat-faced nanocube that we intersect with a selection of functions to obtain different concavities, hence we divide the study of nanostructures into five cases. For each case we found the value of the resonances and a color map that shows the modulus of the electric field on the surface, which allowed us to observe the most intense field areas.

The problem was approached using finite-difference time-domain (FDTD) method. We used the UNAM Miztli supercomputer cluster, located in the General Direction of Computing and Information Technologies and Communication (DGTIC). For construction of nanostructures, we created blocks of code that we added to a more extensive program. This permits us to deform the figure and rotate it within the computational domain. With this instrument we obtained the value of the plasmon resonances for each case.

We found that plasmon resonances show shifts to lower energies with generation of concavities and volume decrease, as well as the appearance of what could be associated with multipolar resonances in nanocubes with more pronounced edges.

Finally, we were able to recognize the confinement areas of the most intense field and find that the figures of smaller volume and with thinner edges present greater intensity and confinement of the field at their vertices.

Concave nanocubes can be studied experimentally and implemented for several purposes. Our results show the immediate applicability of plasmonic particles in different areas to which they are outlined.

Dedico esta tesis a mi hermano Alí.

Agradecimientos

Quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por otorgarme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría en el Posgrado en Ciencias Físicas (PCF).

A la dirección, personal académico, técnico y administrativo del CNyN y a la coordinación del PCF por su atención y disposición.

A mi tutora principal y directora de tesis la Dra. Catalina López Bastidas, por todo lo que he aprendido, por su tiempo y confianza.

A todos mis profesores, a la Dra. Karina Garay Palmett, Dr. Francisco Domínguez Serna, Dr. Jesús Alberto Maytorena Córdova, y especialmente al Dr. Ernesto Cota y Dr. Manuel Herrera, miembros del comité tutor, agradezco toda su consideración y enseñanzas.

A la Dirección General de Cómputo y Tecnologías de la Información (DGTIC-UNAM), al Laboratorio Nacional de Cómputo de Alto Desempeño (LANCAD-UNAM) y al departamento de supercómputo, por su impecable servicio.

A la licenciatura en Nanotecnología del CNyN, por integrarme laboralmente como ayudante de profesor.

A mi familia, mis padres, mi hermano y mis tías Ana, Miriam y Magda, a quienes atribuyo mi entereza.

A Wallace, por haberme impulsado a estudiar este posgrado y darme sin reservas su cariño, ayuda y compañía.

A mis compañeros del PCF que ahora son mis queridos amigos.

Finalmente mi gratitud y reconocimiento al CONACyT por financiar mis estudios de posgrado.

CONTENIDO

1. Introducción	1
2. Propiedades ópticas de los metales	6
2.1. Interacción de los metales con los campos electromagnéticos	7
2.2. Función dieléctrica del gas de electrones	12
2.2.1. Transiciones interbanda	15
3. Teoría de Fuchs para la susceptibilidad compleja de una partícula pequeña	18
3.1. Susceptibilidad de una partícula pequeña	19
3.1.1. Una partícula en un material huésped	24
3.1.2. Susceptibilidad de un cubo pequeño	25
4. Método de diferencias finitas en el dominio del tiempo	28
4.1. Diferencias finitas centrales	29
4.2. La celda de Yee	30
4.3. Cálculo del vector de Poynting en el FDTD	35
4.4. Observaciones sobre el método	40
5. Construcción y posición de las nanoestructuras	42
5.1. La estructura en el dominio computacional	43
5.1.1. PML	43
5.1.2. Esquema del dominio computacional	45

5.2. Construcción de las nanoestructuras	47
5.3. Orientación de la estructura respecto a la polarización de la luz	51
6. Resultados	53
6.1. Vector de Poynting	54
6.1.1. Caso 1	55
6.1.2. Caso 2	56
6.1.3. Caso 3	58
6.1.4. Caso 4	60
6.1.5. Caso 5	61
6.1.6. Desplazamiento del vector de Poynting según la concavidad de los nanocubos	64
6.2. Distribución del campo sobre las estructuras	65
6.2.1. Caso 1	67
6.2.2. Caso 2	68
6.2.3. Caso 3	69
6.2.4. Caso 4	70
6.2.5. Caso 5	71
6.3. Conclusiones	72
6.3.1. Conclusiones generales	74
A. Relaciones constitutivas no locales	76
B. Una partícula en un material huésped	78
Referencias	84

FIGURAS

1.1. Generación de un plasmón localizado en una partícula esférica.	3
2.1. Parte real e imaginaria de $\epsilon(\omega)$ para la plata. La línea sólida representa el modelo de Drude y la línea punteada el resultado experimental. [Jhonson y Christy,1972] [1]	15
2.2. Niveles del electrón de un átomo, clúster, nanopartícula y metal en bulto. [2]	16
2.3. Esquema de las transiciones interbanda en la plata [3]	17
3.1. Modos normales de resonancia del cubo de Fuchs.	26
4.1. Distribución de las componentes de los campos en las celdas de Yee [4].	31
4.2. Posición de las componentes del campo sobre la celda de Yee unitaria [4].	31
4.3. Componentes del campo intercaladas en el tiempo en la red unidimensional del FDTD [4].	33
4.4. Flujo de energía de un campo incidente a través de una superficie Ω [23].	37
4.5. Líneas de campo del vector de Poynting (excluido el campo dispersado) alrededor de una partícula pequeña de aluminio, excitada por luz con energía de 8.8eV. Las líneas punteadas indican el tamaño efectivo de la esfera para la absorción de la luz incidente. [Craig F. Bohren, 1983]	39

4.6. Líneas de campo del vector de Poynting (excluido el campo dispersado) alrededor de una partícula pequeña de aluminio, excitada por luz con energía de 5eV. [Craig F. Bohren, 1983]	40
5.1. Esquema del dominio computacional	46
5.2. Funciones que restringen el volumen de las nanoestructuras.	47
5.3. Corte transversal de la construcción de las nanoestructuras.	47
5.4. Caso 1	49
5.5. Caso 2	50
5.6. Caso 3	50
5.7. Caso 4	51
5.8. Caso 5	51
5.9. Orientación del nanocubo sólido respecto a la polarización de la luz. La polarización del haz incidente siempre es en X . A : Cubo inicial con los ejes perpendiculares a sus caras. B Cubo inicial rotado $\pi/4$ respecto al eje Z . C Cubo inicial rotado $\pi/4$ respecto al eje X	52
6.1. Máximos del promedio del vector de Poynting en función de la energía [eV] para el Caso 1 con orientaciones A , B y C	55
6.2. Caso 2. Orientaciones A , B y C	56
6.3. Máximos del promedio del vector de Poynting en función de la energía [eV] para el Caso 2 con orientaciones A , B y C	57
6.4. Caso 3. Orientaciones A , B y C	58
6.5. Máximos del promedio del vector de Poynting en función de la energía [eV] para el Caso 3 con orientaciones A , B y C	59
6.6. Caso 4. Orientaciones A , B y C	60
6.7. Máximos del promedio del vector de Poynting en función de la energía [eV] para el Caso 4 con orientaciones A , B y C	61
6.8. Caso 5. Orientaciones A , B y C	62

6.9. Máximos del promedio del vector de Poynting en función de la energía [eV] para el Caso 5 con orientaciones A , B y C	63
6.10. Máximos del promedio del vector de Poynting en función de la energía[eV] para los cinco casos en la orientación A	64
6.11. Distribución del módulo del campo para el Caso 1.	67
6.12. Distribución del módulo del campo para el Caso 2.	68
6.13. Distribución del módulo del campo para el Caso 3.	69
6.14. Distribución del módulo del campo para el Caso 4.	70
6.15. Distribución del módulo del campo para el Caso 5.	71

TABLAS

6.1. Resonancias plasmónicas en el Caso 1	55
6.2. Resonancias plasmónicas en el Caso 2	56
6.3. Resonancias plasmónicas en el Caso 3	58
6.4. Resonancias plasmónicas en el Caso 4	61
6.5. Resonancias plasmónicas en el Caso 5	62
6.6. Periodos de oscilación	71

CAPÍTULO 1

Introducción

La plasmónica surge a inicios del siglo XX con el estudio de las propiedades ópticas de los metales, la expresión hace alusión al plasma que viene del griego y significa modelar, formar o crear. El término plasma empezó a utilizarse en la Física en los años veinte, propuesto por Irving Langmuir [5]. Medio siglo atrás el plasma ya tenía un significado en el área de la fisiología, se usaba para denotar el líquido que permanecía después de remover los sólidos en la sangre. El plasma consta de una cantidad aproximadamente igual de iones cargados positivamente y electrones cargados negativamente, donde los electrones se han desprendido de sus respectivos átomos y moléculas otorgando al plasma la habilidad de actuar conjuntamente. Un plasma se parece a un gas, tienen en común que sus partículas no están en contacto constantemente una con la otra, pero se comporta diferente. El plasma posee lo que se conoce como comportamiento colectivo, es decir, el plasma puede fluir como un líquido o puede tener secciones de partículas agrupadas [6].

Una situación parecida tenemos en el modelo del gas de electrones libres, donde un sólido, un metal, puede describirse como un gas de electrones de conducción que se mueven en un fondo de iones positivos e inmóviles [1]. Cuando el gas de electrones es perturbado y retirado del equilibrio por un campo eléctrico, la distribución de carga no uniforme generará un campo eléctrico que intentará restaurar la neutralidad de

la carga. Los electrones, que han adquirido momento del campo sobrepasarán la posición del equilibrio y surgirá una oscilación. Esta oscilación colectiva del gas de electrones se conoce como oscilación del plasma o *plasmón* [7]. El modelo fue realizado en 1900 por P. K. L. Drude.

El plasmón nace como resultado del desplazamiento de la densidad de electrones de conducción en el metal, producido por la interacción con un campo eléctrico. Los plasmones existen en todas las escalas y pueden vivir en diferentes sistemas no necesariamente confinados, por ejemplo el plasmón de bulto en un metal infinito, un plasmón de superficie en una película delgada, un plasmón guiado en un cable o un plasmón que viva en el pequeño volumen de una nanopartícula [8], éstos últimos son los plasmones de superficie localizados y serán los que trataremos en éste trabajo.

Las resonancias que corresponden a los plasmones de superficie localizados surgen de la interacción de los electrones en la superficie de partículas de metales nobles con la luz incidente. Una frecuencia de resonancia aparece cuando la frecuencia de oscilación de los electrones se acopla con la frecuencia de la luz. A diferencia de otros sistemas, para una nanopartícula metálica las oscilaciones de carga y la distribución del campo en la superficie se encuentran en las tres direcciones. En vez de que las ondas de carga que oscila sean descritas por un vector de onda \vec{K} , los plasmones en las nanopartículas forman ondas estacionarias que están definidas por su geometría [8]. En la figura 1.1 se muestra un esquema de la formación de un plasmón localizado en una partícula esférica.

En las nanopartículas, la esfera es la geometría más discutida. El estudio de las resonancias plasmónicas en partículas con geometría esférica se simplifica dada su simetría, del tratamiento teórico a través de la solución de la ecuación de Laplace para el potencial, se encuentra que su modo de resonancia más bajo corresponde al dipolo. Los modos multipolares pueden considerarse cuando la partícula es lo

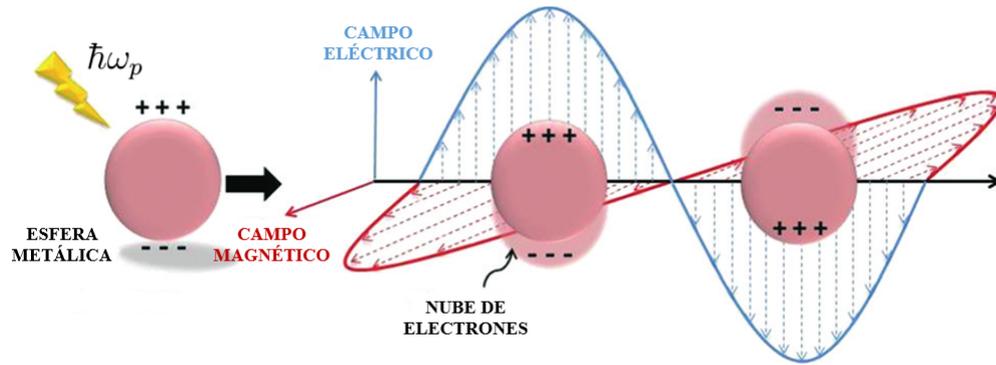


Figura 1.1. Generación de un plasmón localizado en una partícula esférica.

suficientemente grande, donde el volumen es mucho mayor que la superficie y el tamaño mucho mayor que la longitud de onda del plasmón. Por el contrario, cuando la partícula es pequeña y no cumple con lo anterior puede ser aproximada como un dipolo. Esta aproximación funciona para describir el campo lejano. En la determinación del campo local no sólo se considera el tamaño de la partícula, la geometría se vuelve un componente crítico. Otro elemento importante es la acción del vector de polarización del campo incidente. Ésta puede ignorarse en la esfera, debido a su simetría.

Cuando se tratan geometrías no tan simétricas como la esfera, las resonancias plasmónicas dependen significativamente de otros factores, éstos son relevantes en figuras como el cubo. En esta tesis se eligen dos principales: la geometría de las partículas y la orientación de ellas respecto a la polarización de la luz. Las partículas que estudiamos en este trabajo parten de la variación en las concavidades de un cubo sólido de Ag, estudiado previamente en el trabajo de tesis “ Respuesta óptica de nanocubos de Ag: Plasmones de Superficie Localizados” [9]. Este cubo se devastó con una selección de funciones, dando como resultado estructuras similares a aquellas fabricadas en laboratorios por métodos coloidales [10]. Su construcción se trata con detalle en el capítulo 5. Las resonancias plasmónicas fueron generadas por un pulso ultracorto centrado en una longitud de onda en el ultravioleta (UV), el cual posee la energía necesaria para excitar el plasmón en Ag (3.1 - 124 eV). Las resonancias

se calcularon para tres orientaciones diferentes.

El tema de las resonancias plasmónicas corresponde a un problema de respuesta lineal y homogéneo. La respuesta del medio es proporcional al campo externo a primer orden y la oscilación de la densidad de carga tiene la misma frecuencia del campo que la perturba. Uno desearía en principio encontrar explícitamente una función sencilla que describa el comportamiento de nuestras partículas metálicas bajo la influencia de los campos electromagnéticos. Existen modelos analíticos para describir la respuesta del material en términos de una función dieléctrica, susceptibilidad o dispersión del campo que funcionan muy bien en ciertas geometrías, como la teoría de Mie para la dispersión del campo por partículas esféricas y otros desarrollos para partículas de distintas formas. En el capítulo 3 realizamos una revisión de un método para identificar resonancias en sistemas relativamente simples, se ejemplifica para un cubo de NaCl [11]. Veremos que el método se vuelve ineficiente en sistemas como el nuestro, donde las estructuras tienen formas complicadas y estamos en presencia importante de bordes. Sin embargo resulta de utilidad describirlo pues nos ayuda a identificar el tipo de respuesta para sistemas más allá de las esferas.

Las limitaciones en los modelos analíticos nos sugieren el uso de los métodos numéricos para estudiar estructuras más complejas como el cubo devastado. Los métodos numéricos más usados son las Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo (FDTD), el Método de Múltiples Multipolos (MMP) y la Aproximación por Dipolos Puntuales (DDA), por mencionar algunos. Nosotros elegimos el método FDTD, es un modelo sencillo e intuitivo que resuelve las ecuaciones de Maxwell directamente en el dominio del tiempo y del espacio. El FDTD nos arroja los valores de los campos eléctrico y magnético con los que podemos calcular el promedio del Vector de Poynting. El valor máximo del promedio del vector de Poynting puede asociarse a una resonancia plasmónica, considerando que éste corresponde a una frecuencia donde los campos se ven favorecidos. Una descripción del método, el lenguaje y el

código que utilizamos para estos cálculos se incluye en los capítulos 4 y 5.

Además de modelos analíticos y simulaciones computacionales, los nanocubos cóncavos de Ag pueden fabricarse en el laboratorio por métodos coloidales, lo que hace posible estudiar las resonancias plasmónicas experimentalmente [12] , [10]. Se hallan múltiples investigaciones para diferentes geometrías que comprueban la sensibilidad de las resonancias a las variaciones de forma y su capacidad de confinar el campo a regiones muy localizadas [7].

Los puntos de confinamiento del campo se conocen como “hot spots”, suelen tener un tamaño pequeño comparado con el volumen de la estructura. La intensidad de los campos en los *hot spots* puede ser decenas de veces mayor que el campo incidente, se originan por el acrecentamiento del campo local en la partícula [13]. Este fenómeno es explicado a partir del factor de eficiencia de absorción de la partícula, descrita por la parte imaginaria de la función dieléctrica, que permite cuantificar la luz incidente que ha absorbido la partícula. En la frecuencia correspondiente al plasmón, este coeficiente generalmente normalizado, se vuelve mayor que uno, esto pasa cuando la sección transversal de absorción es mayor que la sección geométrica [7]. Sobre este tema abundaremos en el capítulo 4.

La concentración del campo en partículas pequeñas de metales nobles es una característica de mucha importancia, distingue a los plasmones de cualquier proceso de absorción en otros materiales. Tales propiedades perfilan a las nanopartículas como sensores, herramientas para la mejora de celdas solares y equipos optoelectrónicos, entre otros. El estudio de las resonancias plasmónicas en nanopartículas es un tema con aplicaciones muy factibles a un futuro inmediato. Esto constituye la principal motivación de éste trabajo.

CAPÍTULO 2

Propiedades ópticas de los metales

En las primeras décadas del siglo XX se publicaron trabajos teóricos y observaciones experimentales que dieron origen a los primeros estudios modernos de los metales. Entre ellos destacaron las investigaciones de A. Sommerfeld y J. A. W. [14], Zenneck [15], R. W. Wood [16], P. K. L. Drude [17] y A. F. W. L. Mie [18]. Sus trabajos abarcaron observaciones sobre plasmones de superficie, modelos para la descripción de un metal, dispersión del campo en esferas, entre otros estudios sobre las propiedades ópticas de los metales. A pesar del importante significado de estudiar un aspecto de los materiales tales como el oro y la plata en su interacción con la luz, esta área no se consolidó sino hasta hace unas décadas con el desarrollo de la nanotecnología y el amplio avance en el procesamiento computacional, aunado a esto, dichos estudios dieron lugar a las bases teóricas de lo que se conoce en la modernidad como plasmónica. En este capítulo se da una revisión de la interacción de los metales con los campos electromagnéticos. Los campos son descritos con las ecuaciones de Maxwell macroscópicas. Se presenta en particular el modelo de Drude, por su simplicidad para explicar el fenómeno de la oscilación resonante de carga, o plasmón. Aunque es un modelo simple para el tratamiento de un metal, a ciertas frecuencias describe adecuadamente metales como la plata, que corresponde al material de interés en este trabajo.

2.1. Interacción de los metales con los campos electromagnéticos

Al perturbar un metal con radiación en el infrarrojo, que corresponde a frecuencias relativamente bajas, la respuesta de los electrones libres en el metal es tal que las cargas logran ser distribuidas de una forma que prácticamente blindan al campo electromagnético, aún cuando depende del tiempo. La dependencia es tan lenta que los electrones logran responder con bastante eficiencia a los cambios en el campo. El campo no logra propagarse dentro del metal a estas frecuencias bajas. Al acercarse al rango de frecuencias en el visible, la respuesta de las cargas libres es menos eficiente debido a la velocidad finita de movimiento de los electrones. Las frecuencias en este rango del espectro pueden resultar demasiado grandes y los electrones no logran seguir totalmente al campo. El campo logra propagarse dentro del metal para algunos casos. Al acercarse al ultravioleta la situación cambia, la frecuencia del campo es demasiado alta para ser seguida por los electrones, por lo que la respuesta del metal es más parecida a la de un dieléctrico. Las ondas electromagnéticas a estas frecuencias pueden propagarse con cierta disipación en el material.

Se puede describir de manera independiente la respuesta del material a cada una de las componentes de Fourier del campo. Tanto la dependencia temporal como la espacial del campo pueden descomponerse en términos de componentes de Fourier. Cada componente de Fourier se estudia por separado ya que las ecuaciones son lineales. Las funciones respuesta del material, en particular la función dieléctrica, depende entonces de la frecuencia y vector de onda. La función dieléctrica es en general una función compleja [1].

El punto de partida para analizar la interacción de la materia con los campos electromagnéticos son las ecuaciones de Maxwell en un medio macroscópico

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = 4\pi\rho_{ext}(\vec{r}, t) \quad (2.1)$$

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

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{4\pi}{c}\vec{J}_{ext}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.4)$$

Las ecuaciones de Maxwell en medios materiales representan la conexión de los cuatro campos macroscópicos: \vec{E} y \vec{B} que corresponden a los promedios de \vec{E} y \vec{B} de las ecuaciones de Maxwell en el vacío, el desplazamiento eléctrico \vec{D} y el campo magnético \vec{H} .

Las densidades de carga y corriente externas ρ_{ext} y \vec{J}_{ext} controlan al sistema, se relacionan con los campos en las ecuaciones 2.1 y 2.3. Estas a su vez se conectan con las densidades de carga y corriente internas ρ y \vec{J} a través de las densidades totales

$$\rho_{tot} = \rho_{ext} + \rho \quad (2.5)$$

$$\vec{J}_{tot} = \vec{J}_{ext} + \vec{J} \quad (2.6)$$

las densidades internas responden al estímulo exterior [1].

Adicionalmente los cuatro campos macroscópicos se conectan a través de las siguientes relaciones conocidas como relaciones constitutivas, que en general no son simples. En términos de sus componentes α tienen la forma [19]

$$D_\alpha = E_\alpha + 4\pi(P_\alpha - \sum_\beta \frac{\partial Q'_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} + \dots) \quad (2.7)$$

$$H_\alpha = B_\alpha - 4\pi(M_\alpha + \dots) \quad (2.8)$$

donde \vec{P} , \vec{M} , y objetos similares de orden superior, representan el promedio

macroscópico del dipolo eléctrico, dipolo magnético y cuadrupolo eléctrico y órdenes mayores de momento del medio material en presencia de campos aplicados. Veremos que en el caso de una nanoestructura como la que estudiaremos, donde la respuesta es lineal, los términos cuadrupolares y mayores de las relaciones constitutivas pueden despreciarse.

Ya que no se tratarán medios magnéticos, no es necesario considerar la magnetización \vec{M} . Describiremos la respuesta del material tomando en cuenta sólo los efectos de la polarización eléctrica, la cual describe el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen dentro del material, causado por el alineamiento de dipolos macroscópicos con el campo eléctrico [1]. Ésta se relaciona con la densidad de carga eléctrica interna por

$$\nabla \cdot \vec{P} = -\rho \quad (2.9)$$

La conservación de carga requiere adicionalmente que la carga interna y la densidad de corriente cumplan con

$$\nabla \cdot \vec{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (2.10)$$

El campo macroscópico \vec{E} incluye todos los efectos de polarización. Puede verse en la siguiente ecuación, mediante la dependencia de ρ_{tot} que campos externos e inducidos se relacionan con él

$$\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi\rho_{tot} \quad (2.11)$$

Este trabajo se limitará a los materiales lineales isotrópicos, no magnéticos y con dispersión temporal únicamente. Esto quiere decir, aquellos donde la respuesta es independiente de la dirección, independiente del campo eléctrico, dependiente sólo de la frecuencia ω (no depende de \vec{K} , no hay dispersión espacial) y además con

permitividad magnética uno [20]. Con esto puede decirse que la respuesta del medio es lineal. Para un medio infinito escribimos las relaciones constitutivas como

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (2.12)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (2.13)$$

donde ϵ representa la función dieléctrica y $\mu = 1$ la permeabilidad relativa del medio no magnético.

También se define la susceptibilidad dieléctrica χ , que describe la relación lineal entre \vec{P} y \vec{E}

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (2.14)$$

y se encuentra la relación entre ambas cantidades como

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi. \quad (2.15)$$

El campo eléctrico y la densidad de corriente interna también se conectan mediante otra relación constitutiva. La conexión entre estas dos cantidades define a la conductividad σ

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.16)$$

Si el sistema no es infinito entonces la función dieléctrica depende de la posición y las relaciones constitutivas se generalizan de la siguiente manera (ver apéndice A)

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \int dt' d\vec{r}' \tilde{\epsilon}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \vec{E}(\vec{r}', t') \quad (2.17)$$

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \int dt' d\vec{r}' \tilde{\sigma}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \vec{E}(\vec{r}', t') \quad (2.18)$$

esto lleva a la no localidad en el tiempo y espacio.

Se accede al espacio de frecuencias a través de una transformación de Fourier

$$f(\vec{\mathbf{K}}, \omega) = \int d^3r \int dt f(\vec{\mathbf{r}}, t) e^{-i\vec{\mathbf{K}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \quad (2.19)$$

y se encuentra que $\vec{\mathbf{D}}$ y $\vec{\mathbf{J}}$ pueden escribirse en función del vector de onda $\vec{\mathbf{K}}$ y la frecuencia ω

$$\vec{\mathbf{D}}(\vec{\mathbf{K}}, \omega) = \epsilon(\vec{\mathbf{K}}, \omega) \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{K}}, \omega) \quad (2.20)$$

$$\vec{\mathbf{J}}(\vec{\mathbf{K}}, \omega) = \sigma(\vec{\mathbf{K}}, \omega) \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{K}}, \omega). \quad (2.21)$$

De las ecuaciones para el desplazamiento eléctrico, la densidad de corriente en términos de la polarización y recordando que $\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\omega$ en el dominio de Fourier, se encuentra la relación fundamental entre la función dieléctrica y la conductividad

$$\epsilon(\omega, \vec{\mathbf{K}}) = 1 + 4\pi \frac{i\sigma(\omega, \vec{\mathbf{K}})}{\omega}. \quad (2.22)$$

En el límite de una respuesta dieléctrica espacialmente local la función dieléctrica se simplifica $\epsilon(\omega, \vec{\mathbf{K}} = 0) = \epsilon(\omega)$. Esto es válido siempre que la longitud de onda λ del campo electromagnético propagándose en el material sea significativamente mayor que todas las dimensiones características, como el tamaño de la celda unitaria o la trayectoria libre media de los electrones. En general esto se cumple a frecuencias en el ultravioleta [1]. Para el caso de una nanopartícula, aunque el material que la compone sea homogéneo e isotrópico sus dimensiones no permiten un tratamiento como el descrito pues dista mucho de ser un medio infinito. En el capítulo 3 explicaremos una alternativa para describir la interacción de un campo electromagnético con una nanoestructura en el espacio de Fourier.

2.2. Función dieléctrica del gas de electrones

Continuando con el análisis de los metales homogéneos es conveniente en este momento describir un modelo típico que captura las propiedades o características relevantes para nuestro trabajo.

Hacia 1900 Paul K. L. Drude desarrolló un modelo para describir un metal, éste se idealiza como un gas de electrones de conducción que se mueve en un fondo de iones positivos e inmóviles. En esta aproximación no se toman en cuenta las interacciones electrón-electrón ni electrón-ión. El cambio abrupto de velocidad en la partícula se entiende por colisión, antes de cada colisión el electrón viaja un tiempo promedio τ independiente de su velocidad y posición. τ se conoce como el tiempo de relajación. En este modelo las colisiones mantienen equilibrio termodinámico local [21]. El modelo de Drude está limitado a determinados rangos de frecuencia, las mencionaremos más adelante en la sección de transiciones interbanda.

La forma explícita para la función dieléctrica de Drude $\epsilon(\omega)$ se obtiene resolviendo la ecuación de movimiento de un electrón libre en presencia de un campo eléctrico:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\vec{r}}{dt} = -e\vec{E} \quad (2.23)$$

donde m es la masa efectiva del electrón, e es la carga del electrón y $\gamma = \frac{1}{\tau}$ es un factor de amortiguamiento, relacionado con la tasa de colisiones entre los electrones que constituyen el gas.

Si \vec{r} y \vec{E} dependen del tiempo como $e^{-i\omega t}$

$$m\omega^2 \vec{r} + im\omega\gamma \vec{r} = e\vec{E} \quad (2.24)$$

$$\vec{r}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)} \vec{E}(t) \quad (2.25)$$

El momento dipolar $\vec{d} = q\vec{r}$ de un electrón es $-e\vec{r} = \frac{e^2}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)}\vec{E}$, si n es la concentración de electrones, la polarización, definida como momento dipolar por unidad de volumen tiene la forma

$$\vec{P} = -ne\vec{r} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)}\vec{E} \quad (2.26)$$

De la definición anterior de la función dieléctrica, se tiene que

$$\epsilon(\omega) = \frac{|\vec{D}(\omega)|}{|\vec{E}(\omega)|} \quad (2.27)$$

$$= 1 + \frac{4\pi|\vec{P}|}{|\vec{E}|} \quad (2.28)$$

Introduciendo la expresión de la polarización

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi ne^2/m}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (2.29)$$

Con lo anterior la función dieléctrica se escribe como

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.30)$$

donde se define la frecuencia del plasma como

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m} \quad (2.31)$$

La frecuencia del plasma describe los tiempos característicos de la oscilación del gas de electrones libres cuando ha sido removido del equilibrio. Para los metales nobles, la frecuencia del plasma ω_p tiene valores cercanos al ultravioleta, mientras que el factor de amortiguamiento $\gamma = \frac{1}{\tau}$ tiene valores $\sim 10^{14} s^{-1}$ [1].

Como la función dieléctrica es compleja, resulta ilustrativo escribirla en sus partes real e imaginaria

$$Re[\epsilon(\omega)] = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (2.32)$$

$$Im[\epsilon(\omega)] = \frac{\gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (2.33)$$

Podemos notar de la ecuación (2.32) que la parte real de la función dieléctrica es negativa, ya que ω_p es mayor que ω y γ , a frecuencias bajas. Como la parte real representa la resistencia del material al campo externo, si ésta es negativa quiere decir que el campo inducido va en dirección opuesta al campo externo. El campo inducido, que se debe a la redistribución de la carga libre del gas cancela al campo externo, es por eso que se observa que el campo no penetra en los metales a frecuencias por debajo ω_p .

Las partes real e imaginaria de la función dieléctrica pueden escribirse en términos del tiempo característico τ como

$$Re[\epsilon(\omega)] = 1 - \frac{\omega_p^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.34)$$

$$Im[\epsilon(\omega)] = \frac{\omega_p^2\tau}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (2.35)$$

La parte real de la función dieléctrica está asociada a la capacidad del metal de ser polarizado por un campo eléctrico externo, mientras que la parte imaginaria se relaciona con los fenómenos de pérdida de energía, como pérdidas por absorción en el medio o el tiempo de respuesta para polarizar el metal.

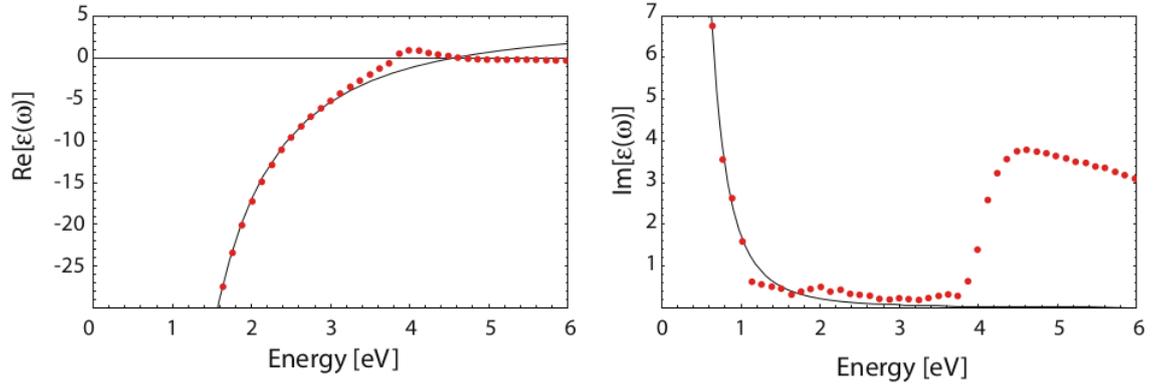


Figura 2.1. Parte real e imaginaria de $\epsilon(\omega)$ para la plata. La línea sólida representa el modelo de Drude y la línea punteada el resultado experimental. [Jhonson y Christy,1972] [1]

El modelo descrito funciona idóneamente en metales alcalinos, aquellos que pertenecen al grupo I y tienen una configuración de electrones de valencia del tipo ns^1 , es decir, poseen un electrón solitario en el orbital s más externo. Este electrón puede excitarse y ionizarse con facilidad, además de otorgar una conductividad muy alta a estos elementos. El modelo de Drude también puede utilizarse para describir metales nobles como el oro o la plata, en algunos rangos de frecuencia y con los ajustes adecuados.

2.2.1. Transiciones interbanda

Las propiedades de los metales en bulto se describen clásicamente, derivadas de la existencia de las estructuras de bandas. Sabemos que un átomo de un material dado tiene una configuración electrónica definida, la estructura de bandas considera que cuando se tiene un conjunto de N átomos que forman un material en bulto, los orbitales atómicos de valencia se combinan entre sí para formar orbitales moleculares, los cuales poseen energías semejantes, éstas son tan cercanas que dan lugar a una banda. Por ejemplo si tenemos N átomos de metal litio, que posee una configuración electrónica $[He]2s^1$, obtendremos N orbitales atómicos $2s$ que darán lugar a N orbitales moleculares $2s$ de energías muy próximas, éstas formarán una banda

de valencia 2s, de la misma forma se obtiene una banda 2p de orbitales vacíos, que constituyen la banda de conducción pues son energéticamente accesibles. En el caso de los metales se tienen bandas de valencia, donde se encuentran los electrones de valencia, estas bandas pueden estar llenas o parcialmente llenas, depende de la configuración electrónica del material, y bandas de conducción que pueden estar vacías o parcialmente vacías, éstas permiten la conducción porque están muy próximas energéticamente. En los metales estas bandas se superponen, lo que les da la propiedad de conductores.

A medida que disminuimos el tamaño del material, la estructura de bandas va discretizándose, de este modo las propiedades del material cambian debido a que la relación superficie volumen aumenta, nuestra estructura tendría una configuración intermedia, aunque en este trabajo la aproximamos a las del material en bulto.

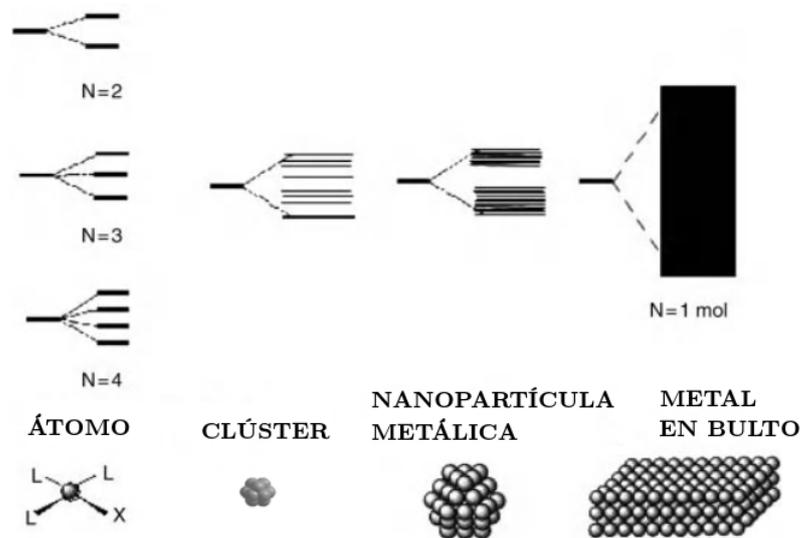


Figura 2.2. Niveles del electrón de un átomo, clúster, nanopartícula y metal en bulto. [2]

La plata es un metal noble, como tal, tiene llena la banda de valencia e incompleta la banda de conducción. Su configuración electrónica $[Kr]4d^{10}5s^1$ nos muestra que posee sólo un electrón en la banda 5s. El modelo de Drude, descrito anteriormente, toma en cuenta y describe adecuadamente solamente los electrones de los orbitales externos, el 5s en el caso de la plata [21]. Sin embargo, es posible que foto-

nes incidentes de energías más altas, provoquen que los electrones que pertenecen a la banda 4d, es decir electrones más cercanos al núcleo y que se encuentran debajo del nivel de Fermi, salten a los espacios vacíos de la banda de conducción.

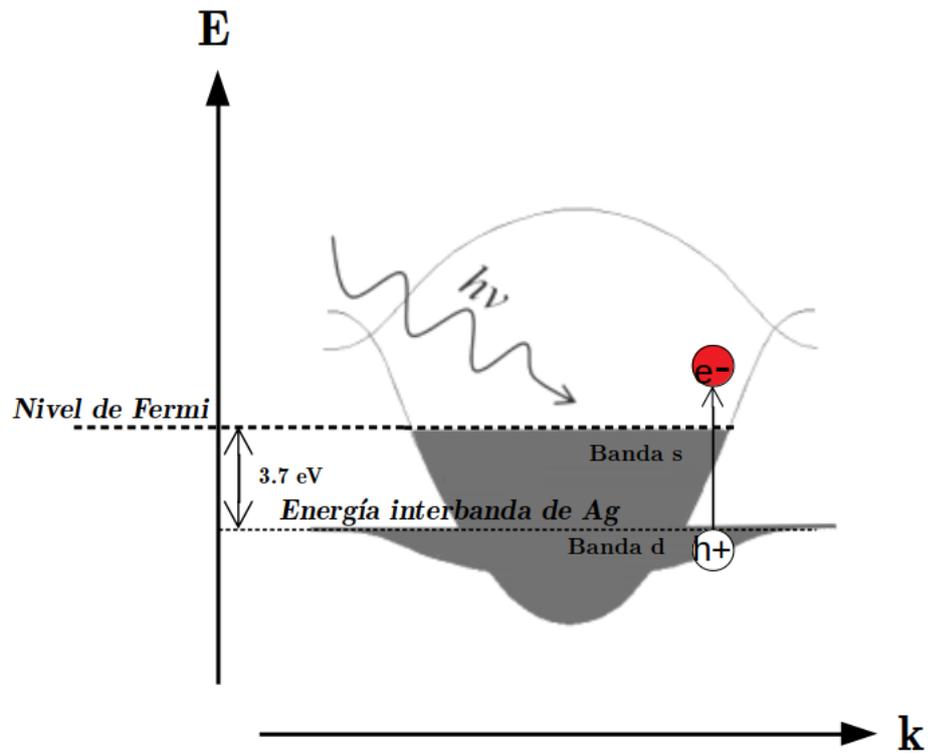


Figura 2.3. Esquema de las transiciones interbanda en la plata [3]

A esto se le conoce como transiciones interbanda. Cuando suceden, la absorción de los fotones causa una contribución a la parte imaginaria de la función dieléctrica, que se observa en los datos experimentales (véase Fig 2.1). El modelo de Drude funciona para un régimen bajo de frecuencias. Cuando la frecuencia se aproxima al ultravioleta este modelo no es adecuado para representar el metal, debido a las transiciones interbanda. Para describir las transiciones interbanda es necesario un modelo más completo.

CAPÍTULO 3

Teoría de Fuchs para la susceptibilidad compleja de una partícula pequeña

R. Fuchs desarrolló una teoría analítica para la susceptibilidad compleja de una partícula pequeña. Su teoría fue publicada en 1975 en el *Physical Review B* en el artículo titulado *Theory of the optical properties of ionic crystal cubes*. En su artículo describe la respuesta de un cubo de NaCl perturbado por una onda electromagnética en términos de modos normales. Fuchs identifica estos modos con distribuciones geométricas de la densidad de carga que se induce como respuesta. Cada modo tiene su frecuencia de resonancia característica que puede ser calculada de manera independiente, es decir los modos no interactúan entre sí.

Aunque el material que se eligió en el artículo no es un metal noble y el fenómeno difiere un poco por las propiedades del NaCl, el método es de gran interés para este trabajo porque es aplicable a cualquier partícula formada por un material homogéneo e isotrópico de función dieléctrica $\epsilon(\omega)$. La partícula puede ser de una geometría arbitraria, mientras su tamaño sea mucho menor que la longitud de onda de la luz para poder despreciar el retardamiento y obtener un sistema localizado, donde la

luz incidente pueda aproximarse a un campo espacialmente uniforme oscilando con una frecuencia ω . El método de Fuchs tiene varias ventajas, especialmente cuando la partícula es muy simétrica. Este capítulo estará dedicado a hacer una revisión del método presentado en ese artículo, veremos que es un tratamiento que nos permitirá entender los resultados numéricos posteriores cualitativamente. Los modos de resonancia en una estructura pequeña dependen fuertemente de su forma, y esta teoría se distingue por su capacidad para describir la respuesta dieléctrica de una partícula a partir de su geometría. Resulta ilustrativo seguir el planteamiento de este artículo porque explica cómo se puede separar la respuesta de la partícula en una parte geométrica y otra parte que correspondería al material en bulto, descrita por ϵ .

Anticiparemos que en los resultados de esta teoría para un cubo, habrá del orden de seis modos importantes, caracterizados por su distribución de carga de polarización sobre la superficie. También observaremos cómo las simetrías que tiene la partícula cúbica permiten modos con ciertas distribuciones específicas.

Podemos suponer que para el caso de un cubo metálico la distribución de carga inducida seguirá patrones parecidos a los de este artículo y encontraremos frecuencias de resonancia que a su vez corresponden a alguno de este tipo de patrones. Ya no inmediatamente identificables como dipolar, cuadripolar y órdenes superiores, sino más bien distribuciones sobre aristas, caras y centros, como los que describe nuestro trabajo.

3.1. Susceptibilidad de una partícula pequeña

Se considera una partícula compuesta de un material homogéneo isotrópico con constante dieléctrica

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega) \tag{3.1}$$

donde

$$\chi(\omega) = \text{Re}[\chi(\omega)] + i\text{Im}[\chi(\omega)] \quad (3.2)$$

es la susceptibilidad dieléctrica.

Esta teoría es aplicable para cualquier material descrito por una función dieléctrica dependiente de la frecuencia $\epsilon(\omega)$. La partícula es de forma arbitraria pero mucho menor que la longitud de onda de la luz por lo que el retardamiento puede ignorarse.

A la luz incidente se le asocia un campo \vec{E}^0 que se aproxima uniforme y oscilante a frecuencia ω . La absorción óptica de la partícula está asociada con modos normales. Estos modos están caracterizados por $\vec{P}(\vec{r})$.

Los modos normales son de tres tipos según el valor del rotacional y divergencia de la polarización $\vec{P}(\vec{r})$:

i) modos transversales, suceden cuando en todos lados se cumple que

$$\nabla \cdot \vec{P} = 0 \quad (3.3)$$

ocurren en la frecuencia de onda larga del fonón óptico-transversal ω_T .

ii) modos longitudinales, donde en todos lados se cumple que

$$\nabla \times \vec{P} = 0 \quad (3.4)$$

ocurren en la frecuencia de onda larga óptico-longitudinal ω_L .

iii) modos de superficie, están presentes cuando dentro de la partícula se cumple que

$$\nabla \cdot \vec{P} = \nabla \times \vec{P} = 0 \quad (3.5)$$

pero sobre la superficie

$$\nabla \times \vec{P} \neq 0 \quad (3.6)$$

Los modos de superficie son los responsables de la absorción óptica, y como se mostrará, la absorción óptica de la partícula puede ser asociada a la carga de polarización superficial. Estos serán los modos de interés para este trabajo.

Este modelo comienza aplicando un campo externo uniforme \vec{E}^0 de frecuencia ω y calculando su momento dipolar inducido denotado como \vec{M}

$$M_\alpha = v \sum_{\beta=1}^3 \langle \chi_{\alpha\beta}(\omega) \rangle E_\beta^0 \quad (3.7)$$

el momento dipolar en la coordenada α , donde v es el volumen de la partícula, α, β son índices cartesianos y $\langle \chi_{\alpha\beta}(\omega) \rangle$ es la susceptibilidad dieléctrica compleja, la absorción óptica está asociada a la parte imaginaria de esta susceptibilidad $Im[\langle \chi_{\alpha\beta}(\omega) \rangle]$.

El campo eléctrico \vec{E} en cualquier punto \vec{r} es

$$\vec{E}(\vec{r}) = \int_S \frac{\vec{P}(\vec{r}') \cdot \hat{n}(\vec{r}') (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dS' + \vec{E}^0 \quad (3.8)$$

la integral es el campo eléctrico producido por la densidad de carga de polarización superficial, $\rho(\vec{r}) = \vec{P}(\vec{r}) \cdot \hat{n}$ equivale a la densidad de carga de polarización superficial o componente normal de polarización en la superficie y \hat{n} es un vector normal unitario. Tomando el punto \vec{r} justo dentro de la superficie, $\vec{E}(\vec{r})$ puede re-

lacionarse con la polarización $\vec{P}(\vec{r})$ en la superficie por la ecuación $\vec{P} = \chi(\omega)\vec{E}(\vec{r})$.

Con lo anterior se obtiene

$$\frac{\rho(\vec{r})}{\chi(\omega)} = -2\pi\rho(\vec{r}) + \int_S \frac{\hat{n}(\vec{r}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \rho(\vec{r}') dS' + \vec{E}^0 \cdot \hat{n}(\vec{r}) \quad (3.9)$$

Si la polarización es calculada en un conjunto discreto de puntos \vec{r}_i , puede escribirse $\rho(\vec{r}_i) = \rho_i$, $\hat{n}(\vec{r}_i) = \hat{n}_i$ y reemplazarse la integral por una suma, la ecuación anterior se convierte en la siguiente expresión discreta

$$[\chi^{-1}(\omega) + 2\pi] \rho_i = \sum_j R_{ij} \rho_j + \vec{E}^0 \cdot \hat{n}_i \quad (3.10)$$

donde

$$R_{ij} = \frac{\hat{n}_i \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \Delta S_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} \quad si \quad i \neq j \quad (3.11)$$

o

$$R_{ij} = 0 \quad si \quad i = j \quad (3.12)$$

la matriz R_{ij} es fundamental en este método, pues es la parte que contiene la información geométrica, en este término se encuentran las posiciones de los puntos de la densidad de carga dipolar superficial que se escogen para describir la superficie de la partícula.

La α -ésima componente del momento dipolar de la partícula es

$$M_\alpha = \int P_\alpha dV \quad (3.13)$$

como el caso de interés es donde $\nabla \cdot \vec{P} = 0$ dentro de la partícula, se tiene que $P_\alpha = \sum_\beta \partial(P_\beta x_\alpha) / \partial x_\beta$, con ello la integral de volumen se convierte en una integral de superficie que contiene $\vec{P} \cdot \hat{n}$ o $\rho(\vec{r})$, se obtiene

$$M_\alpha = \int \vec{\mathbf{P}} \cdot \hat{n} x_\alpha dS \quad (3.14)$$

o

$$M_\alpha = \sum_i \rho_i(x_i)_\alpha \Delta S_i \quad (3.15)$$

para una frecuencia dada ω , los valores de ρ_i determinados por la ecuación (3.10) son usados en la ecuación anterior para calcular el momento dipolar. Comparando con la ecuación (3.7) permite determinar la susceptibilidad $\langle \chi_{\alpha\beta}(\omega) \rangle$ de la partícula.

La absorción óptica de las partículas pequeñas surge de la excitación de los modos normales de superficie del polaritón, cada modo tiene una cierta contribución a la absorción. En este método se deriva una expresión para $\langle \chi_{\alpha\beta}(\omega) \rangle$ la cual muestra una conexión con los modos normales. Partiendo de U una matriz que diagonaliza la matriz R donde se cumple que $U^{-1}RU = \Lambda$, una matriz diagonal, introduciendo esta matriz en (3.10) se tiene que

$$[\chi^{-1}(\omega) + 2\pi - \lambda_m] \delta_{mk} U_{ki}^{-1} \rho_i = U_{mi}^{-1} \vec{\mathbf{E}}^0 \cdot \hat{n}_i \quad (3.16)$$

donde λ_m son los elementos diagonales de Λ . Resolviendo la ecuación anterior para ρ_i , calculando el momento dipolar de la ecuación (3.7) se encuentra que la susceptibilidad puede escribirse como una suma sobre los modos normales

$$\langle \chi_{\alpha\beta}(\omega) \rangle = \sum_m \frac{C_{\alpha\beta}(m)}{\chi^{-1}(\omega) + 4\pi n_m} \quad (3.17)$$

donde

$$n_m = \frac{1}{2} - \frac{\lambda_m}{4\pi} \quad (3.18)$$

es el factor de depolarización asociado con el m -ésimo modo normal, y

$$C_{\alpha\beta}(m) = v^{-1} \sum_{ij} (x_i)_\alpha (n_j)_\beta U_{im} U_{mj}^{-1} \Delta S_i. \quad (3.19)$$

Los $C(m)$ cumplen en el límite $\omega \rightarrow \infty$ la regla de suma

$$\sum_m C_{\alpha\beta}(m) = \delta_{\alpha\beta} \quad (3.20)$$

El tensor de susceptibilidad para una partícula simétrica como un cubo es diagonal, y los elementos diagonales son iguales

$$\langle \chi_{\alpha\beta}(\omega) \rangle = \langle \chi(\omega) \rangle \delta_{\alpha\beta}. \quad (3.21)$$

La susceptibilidad escalar de la partícula entonces puede escribirse como

$$\langle \chi(\omega) \rangle = \sum_m \frac{C(m)}{\chi^{-1}(\omega) + 4\pi n_m} \quad (3.22)$$

con

$$\sum_m C(m) = 1 \quad (3.23)$$

Los coeficientes $C(m)$ dan la intensidad de la absorción de ese modo y se refleja en un pico en la parte imaginaria $Im[\langle \chi(\omega) \rangle]$ cuando la parte real $Re[\chi^{-1}(\omega)] \approx -4\pi n_m$ o $\epsilon'(\omega) = 1 - n_m^{-1}$, y los factores de depolarización n_m determinan las frecuencias de los modos de resonancia.

3.1.1. Una partícula en un material huésped

Cuando la partícula es simétrica y se encuentra en un material huésped con constante dieléctrica ϵ_h (ver apéndice B) la ecuación (3.22) se convierte en

$$\langle \chi^R(\omega) \rangle = \frac{1}{4\pi} \sum_m \frac{C(m)}{(\frac{\epsilon}{\epsilon_h} - 1)^{-1} + n_m} \quad (3.24)$$

la expresión 3.24 tiene la misma forma que la ecuación 3.17, vemos que en el denominador aparece un término que sustituye a $\chi^{-1}(\omega)$ relacionado a las propiedades de bulto del material huésped y de la partícula.

3.1.2. Susceptibilidad de un cubo pequeño

Con este formalismo Fuchs calculó los factores de depolarización n_m para un cubo pequeño. La susceptibilidad de la partícula fue determinada aplicando un campo externo \vec{E}^0 sobre un eje del cubo, resolviendo la ecuación (3.10) para los valores de ρ_i y usando la ecuación (3.15) para calcular el momento dipolar \vec{M} . Este último y \vec{E}^0 son paralelos, entonces de la propiedad que se obtiene de una partícula simétrica y de la definición inicial de momento dipolar se tiene que $\langle \chi \rangle = v^{-1} \frac{|\vec{M}|}{|\vec{E}^0|}$. El cubo fue dividido en una cantidad $(2N)^2 = 144$ de cuadrados pequeños en los que se calculó ρ_i en los centros de cada cuadrado, la simetría del cubo permitió tomar sólo una sección de su área para encontrar los valores de ρ_i . Con los resultados se encontraron nueve resonancias de las cuales sólo seis fueron significativas, la regla de suma para los coeficientes C_m muestra que el 94 % de absorción se debe a estos seis modos normales.

En la figura se muestran los seis modos de resonancia más significativos sobre 1/8 del área del cubo, éstas gráficas corresponden a la componente normal de \vec{P} . El campo \vec{E}^0 fue aplicado sobre el eje Z con el origen de coordenadas en el centro del cubo.

Los modos de resonancia trazados en la figura 3.1 representan la distribución de carga dipolar sobre la superficie de la estructura, la imagen no muestra detalles

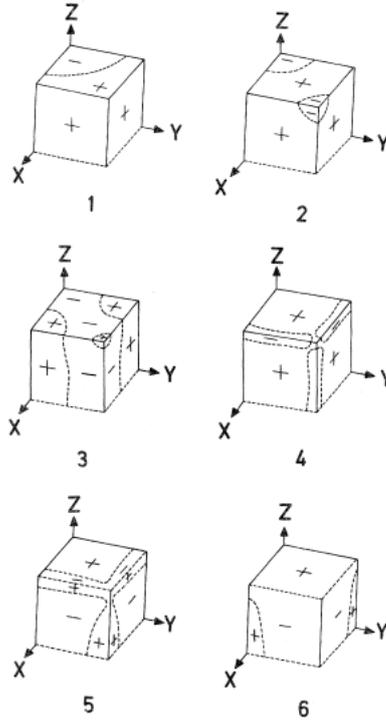


Figura 3.1. Modos normales de resonancia del cubo de Fuchs.

sobre la amplitud de la carga de polarización pero indica el contraste entre las zonas de la superficie donde la amplitud es más alta. Puede notarse que en el modo 2 la amplitud es alta en las esquinas y en el 5 y 6 la amplitud es mayor en el centro de las caras del cubo. Las singularidades que representan los bordes del cubo en la integral (3.9) no fueron removidos en éstos resultados, por lo que el comportamiento en los bordes no puede ser representado de manera precisa con un número discreto de puntos. En el artículo se hace referencia al trabajo de van Gelder [22], quien calculó los modos normales a través de una expansión del potencial en series de armónicos esféricos de la forma

$$\Phi(r, \theta, \phi) = \sum_{LM} C_{LM} r^{-(L+1)} Y_{LM}(\theta, \phi). \quad (3.25)$$

Usó nueve funciones que lo llevaron a la diagonalización de una matriz de 9×9 . Aún con eso, se llegó a la conclusión de que nueve funciones no son suficientes para

describir los campos con precisión, con un análisis sobre una variación rápida de la distribución de carga en la superficie encontraron que una descripción en series como la de van Gelder requiere un valor alrededor de $L=25$, que envuelve un total cercano a 50 valores de armónicos esféricos que lleva a 50 modos normales. Esta variación rápida sería útil en los bordes, como se ve en la figura 3.1, donde la variación de la carga en la superficie es drástica en puntos cercanos.

En esta última sección mostramos que una de las principales desventajas para aplicar este formalismo son los inconvenientes que representa una estructura con bordes afilados. Este método tiene grandes cualidades y ha sido utilizado en diferentes estructuras como esferas y elipsoides en otras investigaciones con muy buenos resultados. Para los fines de este proyecto la teoría de Fuchs no se muestra como la mejor opción en primera instancia, aunque las estructuras que estudiamos poseen gran simetría también presentan una forma mucho más compleja que resulta en una construcción complicada de la matriz R que contiene la información geométrica, aunado a la cantidad de bordes en las nanoestructuras cóncavas elegidas en este trabajo. Como alternativa a este formalismo estudiamos las propiedades ópticas de las nanoestructuras de plata a partir del método numérico de las diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD). Los métodos numéricos son una herramienta poderosa para calcular aproximaciones en sistemas sin solución analítica, el FDTD usa las diferencias finitas para resolver las ecuaciones de Maxwell y encontrar los campos eléctrico y magnético. Con este método abandonamos el espacio complejo y de frecuencias para trasladarnos al espacio real y al dominio del tiempo. Con los campos y la obtención del vector de Poynting podemos describir la respuesta de las nanopartículas a la excitación óptica en nuestro sistema y encontrar las resonancias del plasmón, que es el objetivo de esta investigación.

CAPÍTULO 4

Método de diferencias finitas en el dominio del tiempo

El método de diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis numérico usada principalmente en el área del electromagnetismo, fue desarrollada en la segunda mitad del siglo XX por el matemático Kane S. Yee [36], quien propuso discretizar las ecuaciones de Maxwell para solucionarlas con diferencias finitas. Dentro de su propuesta se halla un cubo unitario donde se definen las componentes del campo. En este algoritmo las componentes de los campos eléctrico y magnético se calculan sucesivamente, alternadas en el tiempo. En sus inicios el método no fue muy popular, tenía varios inconvenientes que fueron corrigiéndose con el tiempo, principalmente el problema de la reflexión, ya que el método existe en un espacio finito. Sucedió que después de que la onda incidente interaccionara con la estructura se reflejaba en las paredes del mallado e interaccionaba de nuevo con el sistema, este problema le restaba legitimidad a los resultados y los cálculos del campo dejaban de ser válidos desde el momento en que la reflexión tocara la estructura. Con los años fueron apareciendo nuevos trabajos que afinaron este procedimiento con nuevas alternativas para las paredes absorbentes, y junto con las mejoras computacionales en memoria y procesamiento el FDTD

logró popularizarse a finales de la década de los noventa. Hoy en día el FDTD es una de las herramientas más populares y exitosas para la solución de problemas electromagnéticos.

4.1. Diferencias finitas centrales

El método FDTD emplea las diferencias finitas centrales para aproximar las derivadas parciales temporales y espaciales de las ecuaciones de Maxwell. Consideremos una expansión en series de Taylor de la función $f(x)$ alrededor de un punto x_0 en el entorno de un número $\delta/2$

$$f(x_0 + \frac{\delta}{2}) = f(x_0) + \frac{\delta}{2}f'(x_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\delta}{2}\right)^2 f''(x_0) + \frac{1}{3!} \left(\frac{\delta}{2}\right)^3 f'''(x_0) + \dots \quad (4.1)$$

$$f(x_0 - \frac{\delta}{2}) = f(x_0) - \frac{\delta}{2}f'(x_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\delta}{2}\right)^2 f''(x_0) - \frac{1}{3!} \left(\frac{\delta}{2}\right)^3 f'''(x_0) + \dots \quad (4.2)$$

restando las ecuaciones anteriores se obtiene

$$f(x_0 + \frac{\delta}{2}) - f(x_0 - \frac{\delta}{2}) = \delta f'(x_0) + \frac{2}{3!} \left(\frac{\delta}{2}\right)^3 f'''(x_0) + \dots \quad (4.3)$$

dividiendo entre δ

$$\frac{f(x_0 + \frac{\delta}{2}) - f(x_0 - \frac{\delta}{2})}{\delta} = f'(x_0) + \frac{2}{3!} \left(\frac{\delta}{2}\right)^2 f'''(x_0) + \dots \quad (4.4)$$

El lado derecho de la expresión anterior contiene el término $f'(x_0)$ que corresponde a la primera derivada de la función evaluada en el punto x_0 , la "O" que contiene δ^2 , más la suma de un número infinito de términos de orden superior que no se muestran. Reacomodando obtenemos

$$\frac{df(x)}{dx} \Big|_{x=x_0} = \frac{f(x_0 + \frac{\delta}{2}) - f(x_0 - \frac{\delta}{2})}{\delta} + O(\delta^2) \quad (4.5)$$

donde $O(\delta^2)$ representa el término no mostrado de orden dos. Si δ es lo suficientemente pequeño es posible despreciar los términos de orden superior para encontrar la aproximación de diferencia central dada por

$$\left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x=x_0} \approx \frac{f(x_0 + \frac{\delta}{2}) - f(x_0 - \frac{\delta}{2})}{\delta} \quad (4.6)$$

Es importante mencionar que la diferencia central proporciona una aproximación de la derivada en el punto x_0 pero la función no es tomada ahí sino en los puntos vecinos $x_0 + \frac{\delta}{2}$ y $x_0 - \frac{\delta}{2}$. Como el término ignorado en la aproximación corresponde a δ^2 se dice que la diferencia central tiene una precisión de segundo orden. Esto implica que si δ se reduce por un factor tal, el error en la aproximación se reducirá el cuadrado de ese factor, en el límite en que δ tiende a cero la aproximación se vuelve exacta.

4.2. La celda de Yee

El FDTD se describe por la celda de Yee, ésta entrelaza las componentes espaciales del campo eléctrico y magnético en un arreglo geométrico, las componentes son calculadas para un índice temporal n en el campo eléctrico y para índices medios en el campo magnético, para el mismo ciclo de tiempo se empieza calculando uno de los campos y después el otro. El espacio se divide en bloques de ancho Δx , Δy y Δz usualmente iguales, es decir, suele descomponerse en bloques cúbicos, uno sólo de estos cubos describe una celda unitaria y a partir de ella se define una malla en la que se sitúan las componentes de los campos. Las componentes del campo eléctrico se encuentran en un vértice del cubo que forma un sistema de coordenadas tridimensional, cada vector tiene su origen en el cero de este sistema y dirección x , y o z , por otro lado, las componentes del campo magnético se encuentran en el centro de los planos definidos por las paredes del cubo con dirección perpendicular a cada

plano, esto se muestra en la figura de la celda unitaria (Fig. 4.2).

Las componentes del campo \vec{E} y \vec{H} están centradas mediante las diferencias finitas en el espacio tridimensional, de tal forma que cada componente de \vec{E} está rodeada por cuatro componentes de \vec{H} y cada componente de \vec{H} está rodeada por cuatro componentes de \vec{E} como se muestra en la Fig. 4.1.

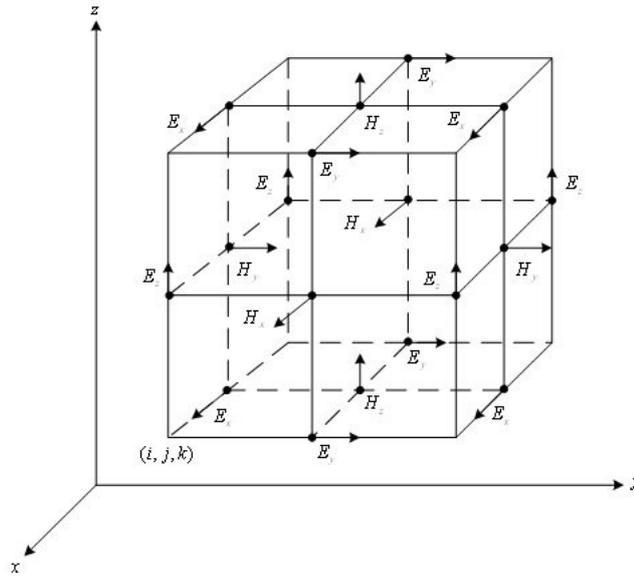


Figura 4.1. Distribución de las componentes de los campos en las celdas de Yee [4].

Los campos \vec{E} y \vec{H} se suponen intercalados alrededor de una celda que tiene su origen en (i, j, k) .

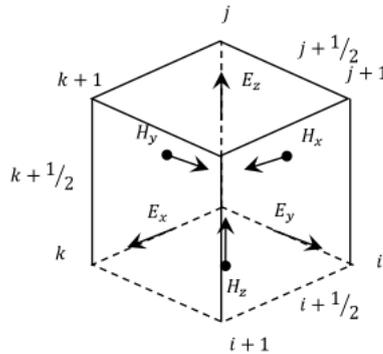


Figura 4.2. Posición de las componentes del campo sobre la celda de Yee unitaria [4].

El método de diferencias finitas aproxima las ecuaciones de Maxwell rotacionales, convierte las seis ecuaciones diferenciales escalares a seis ecuaciones lineales que dependen de los índices i, j, k y el índice temporal n .

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \nabla \times \mathbf{H} \quad (4.7)$$

$$\mathbf{D}(\omega) = \epsilon_r(\omega) \mathbf{E}(\omega) \quad (4.8)$$

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = -\nabla \times \mathbf{E} \quad (4.9)$$

Separando las ecuaciones anteriores en sus seis ecuaciones escalares se tiene

$$\frac{\partial D_x}{\partial t} = c \left(\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right) \quad (4.10)$$

$$\frac{\partial D_y}{\partial t} = c \left(\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right) \quad (4.11)$$

$$\frac{\partial D_z}{\partial t} = c \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = c \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \right) \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial t} = c \left(\frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} \right) \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial t} = c \left(\frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} \right) \quad (4.15)$$

lo que sigue es obtener las diferencias finitas de estas seis ecuaciones, como ejemplo se muestra $\frac{\partial D_z}{\partial t}$ y $\frac{\partial H_z}{\partial t}$

$$\begin{aligned}
D_z^{n+1/2}(i, j, k + 1/2) &= D_z^{n-1/2}(i, j, k + 1/2) \\
+ \frac{\Delta t}{\Delta x} c & (H_y^n(i + 1/2, j, k + 1/2) - H_y^n(i - 1/2, j, k + 1/2) \\
& - H_x^n(i, j + 1/2, k + 1/2) + H_x^n(i, j - 1/2, k + 1/2))
\end{aligned} \tag{4.16}$$

$$\begin{aligned}
H_z^{n+1}(i + 1/2, j + 1/2, k) &= H_z^n(i + 1/2, j + 1/2, k) \\
- \frac{\Delta t}{\Delta x} c & (E_y^{n+1/2}(i + 1, j + 1/2, k) - E_y^{n+1/2}(i, j + 1/2, k) \\
& - E_x^{n+1/2}(i + 1/2, j + 1, k) + E_x^{n+1/2}(i + 1/2, j, k))
\end{aligned} \tag{4.17}$$

La forma en que se intercalan los campos en el espacio y tiempo puede ilustrarse en una dimensión con la Fig. 4.3.

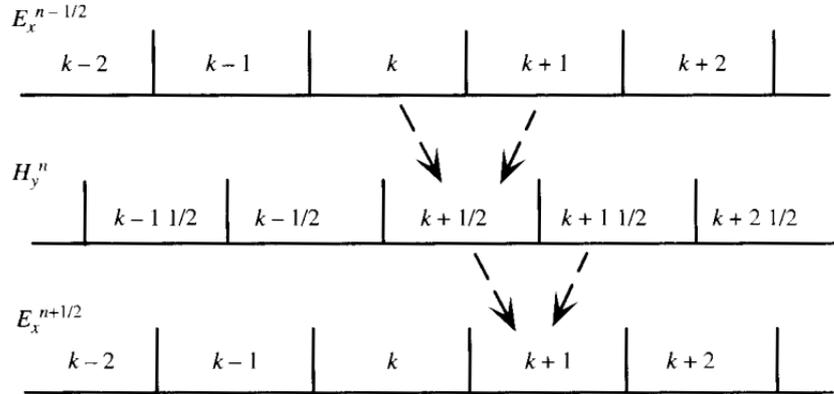


Figura 4.3. Componentes del campo intercaladas en el tiempo en la red unidimensional del FDTD [4].

Puede observarse que para obtener un valor nuevo de E_x se necesitan los valores previos a E_x y los valores presentes de H_y . Esto corresponde al principio fundamental del método de diferencias finitas en el dominio del tiempo FDTD.

El espacio discreto que se define con la celdas de Yee donde se encuentra el sistema a estudiar y en el cual se resuelven las ecuaciones de Maxwell es conocido como dominio computacional, debe ser finito y estar delimitado por fronteras

que permitan absorber las ondas incidentes y truncar la región de cálculo, en este trabajo se implementó una frontera del tipo PML (perfectly matched layer) cuya distinción de cualquier otro material absorbente es que las ondas incidentes sobre el PML provenientes de otro medio no se reflejarán en la interface, esta propiedad permite al PML absorber fuertemente las ondas que salen del interior de la región computacional sin que se reflejen a la zona de interés.

Ahora que se tiene la forma discreta de las ecuaciones de Maxwell habrá que determinar el paso de tiempo y decidir el parámetro de red.

Para decidir qué tamaño de celda será usada en la formulación del FDTD debe asegurarse que los puntos que se eligen son suficientes para obtener una representación adecuada, una regla usual es tomar 10 puntos por longitud de onda.

Por ejemplo, en nuestro caso la longitud de onda del pulso es $\lambda = 400\text{nm}$, entonces

$$\Delta x = \frac{\lambda}{10} = 40 \times 10^{-9} \quad (4.18)$$

es el valor máximo para definir el tamaño de la celda. Ha faltado mencionar que otro factor importante para escoger el tamaño de la celda son las dimensiones de la estructura en cuestión, ya que las nanoestructuras metálicas que estudiamos en este trabajo están alrededor de los 30nm, el tamaño de la celda será de 1nm.

Una vez obtenido el tamaño de la celda puede determinarse el paso de tiempo, debemos tomar en cuenta primeramente que una onda electromagnética que se propaga en el espacio libre no puede viajar más rápido que la velocidad de la luz, por lo que una celda requiere el tiempo mínimo $\Delta t = \frac{\Delta x}{c}$. Para el caso bidimensional y tridimensional es necesario tomar en cuenta la propagación en la diagonal por lo que se obtiene $\Delta t = \frac{\Delta x}{\sqrt{2}c}$ y $\Delta t = \frac{\Delta x}{\sqrt{3}c}$, de forma general se le conoce como “Condición de Courant”

$$\Delta t \leq \frac{\Delta x}{\sqrt{nc}} \quad (4.19)$$

donde n es la dimensión de la simulación.

En este trabajo se usó la relación

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{2c} \quad (4.20)$$

que resulta mucho más simple.

Finalmente, definidas estas últimas dos cantidades, tamaño de celda y paso de tiempo, podemos observar que

$$c \frac{\Delta t}{\Delta x} = c \frac{\Delta x/2c}{\Delta x} = \frac{1}{2} \quad (4.21)$$

de esta forma notamos que el tiempo está implícito en el método FDTD. Vemos que el paso de tiempo y el tamaño de la celda están fuertemente relacionados y que las dimensiones del sistema a estudiar limitan estos parámetros.

4.3. Cálculo del vector de Poynting en el FDTD

El resultado directo de este cálculo es la distribución del campo cercano y lejano alrededor de la nanopartícula. Las características del campo cercano como la dispersión y la absorción se encuentran a través de las integrales correspondientes sobre los campos. El vector de Poynting es la cantidad fundamental de la que se derivan las demás propiedades de interés. Para calcular el promedio del vector de Poynting, el FDTD realiza una transformada de Fourier inversa de los campos y nos devuelve

los valores del promedio del vector de Poynting en función de la energía como $\hbar\omega$.

Podemos descomponer el campo eléctrico y magnético alrededor de la partícula de la siguiente forma

$$\vec{\mathbf{E}} = \vec{\mathbf{E}}_i + \vec{\mathbf{E}}_s \quad (4.22)$$

$$\vec{\mathbf{B}} = \vec{\mathbf{B}}_i + \vec{\mathbf{B}}_s \quad (4.23)$$

donde el subíndice i denota al campo incidente y el s el campo esparcido.

En términos de esta descomposición el promedio temporal del vector de Poynting para campos que varían armónicamente en el tiempo puede escribirse como [23]

$$\langle \vec{\mathbf{S}} \rangle = \frac{c}{8\pi} \text{Re}[\vec{\mathbf{E}} \times \vec{\mathbf{B}}^*] \quad (4.24)$$

$$= \frac{c}{8\pi} \text{Re}[\vec{\mathbf{E}}_i \times \vec{\mathbf{B}}_i^*] + \frac{c}{8\pi} \text{Re}[\vec{\mathbf{E}}_s \times \vec{\mathbf{B}}_s^*] + \text{Re}[\vec{\mathbf{E}}_i \times \vec{\mathbf{B}}_s^* + \vec{\mathbf{E}}_s \times \vec{\mathbf{B}}_i^*] \quad (4.25)$$

$$= \langle \vec{\mathbf{S}}_i \rangle + \langle \vec{\mathbf{S}}_s \rangle + \langle \vec{\mathbf{S}}_{ext} \rangle \quad (4.26)$$

De aquí podemos ver que el vector de Poynting, que representa el flujo de energía, se compone de una parte incidente $\langle \vec{\mathbf{S}}_i \rangle$, una dispersada $\langle \vec{\mathbf{S}}_s \rangle$ y una que permanece debido a los términos de interferencia $\langle \vec{\mathbf{S}}_{ext} \rangle$. Si la nanoestructura no está en un medio absorbente significa que la energía que absorbe es el flujo de energía a través de la superficie que ésta abarque

$$F_{abs} = - \int_{\Omega} \langle \vec{\mathbf{S}} \rangle \cdot \vec{\mathbf{n}} d\Omega \quad (4.27)$$

donde $\vec{\mathbf{n}}$ es un vector normal a la superficie. De la misma forma el flujo de energía en el exterior de la superficie debido al esparcimiento

$$F_s = \int_{\Omega} \langle \vec{\mathbf{S}}_s \rangle \cdot \vec{\mathbf{n}} d\Omega \quad (4.28)$$

y el flujo de energía debido a los términos de interferencia

$$F_{ext} = - \int_{\Omega} \langle \vec{\mathcal{S}}_{ext} \rangle \cdot \vec{n} d\Omega \quad (4.29)$$

La relación entre éstas energías

$$F_{ext} = F_{abs} + F_s \quad (4.30)$$

es igual a la energía perdida del haz incidente por la absorción y dispersión de la nanopartícula, a ésta combinación se le conoce como extinción.

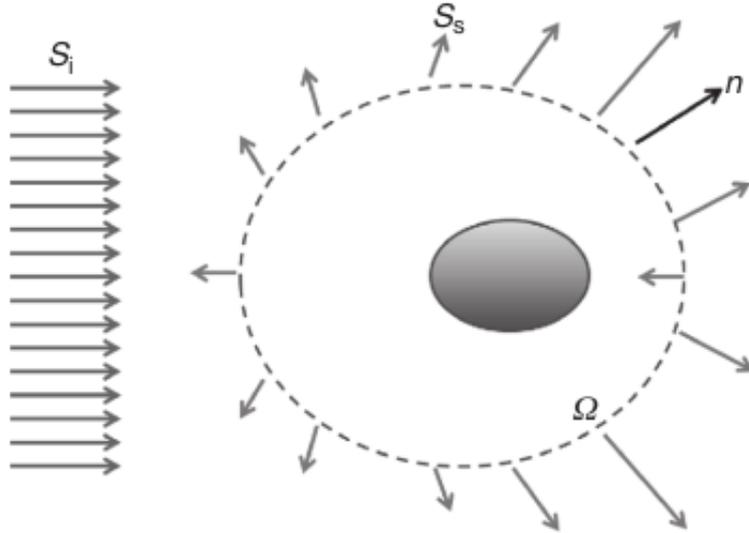


Figura 4.4. Flujo de energía de un campo incidente a través de una superficie Ω [23].

El promedio temporal del vector de Poynting $\langle \vec{\mathcal{S}} \rangle$ es la cantidad promedio de energía electromagnética incidente sobre una superficie (irradiancia) y está relacionado directamente con la sección transversal de esparcimiento.

Es posible encontrar factores que describan la absorción y dispersión de la partícula a partir de la irradiancia y la sección transversal. Suponemos una partícula esférica, de radio a iluminada por una onda plana monocromática con irradiancia I [7]. Los flujos de energía absorbida y dispersada por la partícula están dadas por

$$F_{abs} = I\sigma_{abs} \quad (4.31)$$

$$F_s = I\sigma_s \quad (4.32)$$

Las áreas de secciones transversales σ_{abs}, σ_s pueden normalizarse

$$Q_{abs} = \sigma_{abs}/\pi a^2 \quad (4.33)$$

$$Q_s = \sigma_s/\pi a^2 \quad (4.34)$$

esto resulta en cantidades adimensionales conocidas como eficiencias para la absorción y dispersión.

Podemos aprovechar esta subsección para enfatizar la importancia de la absorción en partículas pequeñas. Resultaría lo más natural pensar que la cantidad máxima de luz que una partícula puede absorber o dispersar depende de su sección transversal, lo que nos llevaría a asegurar que una partícula por ser pequeña es ineficiente en su absorción y dispersión. Sin embargo, existen dos tipos de partículas que no cumplen con esta aseveración, las partículas metálicas excitadas a frecuencias en el ultravioleta y partículas aislantes a frecuencias en el infrarrojo. Estos metales y aislantes son por ejemplo metales nobles o cristales iónicos, como el Ag, Au o NaCl. Se han calculado eficiencias de absorción en partículas que son efectivamente mayores a la unidad.

Un ejemplo de las líneas de campo del vector de Poynting en una partícula pequeña de aluminio, excitada por luz con una energía de 8.8eV se muestra en la figura 4.5

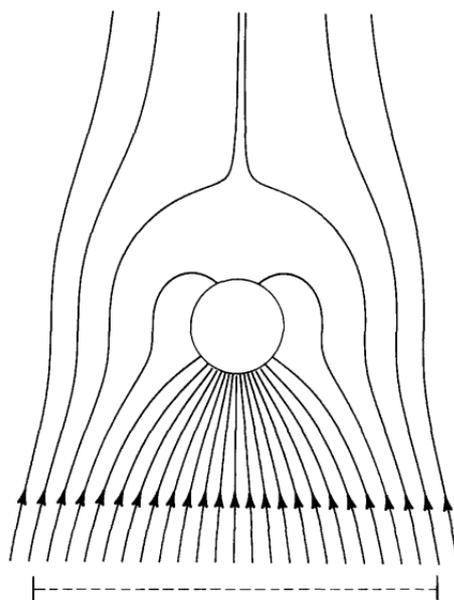


Figura 4.5. Líneas de campo del vector de Poynting (excluido el campo dispersado) alrededor de una partícula pequeña de aluminio, excitada por luz con energía de 8.8eV . Las líneas punteadas indican el tamaño efectivo de la esfera para la absorción de la luz incidente. [Craig F. Bohren, 1983]

Esta imagen fue mostrada en el artículo de Bohren sobre la absorción de partículas pequeñas, muestra que esta partícula de aluminio presenta una eficiencia que corresponde a un área 18 veces mayor que el área de su sección transversal geométrica, lo que implica que el radio de absorción es 4.2 veces mayor que su radio geométrico. Este fenómeno no sucede a cualquier frecuencia, por ejemplo, la misma partícula excitada a 5eV no muestra estas líneas de campo, más bien se obtiene un resultado donde la absorción es mínima. En la figura 4.6 se muestra la misma partícula excitada a 5eV , donde se encuentra una eficiencia de 0.1, un valor que se esperaría de una partícula pequeña.

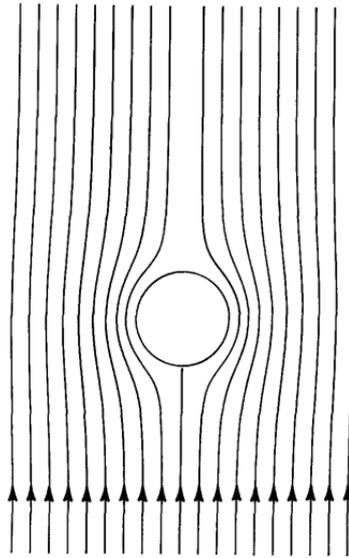


Figura 4.6. Líneas de campo del vector de Poynting (excluido el campo dispersado) alrededor de una partícula pequeña de aluminio, excitada por luz con energía de 5eV . [Craig F. Bohren, 1983]

Con los comentarios en esta sección concluimos en primer lugar que las partículas metálicas como las nuestras -excitadas a la frecuencia indicada- tienen una capacidad de absorción importante. Vemos que a estas frecuencias indicadas, que generan una mayor absorción, el flujo de energía o irradiancia determinada por el vector de Poynting se ve favorecido. Ya que este flujo nos da información sobre cómo se ha degradado la luz en energía a través del material, podemos identificar sus valores máximos como resonancias plasmónicas en nuestras estructuras.

Hemos omitido el cálculo de la sección transversal dada la complejidad de las geometrías en nuestro trabajo, por lo que nos limitaremos a estudiar las resonancias plasmónicas a partir del promedio temporal del vector de Poynting. Estos valores representan el fundamento de los resultados en esta tesis.

4.4. Observaciones sobre el método

Con todo lo anterior podemos hacer las siguientes observaciones:

- El FDTD es un método numérico para solucionar las ecuaciones de Maxwell rotacionales.
- El FDTD es una aproximación en el volumen, lo que significa que los recursos computacionales requieren incrementarse con el tamaño del sistema, incluyendo las partículas y la región donde son determinados los campos.
- Calcular los campos puede ser costoso computacionalmente si son necesarias las propiedades del campo lejano.
- Cubre un rango amplio de frecuencias con una sola simulación.
- Pertenece a la clase de métodos numéricos basados en redes (diferencias finitas).
- El método de discretización convierte las ecuaciones diferenciales en un sistema de ecuaciones lineales que se resuelve matricialmente.
- Calculando \vec{E} y \vec{H} en todo el dominio computacional, podemos obtener animaciones del movimiento del campo en el modelo.
- Permite especificar el material en todos los puntos del dominio computacional.
- La discretización de la malla limita el tamaño de la estructura, mientras más fina la malla, más grande el tiempo de solución.
- El dominio computacional debe ser finito, deben implementarse fronteras absorbentes en el espacio de simulación como ABCs (absorbing boundary conditions) o PML (perfectly matched layer).

CAPÍTULO 5

Construcción y posición de las nanoestructuras

Dado que el método que se utilizó para este trabajo es el FDTD resulta importante describir la construcción y posición de las nanoestructuras que se estudiaron en el contexto del método numérico.

En la sección anterior se dio un breve panorama del método FDTD y el dominio computacional. El programa que utilizamos para realizar los cálculos de los campos eléctrico y magnético es un programa casero escrito en paralelo y en el lenguaje de programación Fortran (conocido también como Fortran 90, realizado por el investigador Maxim Sukharev [24]). El programa se ejecutó con dieciséis procesadores de la supercomputadora tipo clúster Miztli, que integra un conjunto de computadoras que son capaces de trabajar coordinadamente y al mismo tiempo como una sola. En el apartado de referencias se encuentra adjunta la página web oficial del Laboratorio Nacional de Cómputo de Alto Desempeño (LANCAD) con mayores detalles técnicos sobre este clúster. Es importante mencionar la cantidad de procesadores ya que este número se encuentra íntimamente ligado a la construcción de la estructura y su posición.

5.1. La estructura en el dominio computacional

El dominio computacional está dividido por dieciséis losas iguales que se superponen para formar un cubo de 320nm por lado, por el centro de estas losas pasa el eje Z , la distancia entre cada punto definido en este espacio corresponde al parámetro $dx = 1nm$, así es como llamamos al tamaño de la celda. Por lo tanto podemos notar que es en el eje Z donde se define la paralelización, que cada losa corresponde a un procesador y que cada procesador tiene a su vez veinte planos asociados con separación de 1nm.

Como se mencionó anteriormente, el dominio computacional es un espacio finito y para delimitarlo es indispensable definir fronteras que permitan atenuar las ondas salientes de la región computacional sin perder el sentido físico del fenómeno que se estudia, en este programa las fronteras son del tipo PML, un material idealizado, perfectamente absorbente que no permite reflexión al interior, las fronteras PML toman 20nm de los bordes que limitan el dominio computacional.

5.1.1. PML

Como se comentaba anteriormente, el dominio computacional es finito. Las ondas que salen de una fuente que se simula propagándose en el vacío llegarán eventualmente al límite de la región computacional, y si las fronteras no están definidas por alguna condición de absorción, estas ondas se reflejarán hacia el espacio de interés. En estos casos no hay forma de diferenciar si las ondas detectadas son reales o son reflejos. El problema de las fronteras es una característica importante del FDTD, existen otras opciones para abordarlo pero en este trabajo usamos las capas perfectamente acopladas o PML (Perfectly Matched Layer).

Las PML fueron propuestas en 1994 por Jean-Pierre Berenger [25], su uso reduce el coeficiente de reflexión de las ondas a 10^{-8} . La idea en las PML es redefinir los

campos asociando constantes de permitividad eléctrica y permeabilidad magnética ficticias (ϵ_F, μ_F) que cumplan las condiciones necesarias para atenuar los campos en la frontera.

En su artículo de 1995 [26], Sacks muestra dos condiciones para las PML. Ilustrando esas condiciones, suponiendo que la simulación es en 2D [4] se tiene:

1.- La impedancia que viene del medio al PML debe ser constante

$$\eta_0 = \eta_m = \sqrt{\frac{\mu_{Fx}^*}{\epsilon_{Fx}^*}} \quad (5.1)$$

2.- En la dirección perpendicular a la frontera, la función dieléctrica y la permeabilidad magnética complejas denotadas por * deben ser el inverso de éstas en la otra dirección:

$$\epsilon_{Fx}^* = \frac{1}{\epsilon_{Fy}^*} \quad (5.2)$$

$$\mu_{Fx}^* = \frac{1}{\mu_{Fy}^*} \quad (5.3)$$

suponiendo que tales cantidades tienen la forma

$$\epsilon_{Fm}^* = \epsilon_{Fm} + 4\pi \frac{\sigma_{Dm}}{i\omega} \quad (5.4)$$

$$\mu_{Fm}^* = \mu_{Fm} + 4\pi \frac{\sigma_{Hm}}{i\omega} \quad (5.5)$$

para $m = x$ o y .

Ahora, si se eligen los parámetros de la forma

$$\epsilon_{Fm} = \mu_{Fm} = 1 \quad (5.6)$$

$$\sigma_{Dm} = \sigma_{Hm} = \sigma_D \quad (5.7)$$

se cumplen las dos condiciones mencionadas.

Entonces, por ejemplo, en el dominio de Fourier, donde $\frac{d}{dt}$ se convierte en $i\omega$, la ecuación del capítulo anterior (4.10) con su constante ficticia asociada ϵ_{Fm} se ve como

$$i\omega D_z * \epsilon_{Fz}^* = c * \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) \quad (5.8)$$

sustituyendo ϵ_{Fz}^* por su valor dadas las condiciones 1 y 2

$$i\omega D_z \left(1 + 4\pi \frac{\sigma_D}{i\omega} \right) = c * \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) \quad (5.9)$$

de esta manera podemos ver que definiendo σ_D de tal forma que incremente al acercarse a las fronteras, el campo D_z se verá atenuado. Similarmente para las componentes de H .

Las PML por lo tanto, son capas delgadas de un material idealizado que rodean el dominio computacional y que simulan la absorción perfecta de la radiación incidente. Como podemos ver en la ecuación anterior, la radiación no se absorbe propagándose en el nuevo medio, sino que logra atenuar los campos antes de entrar en contacto con las paredes, es la característica que se busca en estas aproximaciones. Las PML son una de las opciones más eficientes para lograrlo.

5.1.2. Esquema del dominio computacional

La fuente emite un pulso con longitud de onda en el ultravioleta cercano del tipo

$$E_{Pulso} = E_0 \text{sen}\left(\frac{\pi t}{\tau}\right) \cos(\omega t) \quad (5.10)$$

donde $\tau = 0,36 \times 10^{-15} s$ es la duración del pulso, $E_0 = 1$ el pico de amplitud del

pulso incidente, $t = ndt$ el tiempo con n entero y $dt = 0,0016 \times 10^{-15}s$ (0.0016fs), $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ es la frecuencia del pulso con $\lambda = 400nm$.

Los elementos principales de la simulación, la estructura, la fuente y las paredes absorbentes, así como la posición en el dominio computacional de estos elementos se muestra en el siguiente diagrama, que corresponde a un corte transversal del cubo que define el dominio computacional en el plano $X - Z$.

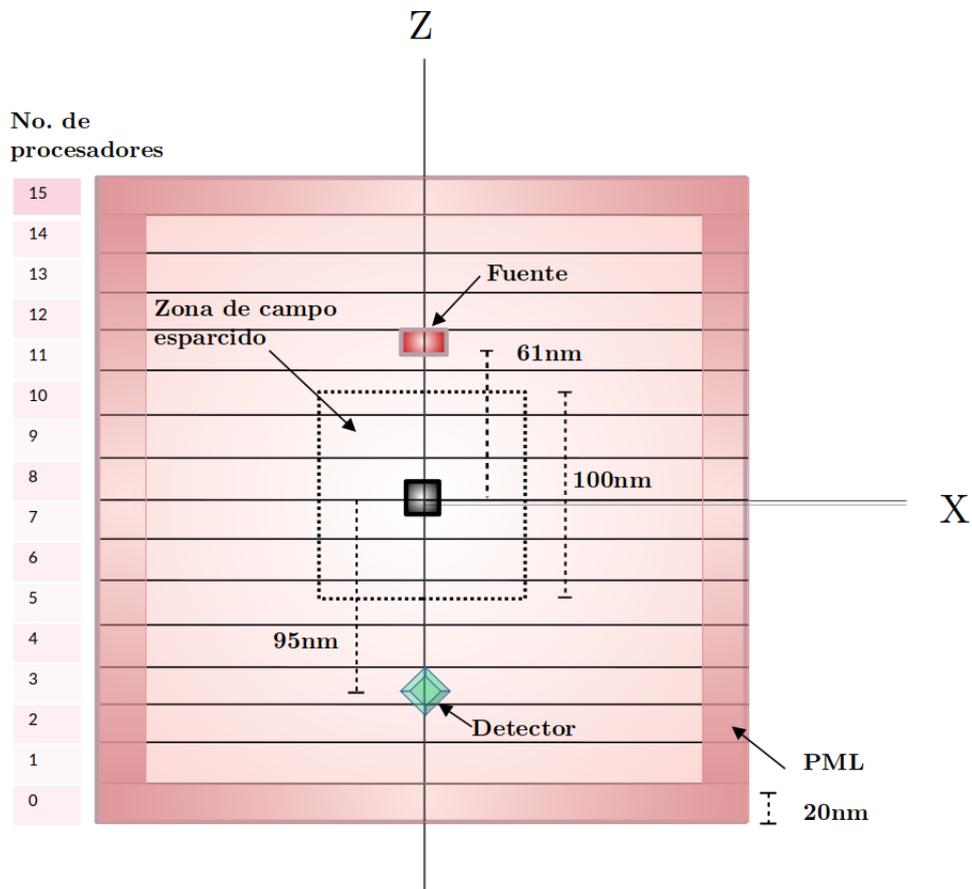


Figura 5.1. Esquema del dominio computacional

En la región oscura se encuentra posicionada la nanoestructura, a una distancia de 61nm del centro sobre el lado positivo del eje Z se encuentra fija la fuente, las paredes absorbentes abarcan 20nm hacia adentro en los límites de la región computacional y el espacio de 50nm alrededor del centro de la nanoestructura corresponde

a la zona de campo esparcido o la zona del campo cercano, es decir el área que cumple que $d < 0,1(\frac{\lambda}{2\pi})$ si d es la distancia que rodea la estructura. El dominio computacional abarca todo el volumen del cubo de 320nm así el FDTD calcula los campos eléctrico y magnético para cada punto definido en este espacio por la celda de Yee.

5.2. Construcción de las nanoestructuras

El volumen de las nanoestructuras cóncavas se define a través de la devastación de las caras de un cubo sólido de lados $L = 30nm$ con dos funciones, para un caso esferas y para el otro caso la intersección de dos cilindros, ambos con radios R y distancias d al origen.

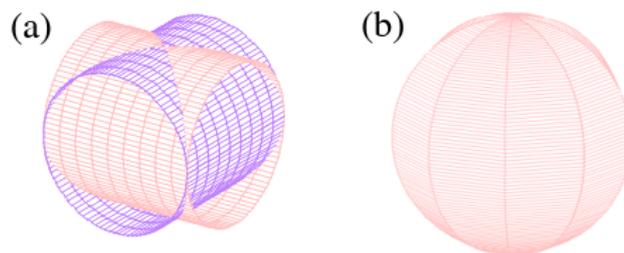


Figura 5.2. Funciones que restringen el volumen de las nanoestructuras.

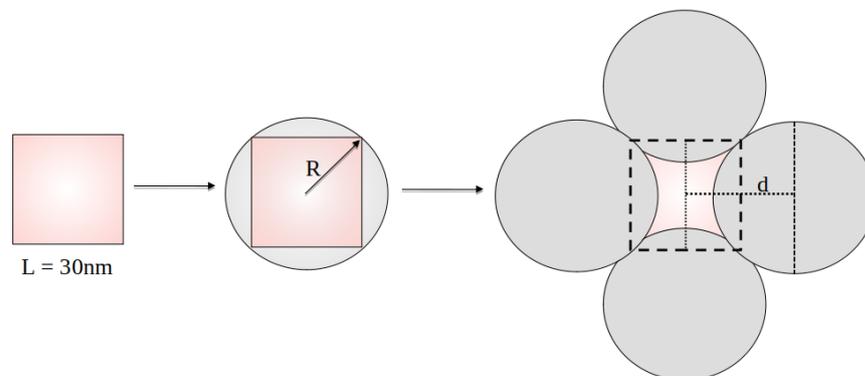


Figura 5.3. Corte transversal de la construcción de las nanoestructuras.

Para cada eje las funciones que restringen el volumen de las estructuras correspondientes son

(a) Intersección del cubo sólido con cilindros

$$\sqrt{\frac{R^2}{2} - y^2} - d \leq x \leq -\sqrt{\frac{R^2}{2} - y^2} + d \quad (5.11)$$

$$\sqrt{\frac{R^2}{2} - z^2} - d \leq x \leq -\sqrt{\frac{R^2}{2} - z^2} + d \quad (5.12)$$

$$\sqrt{\frac{R^2}{2} - x^2} - d \leq y \leq -\sqrt{\frac{R^2}{2} - x^2} + d \quad (5.13)$$

$$\sqrt{\frac{R^2}{2} - z^2} - d \leq y \leq -\sqrt{\frac{R^2}{2} - z^2} + d \quad (5.14)$$

$$\sqrt{\frac{R^2}{2} - y^2} - d \leq z \leq -\sqrt{\frac{R^2}{2} - y^2} + d \quad (5.15)$$

$$\sqrt{\frac{R^2}{2} - x^2} - d \leq z \leq -\sqrt{\frac{R^2}{2} - x^2} + d \quad (5.16)$$

(b) Intersección del cubo sólido con esferas

$$\sqrt{\frac{R^2}{2} - y^2 - z^2} - d \leq x \leq -\sqrt{\frac{R^2}{2} - y^2 - z^2} + d \quad (5.17)$$

$$\sqrt{\frac{R^2}{2} - x^2 - z^2} - d \leq y \leq -\sqrt{\frac{R^2}{2} - x^2 - z^2} + d \quad (5.18)$$

$$\sqrt{\frac{R^2}{2} - x^2 - y^2} - d \leq z \leq -\sqrt{\frac{R^2}{2} - x^2 - y^2} + d \quad (5.19)$$

Debido a que la nanoestructura está definida con una cantidad discreta de puntos las variaciones pequeñas de los radios y distancias de las esferas y cilindros con las que se realiza la devastación provocan cambios drásticos en la concavidad de la nanoestructura, por este motivo se eligieron un par de radios y distancias ideales que forman estructuras suaves y que a su vez concuerdan con nanocubos cóncavos que se han estudiado experimentalmente.

Los radios R y distancias d al origen de las figuras con que se lograron las concavidades dependen de la longitud L del nanocubo inicial

$$R = \frac{1}{\sqrt{2}}L, \frac{1}{\sqrt{2}}(L + 1) \quad (5.20)$$

$$d = L, (L - 1) \quad (5.21)$$

Se construyeron tres tipos de estructuras: un cubo simple sin devastación, dos cubos devastados por esferas con mismo radio y distancias al origen diferentes y dos cubos devastados por la intersección de dos cilindros de radios diferentes y misma distancia al origen de la estructura.

Las figuras que se muestran a continuación fueron generadas por el FDTD, las componen una cantidad discreta de puntos los cuales están definidos por la red del FDTD separados por $dx = 1nm$ como se mencionó en la sección anterior. Los puntos con los que se construyen las estructuras representan el material del que están hechas, en este trabajo el material de interés es la plata.

Para facilitar la lectura en la sección de resultados llamaremos a cada estructura por casos:

Caso 1: Cubo de lados $L = 30nm$

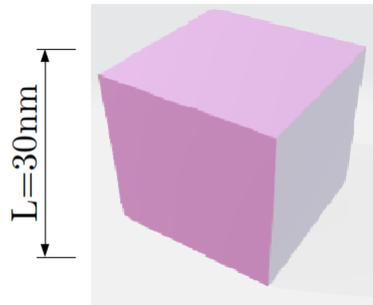


Figura 5.4. Caso 1

Caso 2: Cubo devastado con esferas de radio $R = \frac{30}{\sqrt{2}}nm$ a una distancia $d = 30nm$ del origen.

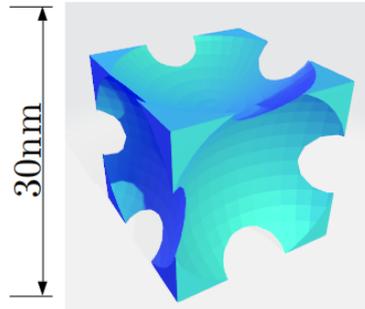


Figura 5.5. Caso 2

Caso 3: Cubo devastado con esferas de radio $R = \frac{30}{\sqrt{2}}nm$ a una distancia $d = 29nm$ del origen.

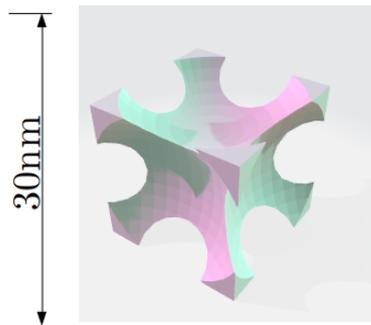


Figura 5.6. Caso 3

Caso 4: Cubo devastado con cilindros de radio $R = \frac{30}{\sqrt{2}}nm$ a una distancia $d = 30nm$ del origen.

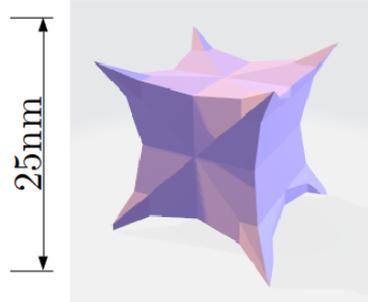


Figura 5.7. Caso 4

Caso 5: Cubo devastado con cilindros de radio $R = \frac{31}{\sqrt{2}}nm$ a una distancia $d = 30nm$ del origen.

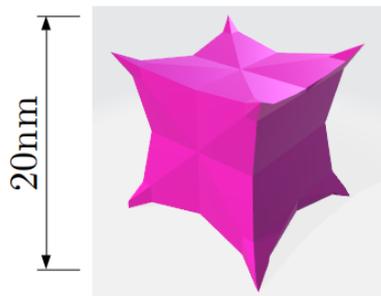


Figura 5.8. Caso 5

5.3. Orientación de la estructura respecto a la polarización de la luz

En estudios teóricos y experimentales se ha observado que las resonancias plasmónicas de las nanoestructuras con geometrías bien definidas presentan sensibilidad con respecto a la polarización de la luz incidente. Tomando en cuenta que el pulso se

propaga en $-Z$ con polarización lineal en el eje X , es posible rotar la estructura mediante una transformación de coordenadas con los ángulos de Euler para dirigir la nanoestructura de tal forma que la polarización del haz incida con tres diferentes orientaciones.

La imagen siguiente muestra la orientación de las nanoestructuras respecto a la polarización de la luz, en todos los casos la polarización del pulso incidente es en el eje X . En la figura 5.9.A las caras del cubo son perpendiculares a los ejes y la línea que marca la polarización une dos aristas paralelas en una de las caras del cubo. En la figura 5.9.B se realizó una rotación de $\pi/4$ respecto al eje Z , en esta orientación la línea que marca la polarización tiene mayor longitud y une dos vértices opuestos en una de las caras del cubo. En la figura 5.9.C se realizó una rotación de $\pi/4$ respecto al eje X donde la línea de polarización cae sobre uno de los bordes del cubo. Las rotaciones se hicieron para los cinco casos de estudio y se calcularon los campos eléctrico y magnético para cada caso.

Con el mismo fin que en la sección anterior, etiquetaremos cada rotación como A, B y C.

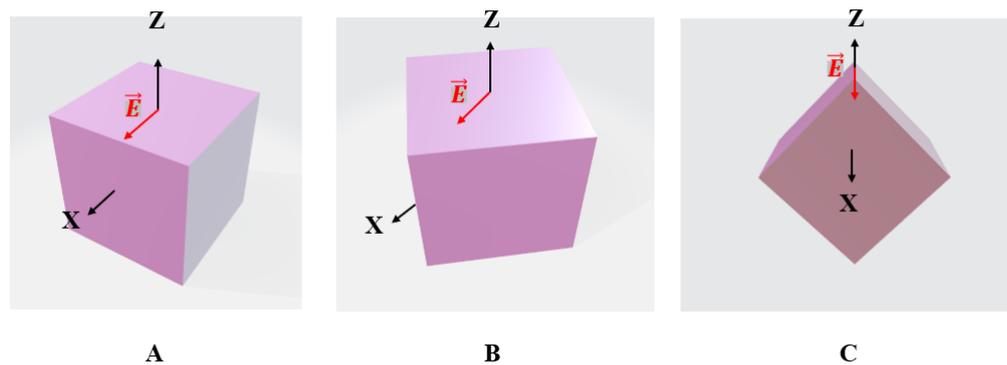


Figura 5.9. Orientación del nanocubo sólido respecto a la polarización de la luz. La polarización del haz incidente siempre es en X . **A:** Cubo inicial con los ejes perpendiculares a sus caras. **B** Cubo inicial rotado $\pi/4$ respecto al eje Z . **C** Cubo inicial rotado $\pi/4$ respecto al eje X .

CAPÍTULO 6

Resultados

Cuando la luz interactúa con una partícula que tiene una dimensión mucho menor que su longitud de onda, la partícula se polariza y aparece una distribución de carga inducida sobre la superficie. La aparición de cargas positivas y negativas en la superficie de la partícula implica que existe una distribución del campo localizada alrededor de la superficie, en sistemas como éste la escala de la partícula y la variación de la densidad de carga inducida resultan ser mucho más pequeñas que la longitud de onda dando lugar a una distribución de campo local unida a las cargas superficiales.

A diferencia de un plasmón que vive en una superficie infinita, un plasmón que existe en una superficie cerrada, como una esfera u otra partícula, no posee una dispersión continua. En cambio, la estructura del modo del plasmón cambia a un conjunto discreto de términos de resonancias. En este capítulo se exponen los resultados obtenidos para las resonancias plasmónicas con el método FDTD. Las nanoestructuras a considerar son aquellas descritas con detalle en el capítulo 5. La función dieléctrica para la plata en estos cálculos se ajusta por el modelo de Drude discutido en secciones anteriores. Todas las estructuras metálicas están fijas en el origen del dominio computacional, se encuentran embebidas en el aire, iluminadas con una fuente que se propaga en $-Z$ con luz linealmente polarizada en X . Los parámetros

que caracterizan al material en el modelo de Drude son $\omega_p = 1,7601 \times 10^{16} rad/s$, $\epsilon_\infty = 8,926$ y $\gamma = 3,0841 \times 10^{14} rad/s$, correspondientes a la constante dieléctrica relativa a frecuencia infinita, frecuencia del plasma de bulto y factor de amortiguamiento, respectivamente, consideradas como las más adecuadas para describir la región espectral de interés [24]. Los resultados se mostrarán como se menciona en el capítulo anterior, por casos y la orientación de las estructuras estará denotada como **A**, **B** y **C**. Un esquema de la polarización del campo eléctrico incidente se muestra en cada subsección.

6.1. Vector de Poynting

En nuestro sistema quisimos determinar el campo local dentro y alrededor de la nanopartícula metálica para así calcular el promedio temporal del vector de Poynting y obtener los valores de las resonancias. Como ya se ha mencionado estos valores son sensibles ante la orientación, forma y tamaño, por lo que presentaremos los resultados por subsecciones, una para cada estructura, primero con las comparaciones de las resonancias respecto a la orientación de la partícula con la polarización de la luz y después compararemos las resonancias en función de su devastación y tamaño. Las partículas fueron iluminadas con un láser pulsado cuya forma se muestra en la ecuación (5.1). La excitación tiene una duración fija que es $\tau = 0,36 fs$. La duración de la simulación fue de $160 fs$. Las resonancias se muestran como el máximo del promedio del vector de Poynting $\langle \vec{\mathcal{S}}_z \rangle$ en función de la energía $\hbar\omega$ [eV].

6.1.1. Caso 1

La orientación de la estructura en el Caso 1 se muestra en la figura 5.9. El promedio del vector de Poynting se calculó para las tres orientaciones mencionadas en el capítulo anterior.

Los valores de las resonancias para cada orientación en esta primera estructura se muestran en la tabla 6.1.

Orientación	1er máximo $\langle \vec{S}_z \rangle$
A	3,17 eV
B	3,18 eV
C	3,13 eV

Cuadro 6.1. Resonancias plasmónicas en el Caso 1

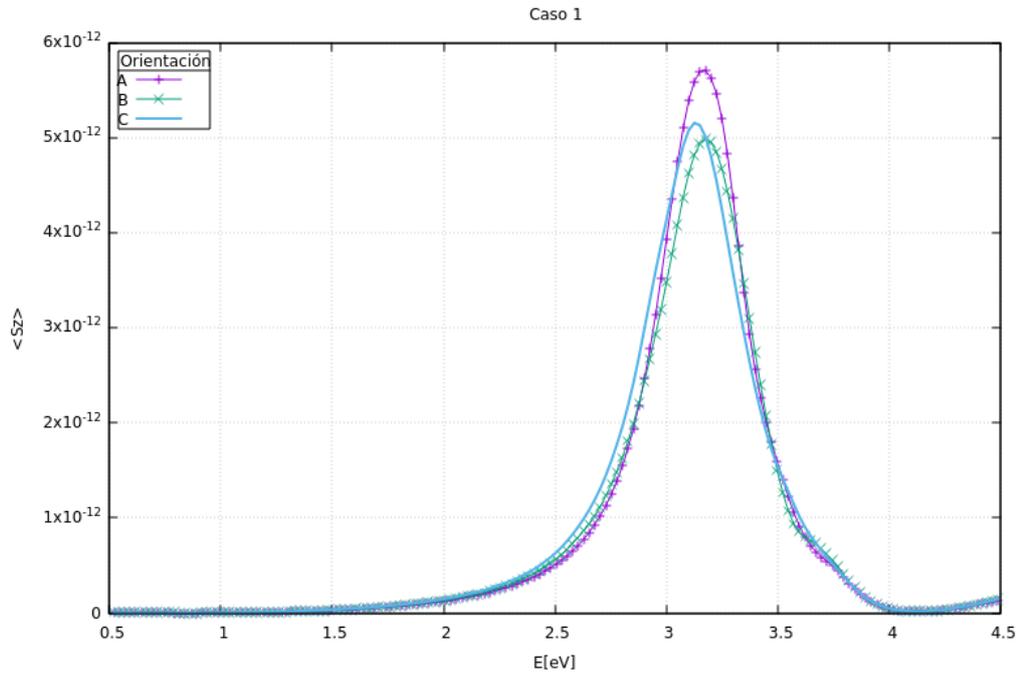


Figura 6.1. Máximos del promedio del vector de Poynting en función de la energía [eV] para el Caso 1 con orientaciones **A**, **B** y **C**

Los resultados en la tabla anterior nos muestran que no se percibe sensibilidad importante ante el cambio de orientación en el cubo sin devastar, aparece sólo una resonancia para cada rotación que no cambia notablemente en energía mas que

ligeramente en intensidad, como se aprecia en la figura 6.1. Los valores de las resonancias se encuentran en la región cercana al visible, como podría esperarse y se ha mencionado, ya que es la región en la que responde la plata a la excitación óptica.

6.1.2. Caso 2

En la tabla 6.2 se muestran los valores de las resonancias para el Caso 2, en la figura 6.3 podemos notar que para la orientación **B** (cuando el cubo es rotado sobre el eje Z) aparece una nueva resonancia con una intensidad menor. El cubo cóncavo con las tres orientaciones se muestra en la figura 6.2.

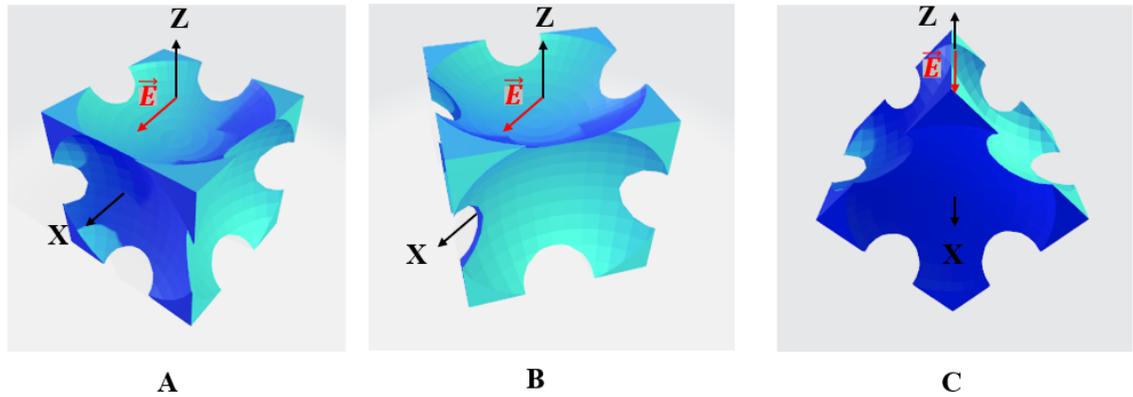


Figura 6.2. Caso 2. Orientaciones **A**, **B** y **C**

Los valores numéricos de las resonancias para las tres orientaciones de la estructura se muestran en la tabla 6.2. Las curvas obtenidas del promedio del vector de Poynting en función de la energía se encuentran en la figura 6.3.

Orientación	1er máximo $\langle \vec{S}_z \rangle$	2do
A	2,61 eV	-
B	2,14 eV	2,68 eV
C	2,48 eV	-

Cuadro 6.2. Resonancias plasmónicas en el Caso 2

Para la orientación **B** tenemos un segundo valor muy cercano al valor máximo

de $\langle \vec{S}_z \rangle$ en la orientación **A** pero con una intensidad menor que puede verse en las curvas obtenidas mostradas en la figura 6.3.

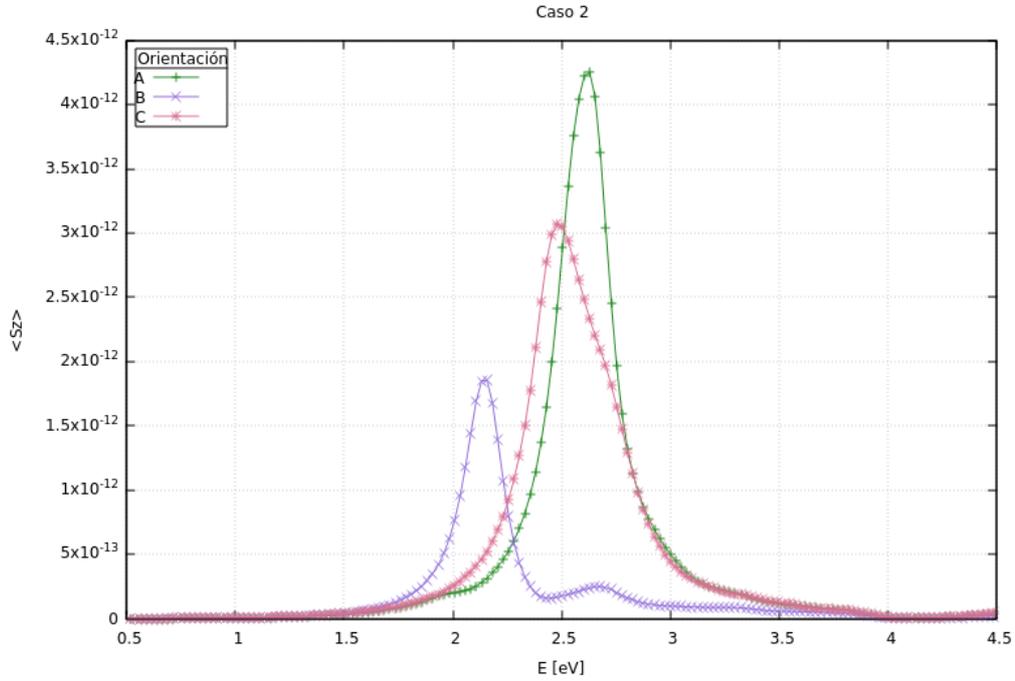


Figura 6.3. Máximos del promedio del vector de Poynting en función de la energía [eV] para el Caso 2 con orientaciones **A**, **B** y **C**

Podemos ver que los máximos se encuentran en regiones cercanas al visible (1.65-3.1eV). A partir de la orientación **A** las resonancias presentan un corrimiento hacia el rojo (0.0012-1.65eV) en el espectro electromagnético con una disminución en la intensidad. El valor más cercano en intensidad y energía a la resonancia de la orientación **A** es la correspondiente a la orientación **C**, donde la polarización cae paralela a la diagonal del nanocubo. Seguido se encuentra que para la orientación **B** aparece un segundo máximo con menor intensidad pero en una frecuencia muy cercana a la orientación **A**. Las resonancias en este nanocubo presentan notable sensibilidad a la orientación respecto a la polarización de la luz, una rotación de $\pi/4$ respecto al eje Z genera una segunda resonancia.

6.1.3. Caso 3

Para esta nanoestructura se eligió una distancia menor de las esferas al origen para lograr una concavidad mayor. De la misma forma que en las estructuras pasadas, se calculó el promedio del vector de Poynting para tres orientaciones.

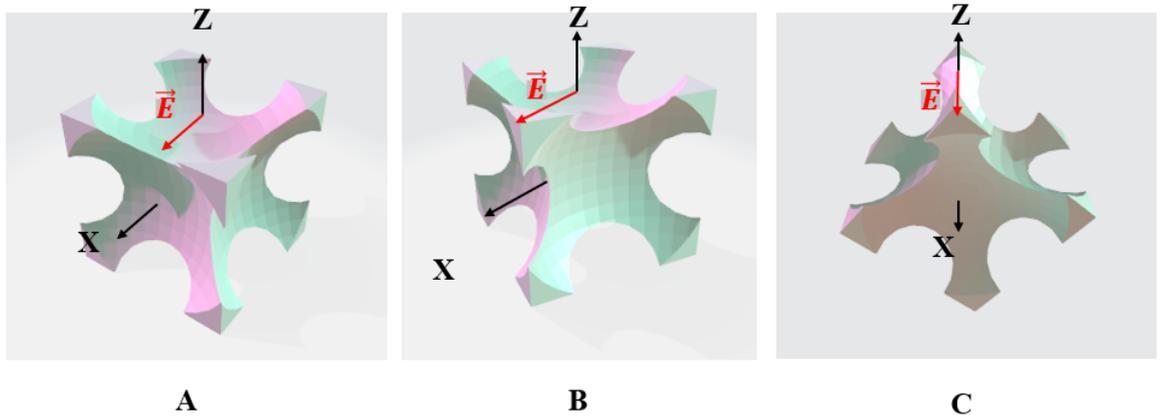


Figura 6.4. Caso 3. Orientaciones A, B y C

Las resonancias para las tres orientaciones se muestran en la tabla 6.3.

Orientación	1er máximo $\langle \vec{S}_z \rangle$	2do
A	2,11 eV	-
B	2,15 eV	2,69 eV
C	2,14 eV	-

Cuadro 6.3. Resonancias plasmónicas en el Caso 3

Vemos que nuevamente para la figura rotada sobre el eje Z (orientación **B**) tenemos un segundo valor de resonancia igualmente con una intensidad menor. Las curvas de estas resonancias se muestran en la figura 6.5.

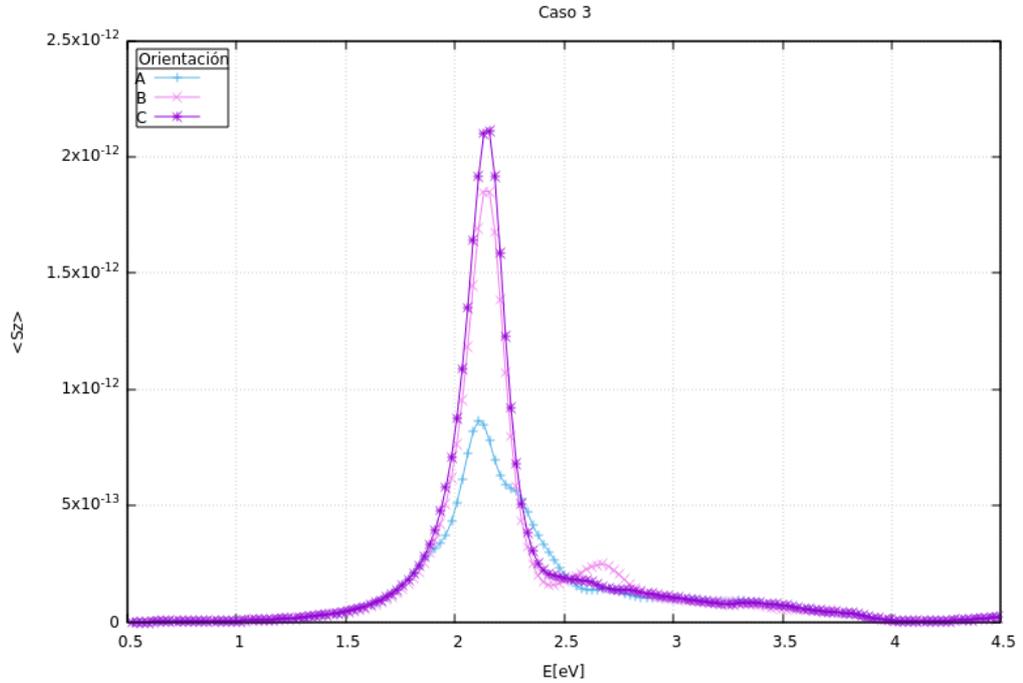


Figura 6.5. Máximos del promedio del vector de Poynting en función de la energía [eV] para el Caso 3 con orientaciones **A**, **B** y **C**

En esta tercera estructura, a diferencia de las anteriores, la resonancia con mayor intensidad y energía no es la correspondiente a la partícula con orientación **A**, aunque las tres tienen sus máximos muy cercanos la primera tiene una intensidad notablemente menor, de casi un orden de magnitud, mientras que los valores para la misma figura rotada son mayores en intensidad. Para este caso la sensibilidad de la estructura a la rotación es mínima, vemos que las energías correspondientes a la resonancia del plasmón no presentan cambios considerables, a excepción de la segunda resonancia que se generó a partir de la orientación **B** esquematizada en la figura 6.4. Los máximos no presentan corrimiento, se encuentran al igual que en las estructuras anteriores en la región del visible con la segunda resonancia generada hacia el ultravioleta en el espectro electromagnético.

6.1.4. Caso 4

La nanoestructura correspondiente al caso 4 mantiene la longitud de sus bordes cercana al cubo original, pero con una concavidad mucho más pronunciada que la generada por esferas del mismo radio a la misma distancia. El cambio de forma, junto con la rotación y la disminución del volumen, nos generan resultados considerablemente diferentes a los anteriores principalmente en la intensidad de las resonancias y los nuevos máximos generados por la rotación.

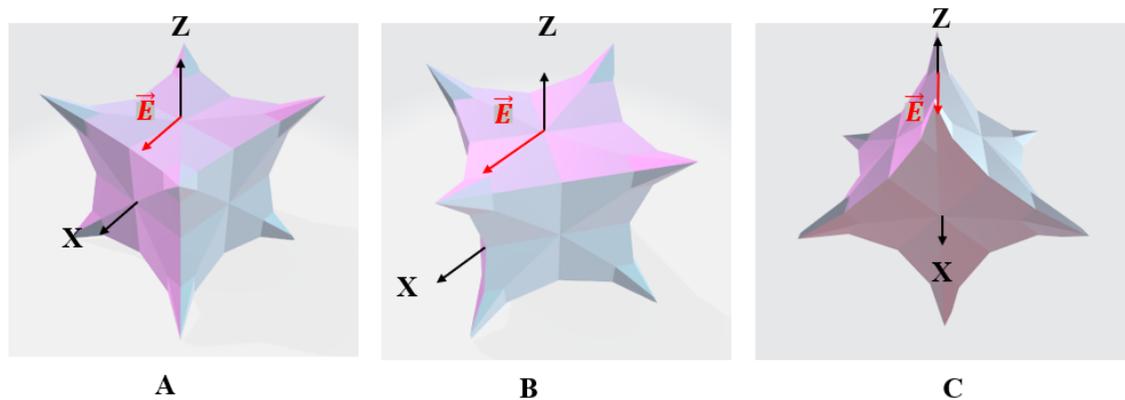


Figura 6.6. Caso 4. Orientaciones A, B y C

En la tabla 6.4 podemos ver que para esta nanoestructura aparece un número mayor de resonancias que en las partículas anteriores, los primeros máximos se encuentran en la misma región del espectro, cercanos al visible, mientras que los segundos, terceros y cuartos se generan hacia el rojo. En la figura 6.7 se muestran las curvas de las resonancias, la primera diferencia más notable respecto a las estructuras anteriores es la disminución en la intensidad de las resonancias, esto puede atribuirse a la reducción del volumen a la estructura. La segunda diferencia es la aparición de nuevos máximos en las tres orientaciones.

Orientación	1er máximo $\langle \vec{S}_z \rangle$	2do	3ro	4to
A	3,32 eV	2,55	1,72 eV	-
B	3,23 eV	2,52 eV	1,59 eV	-
C	3,26 eV	2,66 eV	2,45 eV	1,47 eV

Cuadro 6.4. Resonancias plasmónicas en el Caso 4

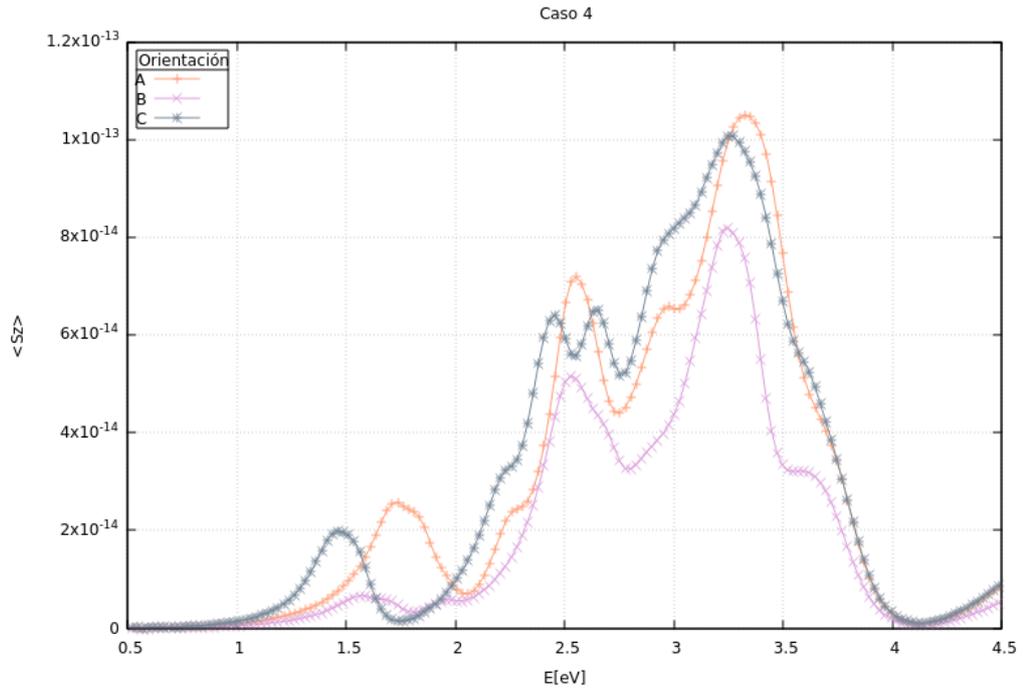


Figura 6.7. Máximos del promedio del vector de Poynting en función de la energía [eV] para el Caso 4 con orientaciones **A**, **B** y **C**

6.1.5. Caso 5

La nanoestructura del Caso 5 presenta una concavidad menos pronunciada y unos bordes menos afilados que la partícula anterior, el incremento de los radios por 1nm redujo la longitud de las aristas por 1/3. Este nanocubo cóncavo mide 20nm por lado, las esquinas están ligeramente elongadas y la superficie que delimita las caras del nanocubo es casi plana, por lo que la polarización del campo cae ahora sobre una sección menos complicada en la primera y tercera orientación.

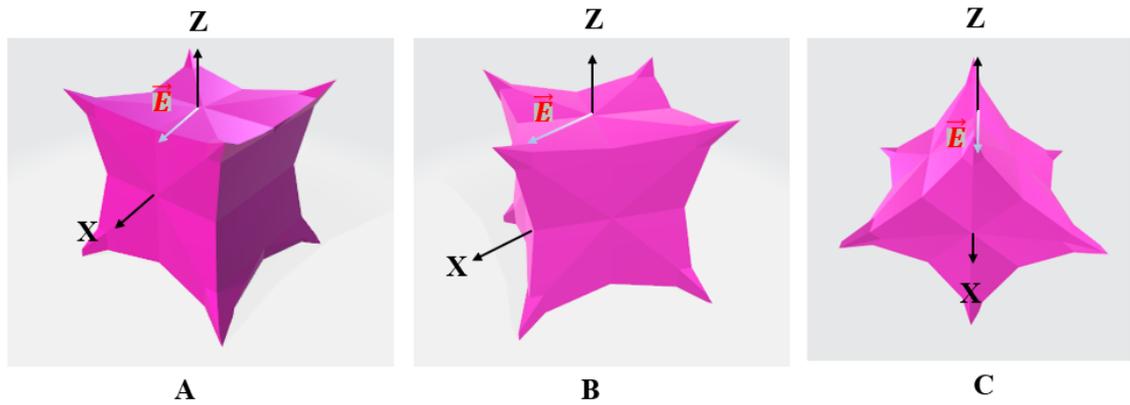


Figura 6.8. Caso 5. Orientaciones **A**, **B** y **C**

Las resonancias plasmónicas se muestran en la tabla 6.5. Vemos que las resonancias se mantienen en la región del visible. El primer máximo para la orientación **A** presenta un valor menor de energía, mientras que el segundo máximo presenta un valor mayor. Las rotaciones generaron una tercera resonancia en las dos últimas orientaciones, las resonancias para ambas se encuentran en la misma posición. Las curvas se muestran en la figura 6.9.

Orientación	1er máximo $\langle \vec{S}_z \rangle$	2do	3ro
A	2,44 eV	3,33 eV	-
B	3,25 eV	2,52 eV	1,56 eV
C	3,25 eV	2,52 eV	1,56 eV

Cuadro 6.5. Resonancias plasmónicas en el Caso 5

Las resonancias de esta estructura están alrededor de los valores del Caso 4 y con una intensidad similar. En esta estructura menos picuda y con devastaciones menos pronunciadas, la sensibilidad de las resonancias respecto a la orientación pudo verse sólo en el sistema **A**, donde la polarización del campo incide paralela a las aristas del cubo pero por en medio de la superficie ligeramente curvada que delimita las caras. Esta orientación generó dos resonancias en la región del visible con intensidades cercanas.

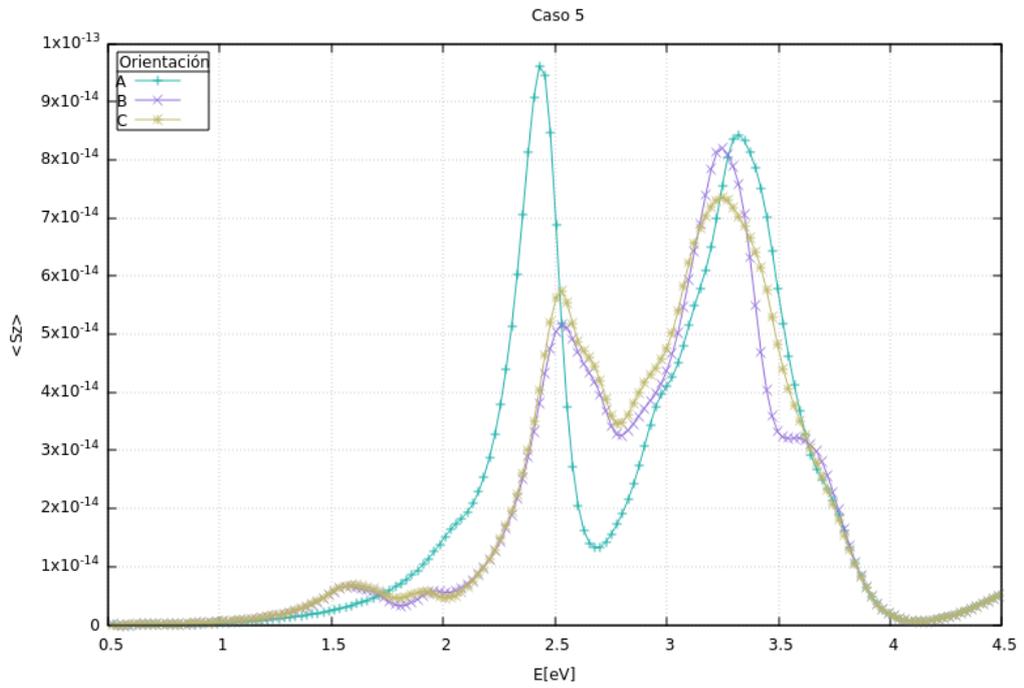


Figura 6.9. Máximos del promedio del vector de Poynting en función de la energía [eV] para el Caso 5 con orientaciones **A**, **B** y **C**

En las orientaciones **B** y **C** no se mostraron cambios importantes en las resonancias, el campo incidente que interactúa primeramente con las puntas del cubo no presentó sensibilidad a la orientación, la distancia entre esquinas adyacentes y opuestas no afectó, por lo que no se detectaron cambios en las resonancias para las orientaciones **B** y **C** mas que una muy pequeña variación en la intensidad.

6.1.6. Desplazamiento del vector de Poynting según la concavidad de los nanocubos

Además del desplazamiento del máximo de $\langle \vec{S}_z \rangle$ debido a las rotaciones en cada caso, podemos observar que existe corrimiento respecto al cambio de concavidad. En la siguiente figura mostramos el promedio $\langle \vec{S}_z \rangle$ para los cinco casos en la orientación **A**.

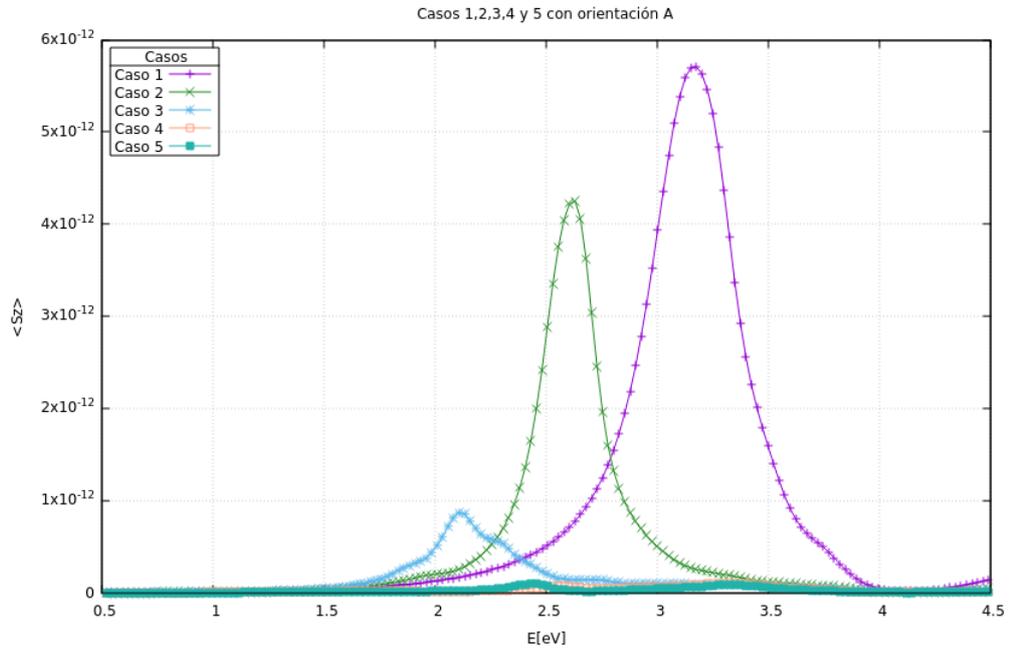


Figura 6.10. Máximos del promedio del vector de Poynting en función de la energía[eV] para los cinco casos en la orientación **A**.

Como ya se ha mencionado, el cambio en las concavidades de los nanocubos representa un cambio de forma y volumen en la estructura que afecta directamente en su respuesta a la excitación óptica. En la figura 6.10 notamos que el cambio de forma y reducción de volumen genera un corrimiento de las resonancias hacia el rojo. También existe una reducción de intensidad en los picos que atribuimos al decremento de volumen en las estructuras.

6.2. Distribución del campo sobre las estructuras

La distribución del campo sobre las estructuras nos provee una idea del confinamiento del campo eléctrico en la superficie. Es algo que resulta de interés pues aprovechar el confinamiento del campo en una región pequeña da lugar a la posibilidad de aumentar y mejorar el rendimiento de materiales ópticos.

Para construir las imágenes a partir de los valores del campo eléctrico es importante elegir un tiempo dado después de emitido el pulso, recordando que la oscilación de la carga inducida depende del tiempo y que lo óptimo en nuestro caso es visualizar una animación de la variación de la carga durante cierto periodo.

De las especificaciones mencionadas en el capítulo 5, tenemos que la duración del pulso es de .36fs. Para saber en qué instante deberíamos empezar a tomar las imágenes, calculamos el tiempo en que el pulso llega a cada estructura. Para cada una se tomaron 30 imágenes iniciando en $t = 1,6fs$.

Los resultados que obtuvimos para los campos en función del tiempo representan una superposición de frecuencias para cada t , por lo que una imagen del módulo del campo a un instante no nos muestra un modo normal, sino un conjunto de modos superpuestos. Entonces, aunque no nos es posible distinguir una distribución del campo para una frecuencia dada y de esta forma asociarlo a un modo dipolar, cuadrupolar u otro, podemos rescatar cierta información de las imágenes obtenidas. Suponemos en este caso que alguno de los modos superpuestos es predominante, y de esta forma darnos una idea de qué tipo de distribución es importante.

Denotamos el módulo del campo eléctrico como $|\vec{E}|$ y el campo incidente \vec{E}_i con vector de onda \vec{k} . Para mostrar la distribución de $|\vec{E}|$ en cada estructura seguiremos la clasificación por casos. En esta sección sólo tomaremos en cuenta la orientación **A** para cada caso.

Los diagramas de color para la distribución del módulo del campo en cada estructura se mostrarán de tres formas para el mismo tiempo:

*) $|\vec{E}|$ sobre la superficie de un cubo que encierra perfectamente la estructura.

***) $|\vec{E}|$ sobre el plano que corta transversalmente la estructura por el centro, formado cuando $Y = 0$.

****) $|\vec{E}|$ sobre el plano que corta transversalmente la estructura por el centro, formado cuando $X = 0$.

Con las imágenes obtenidas fue posible observar un patrón de repetición en la distribución de $|\vec{E}|$. Tomamos una imagen "(a)" de una distribución clara y bien localizada de $|\vec{E}|$ que presenta repeticiones dentro de los $48fs$ de observación y medimos cuánto tardó en aparecer de nuevo para estimar un periodo de oscilación. Aparte presentamos una imagen "(b)" con una distribución intermedia que también se repite, para mostrar otra de las formas de $|\vec{E}|$ que alcanzan a observarse en estas imágenes.

6.2.1. Caso 1

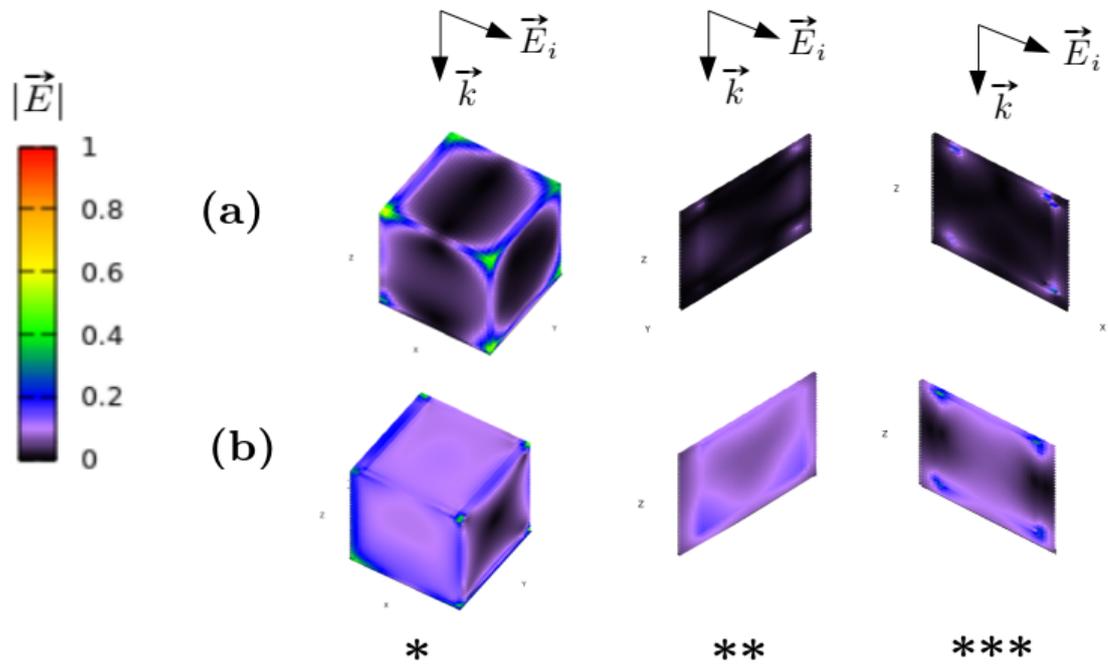


Figura 6.11. Distribución del módulo del campo para el Caso 1.

En la figura 6.11 observamos que la imagen (a) muestra una distribución de $|\vec{E}|$ con más intensidad en las esquinas. Por otro lado, en la imagen (b) observamos una distribución más uniforme en la superficie, y una distribución predominantemente dipolar en los cortes transversales. El periodo de (a) se calculó de $T= 6.4\text{fs}$.

6.2.2. Caso 2

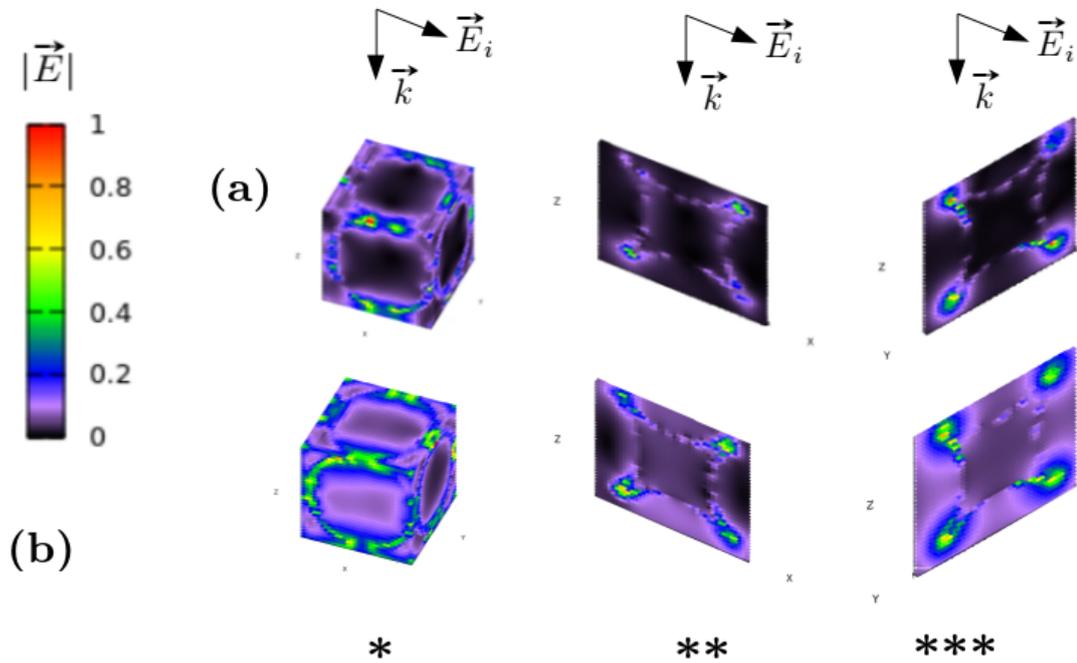


Figura 6.12. Distribución del módulo del campo para el Caso 2.

Para las figuras * la distribución $|\vec{E}|$ se muestra sólo en algunos puntos de los bordes de la estructura (del Caso 2 en adelante), ya que la figura cóncava se encuentra encerrada en un cubo con caras planas. Aún con eso es posible observar en la figura 6.12 que el campo se concentra en las esquinas puntiagudas de la estructura, luego se distribuye en los bordes y regresa a concentrarse en las puntas. El periodo de (a) se calculó de $T= 8fs$.

6.2.3. Caso 3

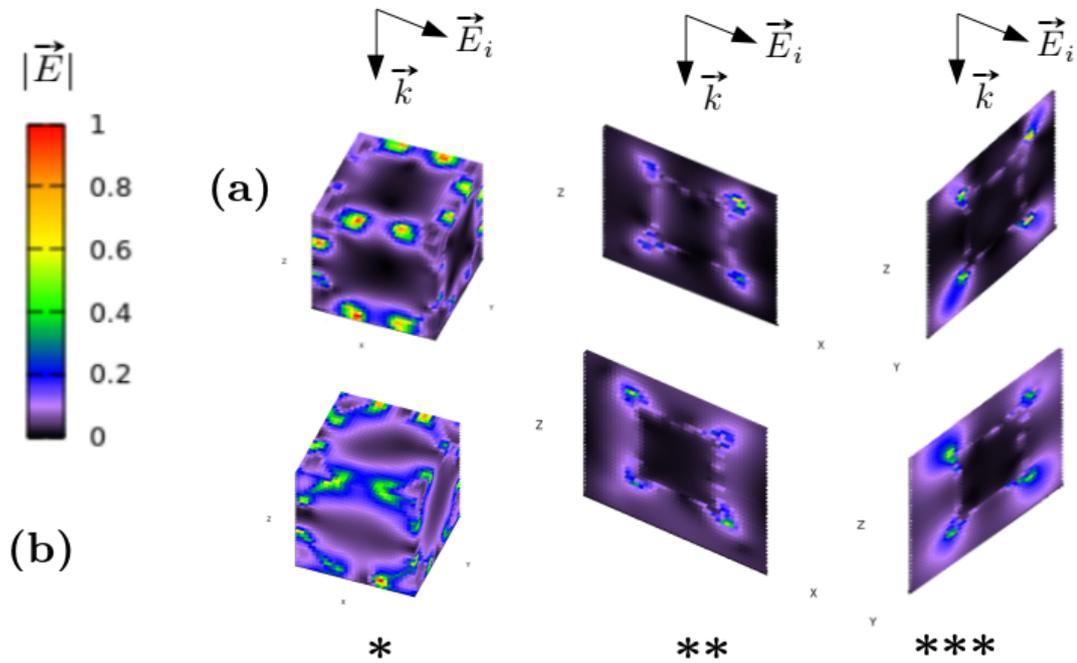


Figura 6.13. Distribución del módulo del campo para el Caso 3.

En la figura 6.13 podemos notar inmediatamente que en (a) * el confinamiento de $|\vec{E}|$ está mucho más localizado y con puntos de intensidad máxima en las esquinas de la estructura. El periodo para (a) resultó $T= 9.6\text{fs}$. Vemos que la distribución de forma dipolar es predominante en los cortes transversales.

6.2.4. Caso 4

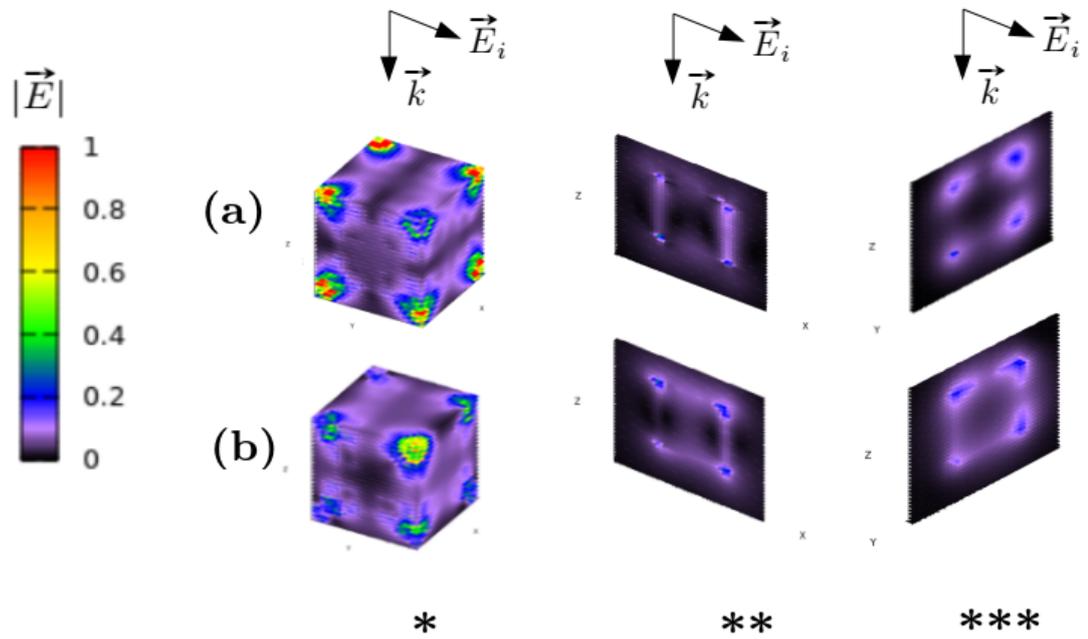


Figura 6.14. Distribución del módulo del campo para el Caso 4.

En la figura 6.14 observamos que la intensidad de $|\vec{E}|$ confinado en las esquinas es mucho mayor y es posible notar el desplazamiento de la distribución entre la figura (a) y (b), donde los puntos más intensos en (a) parecen apagarse y sumarle intensidad al punto menos intenso en (b). El periodo resultó $T=8fs$.

6.2.5. Caso 5

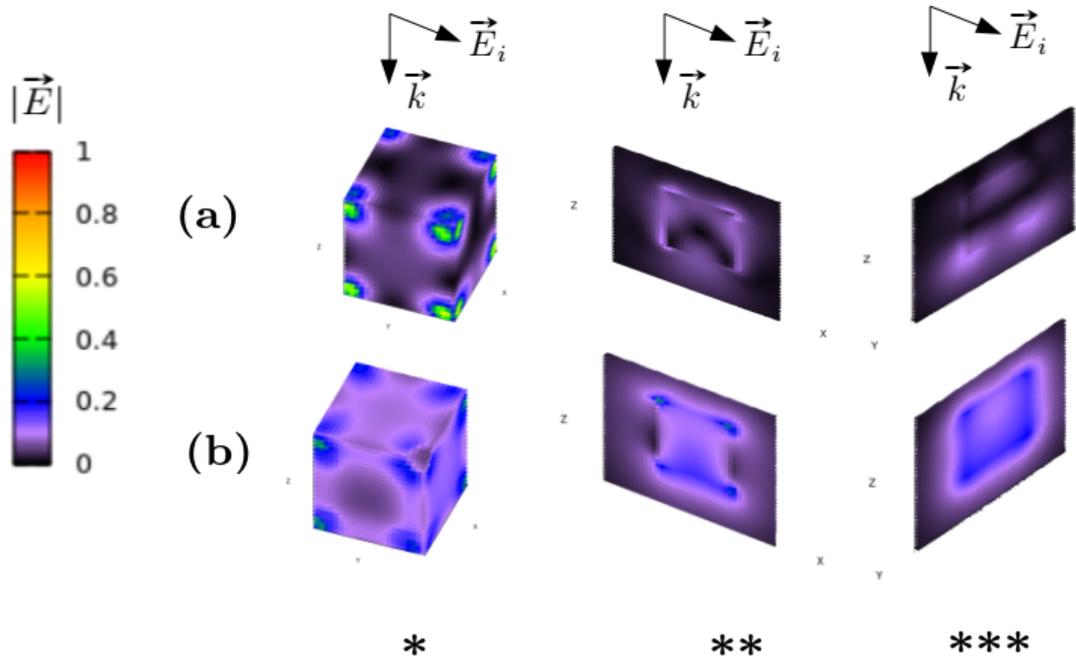


Figura 6.15. Distribución del módulo del campo para el Caso 5.

La distribución de la figura 6.15 muestra una intensidad menor en las zonas de confinamiento. Vemos en (a) y (b) que $|\vec{E}|$ pasa de concentrarse en las esquinas a distribuirse de manera más uniforme sobre la superficie de la estructura, el periodo que se calculó es de $T=6.4\text{fs}$.

Caso	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5
Periodo (T)	6. 4fs	8fs	9.6fs	8fs	6.4fs

Cuadro 6.6. Periodos de oscilación

6.3. Conclusiones

Antes de realizar las observaciones generales de los resultados, nos gustaría mencionar algunas puntos importantes sobre los límites en las dimensiones y efectos que no fueron considerados en este trabajo. Como pudimos ver en capítulos anteriores, el problema presentado en esta tesis se abordó desde un marco semi-clásico [20].

Cuando reducimos un material a una escala mucho menor, como la nanométrica, sus propiedades de bulto cambian, esto quiere decir que la relación superficie-volumen del material se vuelve mayor, lo que da lugar a efectos de superficie en la estructura que provocan afectaciones importantes en el comportamiento del material.

Los efectos de superficie y spill-out (donde se consideran los cambios de densidad en la interface entre la superficie de la estructura y el medio) pueden despreciarse. Sabemos que la reducción del volumen implica un espaciamiento en los niveles de energía del metal, aún así -como lo hemos hecho en este trabajo- si consideramos que la relación superficie-volumen $\sim \frac{6}{L}$ en nuestras estructuras es suficientemente pequeña, es posible ajustar las propiedades del material a un metal en bulto donde los niveles de energía forman una banda continua. Esto facilita nuestro método y nos permite continuar con una representación clásica de los campos.

Podemos afirmar con lo anterior que los efectos que no consideramos existen, pues la escala que manejamos lo sugiere y podrían reflejarse en algunos de nuestros resultados.

En la primera sección encontramos que aquellas estructuras con diferentes orientaciones que mostraron corrimiento notable hacia menores energías correspondieron al caso 2. A esto se le atribuye la dependencia de la longitud de las aristas del cubo con la fuerza de restauración que sufren las cargas. Si las cargas en el nanocubo

tienen una separación mayor, la fuerza de restauración disminuye.

Para los casos 1,3,4 y 5 no observamos corrimientos importantes en los valores de las resonancias para las diferentes orientaciones, aunque podemos notar la aparición de algunos hombros en las gráficas de $\langle \vec{S}_z \rangle$ como en los casos 4 y 5. Podríamos atribuir estos nuevos hombros a resonancias multipolares, éstas suelen aparecer en figuras puntiagudas con múltiples vértices.

En la subsección 6.1.6 notamos que los cinco casos en la orientación A sufren un desplazamiento de $\langle \vec{S}_z \rangle$ hacia menores energías y menor intensidad, ésto lo podemos atribuir a los efectos de forma y la disminución del volumen en las estructuras. Un volumen menor puede generarnos intensidades menores y un cambio en la longitud de las aristas y la sección transversal que interactúa con el campo incidente nos da como resultado unas resonancias con corrimiento a menores energías.

Las distribuciones del campo que mostramos para las cinco estructuras presentaron formas similares. El objetivo principal de esa subsección fue identificar los puntos de confinamiento de $|\vec{E}|$. La escala de color para los cinco casos es la misma, por lo que fue posible identificar los casos donde $|\vec{E}|$ tiene mayor intensidad. En las cinco figuras se encontró que los puntos de confinamiento del campo en la superficie (o hot spots) se encuentran en las zonas más puntiagudas de las estructuras, identificamos también que la estructura del caso 4 que es la que presenta bordes más afilados posee un mejor confinamiento del campo y mayor intensidad. Los periodos de oscilación para los cinco casos se calcularon gráficamente a partir de las imágenes obtenidas de $|\vec{E}|$. En la tabla 6.6 observamos que se encuentran cercanos. Las estructuras con concavidades pronunciadas que corresponden al caso 2,3 y 4 poseen periodos cercanos, mientras que las estructuras con concavidades casi planas como el caso 1 y 5 poseen un periodo igual y menor que el de las otras tres. Estas últimas mediciones

se hicieron con el objetivo de ilustrar el movimiento de $|\vec{E}|$ sobre la superficie de las estructuras.

6.3.1. Conclusiones generales

En resumen, para los cinco casos anteriores podemos hacer las siguientes observaciones respecto a las resonancias y la distribución del campo:

- La superficie y sección transversal de la partícula donde incide el campo es importante. Cuando la polarización del campo coincide con un borde fino o una superficie mayor que la inicial, provoca desplazamientos en las resonancias a menores energías.
- El cambio en las devastaciones del nanocubo ocasiona una reducción del volumen y una formación de bordes puntiagudos que llevan a un corrimiento de las resonancias hacia el rojo.
- La generación de bordes más puntiagudos favorecen la aparición de hombros en los picos de $\langle \vec{S}_z \rangle$.
- El confinamiento del campo en la superficie de las estructuras se encuentra en las esquinas. Mientras más puntiagudas las estructuras mayor la intensidad del campo en los puntos de confinamiento.
- De las imágenes obtenidas de $|\vec{E}|$ en la superficie y cortes transversales podemos identificar a la distribución dipolar como predominante en cada estructura.
- En la distribución de $\langle \vec{S}_z \rangle$ de las figuras más puntiagudas aparecieron hombros muy notables, que podrían atribuirse a resonancias multipolares.

El objetivo de esta tesis, que era lograr una caracterización de las resonancias plasmónicas de un nanocubo de plata a partir del cambio en su concavidad y orientación respecto a la polarización de la luz, se cumplió. De los cinco casos, el caso 2 fue el que presentó cambios más notables con la rotación aunque el confinamiento del campo fue menos intenso y menos localizado. Los casos 4 y 5 presentaron mayores efectos en la distribución de $\langle \vec{S}_z \rangle$ con la aparición de nuevos máximos y un confinamiento mayor y más intenso del campo. En general pudimos detectar cambios en las resonancias a partir de la acción del vector de polarización del campo incidente y la modificación de forma y volumen de las nanoestructuras, que fue, junto con el aprendizaje e inserción en el campo de la electrodinámica computacional, el principal propósito de este trabajo.

Apéndice A

Relaciones constitutivas no locales

Las relaciones lineales de \vec{J} y \vec{D} con \vec{E} pueden escribirse de forma generalizada, incluyendo una ϵ y σ que consideren dispersión temporal y espacial.

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \int \int \vec{D}(\vec{K}, \omega) e^{i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)} d\vec{K} d\omega \quad (\text{A.1})$$

$$= \int \int \epsilon(\vec{K}, \omega) \vec{E}(\vec{K}, \omega) e^{i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)} d\vec{K} d\omega \quad (\text{A.2})$$

por otro lado

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \int \int \vec{E}(\vec{K}, \omega) e^{i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)} d^3K dt \quad (\text{A.3})$$

$$\vec{E}(\vec{K}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \int \vec{E}(\vec{r}, t') e^{-i(\vec{K} \cdot \vec{r}' - \omega t')} d^3r' dt' \quad (\text{A.4})$$

sustituyendo A.4 en A.2

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{r'} \int_{t'} \left\{ \int_K \int_{\omega} \epsilon(\vec{K}, \omega) e^{i[\vec{K} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') - \omega(t - t')]} d\vec{K} d\omega \right\} \vec{E}(\vec{r}', t') d\vec{r}' dt' \quad (\text{A.5})$$

$$= \int_{r'} \int_{t'} \tilde{\epsilon}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \vec{E}(\vec{r}, t) d\vec{r}' dt' \quad (\text{A.6})$$

Apéndice B

Una partícula en un material huésped

La teoría desarrollada por Fuchs puede aterrizarse pensando a la partícula de constante dieléctrica ϵ embebida en un material con constante dieléctrica ϵ_h . El fenómeno es el mismo que en la sección anterior, un campo eléctrico uniforme con frecuencia ω se incide sobre la partícula, donde ahora este campo es el macroscópico \vec{D} . El cálculo del momento dipolar inducido es similar al de la sección anterior, cambiando $\vec{P}(\vec{r}') \cdot \hat{n}(\vec{r}') \rightarrow [\vec{P}(\vec{r}') - \vec{P}^h(\vec{r}')] \cdot \hat{n}(\vec{r}')$ donde $\vec{P}^h(\vec{r}')$ es la polarización en el medio fuera de la partícula.

Usando la ecuación

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}') = [(\chi_h^{-1} + 4\pi) \vec{P}^h(\vec{r}') - (\chi^{-1} + 4\pi) \vec{P}(\vec{r}')] \cdot \hat{n}(\vec{r}') = 0 \quad (\text{B.1})$$

donde χ y χ_h son las susceptibilidades del material de la partícula y el material huésped, respectivamente, obtenemos una expresión similar a la ecuación (3.9)

$$(t\chi(\omega)^{-1} + 2\pi) \rho(\vec{\mathbf{r}}) = \int_S \frac{\hat{\mathbf{n}}(\vec{\mathbf{r}}) \cdot (\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}')}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'|^3} \rho(\vec{\mathbf{r}}') dS' + t\vec{\mathbf{E}}^0 \cdot \hat{\mathbf{n}}(\vec{\mathbf{r}}) \quad (\text{B.2})$$

donde

$$t = \frac{\epsilon_h(\epsilon - 1)}{\epsilon - \epsilon_h}$$

vemos que ahora hemos reemplazado $\vec{\mathbf{E}}^0$ por $t\vec{\mathbf{E}}^0$ y $\chi(\omega)^{-1}$ por $t\chi(\omega)^{-1}$.

Análogamente a la sección anterior, obtenemos una expresión general para la susceptibilidad, partiendo del momento dipolar en términos de t .

$$M_\alpha = v \sum_{\beta=1}^3 \langle \chi_{\alpha\beta}^R(\omega) \rangle t E_\beta^0 \quad (\text{B.3})$$

donde $\chi_{\alpha\beta}^R(\omega)$ es la susceptibilidad de la partícula usando $t\chi^{-1}$ en la ecuación (3.9). Notando que $\chi^{-1} = 4\pi(\epsilon - 1)^{-1}$ y $t\chi^{-1} = 4\pi(\frac{\epsilon}{\epsilon_h} - 1)^{-1}$, vemos que $\chi_{\alpha\beta}^R(\omega)$ es calculada usando la constante dieléctrica relativa $\frac{\epsilon}{\epsilon_h}$ en vez de ϵ en la ecuación (3.9). Así como en la sección anterior, obtenemos una expansión para los modos normales de $\chi_{\alpha\beta}^R(\omega)$

$$\langle \chi_{\alpha\beta}^R(\omega) \rangle = \frac{1}{4\pi} \sum_m \frac{C_{\alpha\beta}(m)}{(\frac{\epsilon}{\epsilon_h} - 1)^{-1} + n_m}. \quad (\text{B.4})$$

Para una partícula simétrica como un cubo la ecuación (3.22) se convierte en

$$\langle \chi^R(\omega) \rangle = \frac{1}{4\pi} \sum_m \frac{C(m)}{(\frac{\epsilon}{\epsilon_h} - 1)^{-1} + n_m} \quad (\text{B.5})$$

Observamos que esta última expresión incluye los coeficientes $C(m)$, donde se encuentra la información sobre la intensidad del pico de resonancia, el factor de depolarización n_m , que contiene el eigenvalor asociado a la matriz que describe la geometría de la partícula y un término relacionado a las propiedades en bulto del material ϵ y ϵ_h .

Bibliografía

- [1] Stephan Alexander Maier. Plasmonics fundamental. 2006.
- [2] Karine Philippot Philippe Serp. Nanomaterials in catalysis. 2013.
- [3] Anirudh; Tordera Daniel; Jonsson Magnus P.; Biskos George; Schmidt-Ott Andreas; Smith Wilson A. Valenti, Marco; Venugopal. Hot carrier generation and extraction of plasmonic alloy nanoparticles. *ACS Photonics*, 2017.
- [4] Dennis M. Sullivan. Electromagnetic simulation using fdtd method.
- [5] Harold M. Mott-Smith. History of “plasmas”. *Nature*, 233, 1971.
- [6] Paul M. Bellan. Fundamentals of plasma physics.
- [7] Craig F. Bohren. How can a particle absorb more than the light incident on it? *American Journal of Physics*, 51(4), 1983.
- [8] Y. Ledemi Y. Messadde V. A. G. Rivera, O. B. Silva. Collective plasmon modes in gain media quantum emitters and plasmonic nanostructures.
- [9] Ricardo Guillermo Torres Ramírez. Respuesta óptica de nanocubos de ag: plasmones de superficie localizados. *Universidad Nacional Autónoma de México*, 2019.
- [10] J. M. Romo-Herrera, A. L. González, L. Guerrini, F. R. Castiello, G. Alonso-Nuñez, O. E. Contreras, and R. A. Alvarez-Puebla. A study of the depth and

- size of concave cube au nanoparticles as highly sensitive sers probes. *Nanoscale*, 8:7326–7333, 2016.
- [11] R. Fuchs. Theory of the optical properties of ionic crystal cubes. *Phys Rev B*, 11, 1974.
- [12] Jaewan Ahn, Daniel Wang, Yong Ding, Jiawei Zhang, and Dong Qin. Site-selective carving and co-deposition: Transformation of ag nanocubes into concave nanocrystals encased by au-ag alloy frames. *ACS nano*, 12 1:298–307, 2018.
- [13] Hong Wei and Hongxing Xu. Hot spots in different metal nanostructures for plasmon-enhanced raman spectroscopy. *Nanoscale*, 5:10794–10805, 2013.
- [14] A. Sommerfeld. Propagation of waves in wireless telegraphy. *Ann. Phys.*, 81:1135–1153, 01 1909.
- [15] J. Zenneck. Propagation of plane electromagnetic waves along a plane conducting surface and its bearing on the theory of transmission in wireless telegraphy. *Ann. Phys.*, 23:846–866, 1907.
- [16] E. Wilson. Review: R. w. wood, researches in physical optics. *Bulletin of The American Mathematical Society - BULL AMER MATH SOC*, 27, 01 1921.
- [17] P. Drude. Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der Physik*, 312:687 – 692, 03 2006.
- [18] Gustav Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Ann. Phys.*, 25:377, 09 1908.
- [19] Jackson. Classical electrodynamics. 2nd Edition, 1975.
- [20] Bert Hecht Lukas Novotny. Principles of nano-optics. 2006.
- [21] Mermin N. D. Ashcroft, N. W. Solid state physics. 25, 1976.

- [22] A P van Gelder, J Holvast, J H M Stoelinga, and P Wyder. Localized polaron modes of small cubic crystals. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(19):2757–2761, oct 1972.
- [23] Gamelt Bryant Matthew Pelton. Introduction to metal-nanoparticle plasmonics.
- [24] Sukharev M. Hicks M. Van Duyne R. P. Seideman T. Spear K. Nanoparticle spectroscopy: Birefringence in two-dimensional arrays of l-shaped silver nanoparticles. *J. Phys. Chem*, 2007.
- [25] Jean-Pierre Berenger. A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves. *Journal of Computational Physics*, 114, 1994.
- [26] D M Kingsland R Lee Sacks, Z S and J F Lee. A perfectly matched anisotropic absorber for use as an absorbing boundary condition.
- [27] Charles Kittel. Introduction to solid state physics. 2005.
- [28] John B. Schneider. Understanding the finite-difference time-domain method.
- [29] <http://www.lancad.mx/?p=69>. Laboratorio nacional de cómputo de alto desempeño (lancad).
- [30] Stefan A. Maier Anatoly V. Zayats. Active plasmonics and tuneable plasmonic metamaterials.
- [31] Teobald Kupka Stephen K. Gray. Propagation of light in metallic nanowire arrays: Finite-difference time-domain studies of silver cylinders. *Phys Rev B*, 68, 2003.
- [32] Edward D. Palik. Handbook of optical constants of solids ii.
- [33] Michael L. Sundheimer Eric Tucker Glenn D. Boreman Markus B. Raschke Honghua U. Yang, Jeffrey D’Archangel. Optical dielectric function of silver. *Phys Rev B*, 91, 2015.

- [34] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys Rev B*, 1972.
- [35] Igor Tsukerman Gennady Shvets. Plasmonics and plasmonic metamaterials. 2012.
- [36] Kane Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 14(3):302–307, 1966.