

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
Departamento de Física



**Estudio computacional de plasmones localizados en nanopartículas
de plata.**

Jonathan Antonio Sepúlveda Henríquez

Profesor Guía:

Felipe Herrera Urbina

**Tesis para optar al Título Profesional de
Ingeniero Físico.**

Santiago – Chile

2017

“Estudio computacional de plasmones localizados en nanopartículas de plata”

Este trabajo de Graduación fue preparado bajo la supervisión del profesor Felipe Herrera del departamento de Física y ha sido aprobado por los miembros de la comisión calificadora

Dr. Juan Carlos Retamal.

Dr. Francisco Melo.

Dr. Ignacio Olivares.

Dr. Enrique Cerda.
Director.

Dr. Felipe Herrera.
Profesor guía.

Resumen

Durante las últimas dos décadas la plasmonica ha sido sin duda un área de gran interés dentro de la nanofotónica al estudiar los campos electromagnéticos que están confinados en dimensiones más pequeñas que la longitud de onda incidente. La interacción que sufren los electrones de conducción en interfaces metal-dieléctrico o en nano estructuras metálicas debido a la radiación electromagnética, hace que estructuras hechas de oro y/o plata sean candidatos perfectos en aplicaciones como espectroscopias aumentadas por superficie, nano antenas, guía de ondas ópticas, tecnologías de energía solar y biosensores. Los comportamientos que se observan pueden describirse en base a la existencia de resonancias plasmonicas del gas de electrones libres de estas nanoestructuras metálicas que en muchos casos suceden a frecuencias ópticas.

La manera en que se estudian estos sistemas es a través de un marco clásico dado por la teoría electromagnética desarrollada por James Clerk Maxwell, la cual nos da la descripción de la propagación de la luz a través del vacío o a través de materiales. Para estudiar las propiedades electromagnéticas de los metales se introduce el modelo de Drude, en el cual se consideran los electrones de conducción como un gas de electrones libres y proporciona una función dieléctrica que nos permite describirlos en un medio metálico.

Una herramienta numérica que nos permite resolver las ecuaciones de Maxwell es el método de diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD, por sus siglas en inglés) diseñado por Kane Yee. Este método da la resolución de los campos a través de las leyes de Ampere y Faraday, y ha sido utilizado tanto en campos de investigación como en aplicaciones a la ingeniería.

En esta tesis se estudiaron las propiedades ópticas de partículas esféricas de plata macizas y con recubrimiento en escala nanométrica, desarrollando un algoritmo en Matlab[®] para describir este tipo de sistemas. El algoritmo se desarrolló en un espacio computacional de 3 dimensiones donde se introduce una onda plana por el método de campo total y campo dispersado (TFSF, por sus siglas en inglés), complementando el espacio computacional con condiciones de borde absorbentes (ABC, por sus siglas en inglés) que son de utilidad para simular sistemas abiertos y además con el modelo de Drude con parámetros para la simulación de nano estructuras esféricas de plata Ag.

Palabras claves: Resonancia Plasmonica, Función Dieléctrica, Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo, Campo Total – Campo Dispersado, Condición de Borde Absorbente, Modelo de Drude.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que me brindaron su apoyo en mi formación académica, a mi madre Cecilia con sus esfuerzos de años y cariño, a mi hermana Guisselle y mi padre Marco por su cariño incondicional, a mi tío Octavio por ayudarme en algunos semestres con mi matricula, a don Mago por sus ayudas con mi matricula, al profesor Felipe por sus enseñanzas y a todos quienes me apoyaron directa e indirectamente, a todos gracias por su apoyo y por sobre todo su paciencia.

Tabla de Contenido

Introducción	1
Espectroscopia Raman aumentada por superficie	1
Ejemplos en la implementación de SERS y campo cercano	4
Diseño electrodinámico de nano-antenas	5
Capítulo 1	6
1.1 Electrodinámica de materiales	6
1.2 Propiedades ópticas de los metales nobles	8
1.3 Plasmones superficiales localizados en nanopartículas esféricas	11
1.3.1 Campo cercano de una esfera metálica	11
1.4 Nanoesferas de plata para la identificación de patógenos en SERS	14
1.5 Solución numérica de las ecuaciones de Maxwell	16
Capítulo 2	17
2.1 Método de diferencias finitas en el dominio del tiempo FDTD	17
2.2 Base del método de diferencias finitas en el dominio del tiempo FDTD	18
2.3 Estabilidad numérica y dispersión	24
2.3.1 Condición de Courant para la resolución temporal	24
2.3.2 Tamaño de la celda de Yee	25
2.3.3 Dispersión numérica	26
2.4 Fuente de onda incidente	28
2.4.1 Campo total campo dispersado TF/SF	28
2.5 Condiciones de borde absorbentes CPML	30
2.6 Materiales dispersivos	32
2.6.1 Dispersión lineal	33
2.6.2 Modelo de Drude en el algoritmo FDTD	33

Capítulo 3	35
3.1 Campo cercano de una esfera de plata	35
3.2 Campo cercano de una nanoesfera dieléctrica con espesor de plata	38
3.3 Campo cercano de dos nanoesferas de plata inmersas en agua	41
Conclusiones	43
Referencias Bibliográficas	44

Índice de ilustraciones

0.1 Diagrama de Jablonski	1
0.2 Tipos de resonancia plasmonica	3
0.3 (a) Espectro de abosrcion de peliculas delgadas de plata	4
0.3 (b) Espectros Raman de BPA sobre silicona y plata	4
0.4 Espectro de extinción para células sanas y con enfermedad de Alzheimer	5
1.1 Función dieléctrica del oro	10
1.2 Función dieléctrica de la plata	10
1.3 Esfera inmersa en un campo eléctrico constante	12
1.4 Esfera con recubrimiento inmersa en un campo eléctrico constante	14
1.5 Sustrato para la identificación de bacterias	15
1.6 Espectro Raman de bacterias vivas y muertas	15
2.1 Tipos de geometrías para utilizar en FDTD	17
2.2 Nodos de campos eléctrico y magnético en una malla unidimensional	20
2.3 Posición de los campos eléctrico y magnético en una celda de Yee	21
2.4 Nodos de campo magnético para actualizar el campo eléctrico	22
2.5 Diagrama de flujo del algoritmo FDTD	23
2.6 Puntos por longitud de onda en una malla bidimensional en función del ángulo de incidencia	27
2.7 Regiones de campo total y campo dispersado en un dominio computacional de 3 dimensiones	29
2.8 Regiones de campo total y campo dispersado en un dominio computacional bidimensional	29
3.1 Factor de aumento en función de la longitud de onda incidente para una nanoesfera maciza	35

3.2 (a) Factor de aumento en función de la longitud de onda para nanoesferas con radio variable	37
3.2 (b) Longitud de onda máxima y factor de aumento máximo en función del radio	37
3.3 Factor de aumento de campo cercano en función de la distancia desde la superficie de la esfera	37
3.4 Longitud de onda máxima en función del índice de refracción del medio para una nanoesfera de plata maciza	38
3.5 Factor de aumento en función de la longitud de onda incidente para una nanoesfera dieléctrica recubierta con plata	39
3.6 (a) Factor de aumento de una nanoesfera con recubrimiento de plata de espesor variable	40
3.6 (b) Longitud de onda máxima en función del inverso del espesor de plata	40
3.7 (a) Factor de aumento de una nanoesfera con recubrimiento de plata con distintos núcleos	41
3.7 (b) Longitud de onda máxima en función del índice de refracción del núcleo	41
3.8 (a) Factor de aumento para dos nanoesferas de plata	42
3.8 (b) Factor de aumento de campo cercano desde el centro del hot spot generado por dos nanopartículas de plata	42

Introducción

Espectroscopia Raman aumentada por superficie (SERS)

El método de espectroscopia Raman aumentada por superficie, (SERS, por sus siglas en inglés) es una técnica de espectroscopia de superficie de alta resolución que mide señales Raman de moléculas de interés en biología y nanotecnología (Le Run, 2009). La técnica consiste en el estudio del esparcimiento inelástico que sufre un fotón debido a la pérdida (esparcimiento de Stokes) o el aumento de energía (esparcimiento Anti-Stokes) de los fotones esparcidos, dependiendo si la molécula está en un estado base o en un estado excitado como se observa en la Figura 0.1. Estos cambios de frecuencia de la luz esparcida son característicos de las moléculas que están bajo análisis y son independientes de la frecuencia de la luz incidente. Las frecuencias de la luz esparcidas están dadas por (Maier, 2007)

$$\nu_S = \nu_L - \nu_V \quad (0.1)$$

$$\nu_{AS} = \nu_L + \nu_V \quad (0.2)$$

donde ν_S y ν_{AS} son las frecuencias de los fotones esparcidos Stokes y anti-Stokes respectivamente, ν_L es la frecuencia del fotón incidente y ν_V la frecuencia vibracional de la molécula.

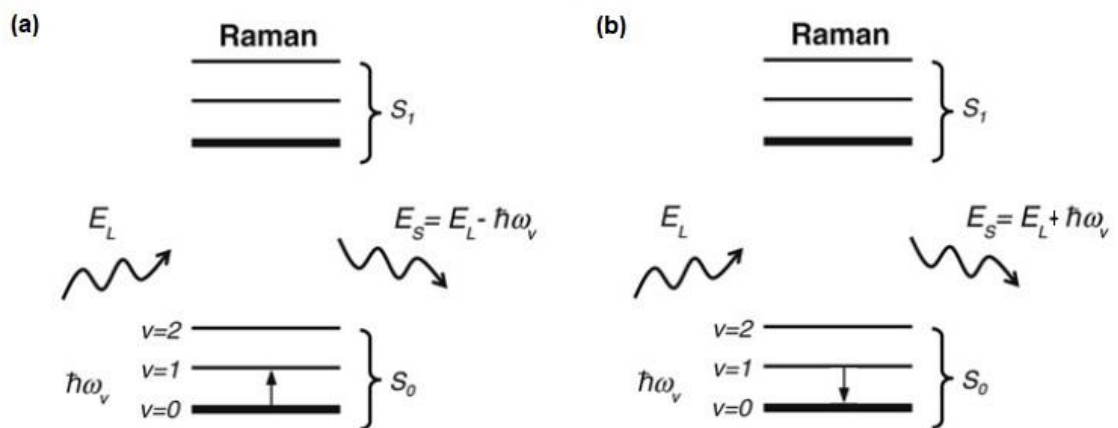


Figura 0.1. Muestra un diagrama simplificado de Jablonski donde se ilustra un proceso de esparcimiento (a) Raman Stokes, donde el fotón esparcido tiene menor energía que el fotón incidente y (b) Raman Anti-Stokes, donde el fotón esparcido tiene mayor energía que el fotón incidente. Adaptado (Le Run, 2009). (Capítulo 2).

La señal Raman de las moléculas puede ser amplificada por muchos órdenes de magnitud gracias a la interacción de la luz con nano estructuras metálicas. Este incremento de la señal Raman se puede explicar debido a la presencia de campos altamente localizados en la interface metal-dieléctrico. El aumento de campo cercano se debe principalmente al acoplamiento de las oscilaciones de los electrones de conducción del metal y el campo incidente, fenómeno conocido como resonancia plasmonica. La potencia total del haz esparcido inelásticamente se puede expresar como (Maier, 2007)

$$P_S(\nu_S) = N\sigma_{SERS}L(\nu_L)^2L(\nu_S)^2I(\nu_L) \quad (0.2)$$

donde N es el número de dispersores de Stokes-activos, σ_{SERS} es la sección cruzada de SERS, I es la intensidad del haz incidente y L son los factores de aumento (FE, por sus siglas en inglés) del haz incidente y esparcido (Maier, 2007) definidos como

$$L(\nu) = \frac{|\vec{E}_{loc}|}{|\vec{E}_0|} \quad (0.3)$$

donde \vec{E}_{loc} es el campo cercano localizado en el sitio activo Raman y \vec{E}_0 el campo incidente. Cuando $|L(\nu_S)| \approx |L(\nu_L)|$, la contribución electromagnética total es proporcional a la cuarta potencia del factor de aumento $L(\nu)^4$ (Maier, 2007), de modo que el factor de aumento de una señal Raman es proporcional a

$$L^4 = \frac{|\vec{E}_{loc}|^4}{|\vec{E}_0|^4} \quad (0.4)$$

Para aprovechar este aumento de campo cercano, las moléculas deben situarse a distancias del orden de los 10 [nm] de la superficie del metal, muy inferior al límite de difracción (Le Run, 2009). Estos campos altamente confinados también aumentan la emisión de fluorescencia, aunque el factor de aumento es típicamente menor al aumento Raman (Maier, 2007).

Hoy en día es posible fabricar y manipular estructuras metálicas típicamente menores a 100 [nm] de variadas geometrías, para el estudio de su respuesta a la radiación electromagnética (Le Run, 2009). Se pueden estudiar nano esferas (Taleb, 1997), (Krutyakov, 2008), nano cilindros (Sun, 2002), (Caswell, 2003), nano cubos (Zhang, 2008), nano barras (Guo, 2009) y nano triángulos, (Norhayati, 2015) donde estas geometrías son obtenidas mediante ablación laser (Le Run, 2009), reducción fotoquímica y radioquímica (Erickson, 2009)

entre otros métodos. Dependiendo de las dimensiones del material conductor existen dos tipos de resonancias producidas en la interface metal-dieléctrico (Katherine, 2007). Por una parte, está la llamada resonancia de plasmon superficial (SPR, por sus siglas en inglés), que ocurre en la superficie de láminas de extensión muy grande en comparación con la longitud de onda incidente, en estructuras de tamaño micrométrico, dando lugar a los llamados plasmones propagantes. Por otro lado, está la resonancia de plasmon superficial localizado (LSPR, por sus siglas en inglés), que ocurre localmente en un volumen pequeño de una nano estructura metálica comparable o mucho menor que la longitud de onda incidente, dando lugar a los llamados plasmones localizados (Mohammed, 2012), la Figura 0.2 ilustra estos dos modos vibracionales. El panel 0.2(a) muestra el campo de un plasmon superficial que se propaga en las direcciones x e y , generando un campo que decae de forma evanescente en la dirección z . El panel 0.2(b) muestra una partícula más pequeña que la longitud de onda incidente con un plasmon local que oscila alrededor de la partícula. La manera en que estas láminas delgadas y partículas confinan el campo las hace beneficiosas para aplicaciones como SERS. La mayor diferencia entre nanopartículas en solución y laminas delgadas es la técnica utilizada para lograr la deseada amplificación de la señal Raman para moléculas cercanas a la nano estructura (Le Run, 2009).

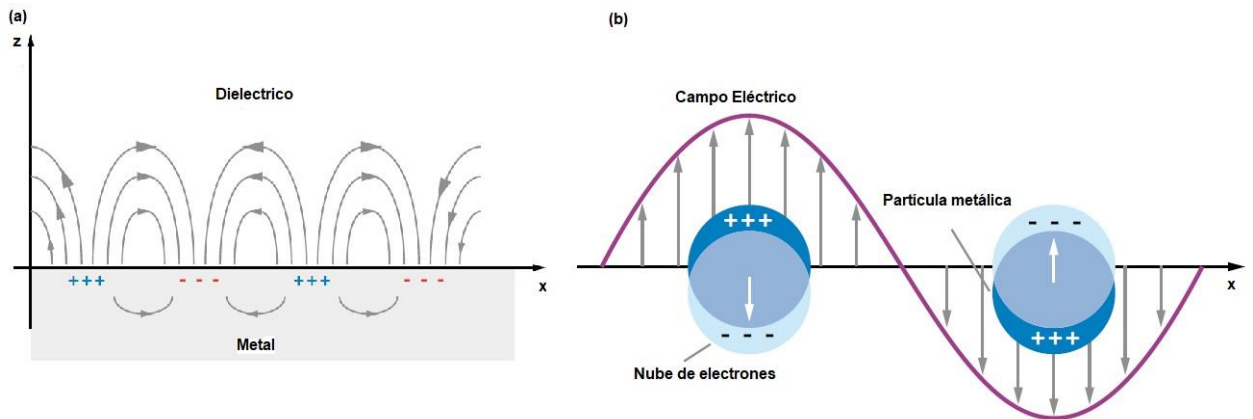


Figura 0.2. Ilustración de los tipos de resonancia plasmonica. (a) Resonancia de plasmon superficial (SPR). (b) Resonancia de plasmon superficial localizado (LSPR). Adaptado de (Willets, 2007), (Capítulo 1).

La geometría de una nano estructura determina en gran medida cuanto puede aumentar el campo cercano debido a LSPR. Por ejemplo, geometrías en forma de punta como prismas triangulares aumentan aún más el campo cercano que superficies curvas como esferas (Krug, 2002), (Gaddis, 2009), (Robledo, 2013), así como también es posible aumentar el campo cercano en la región entre dos nanopartículas, lo que se conoce como nanogap. Si el nanogap es muy grande entonces, el aumento de campo cercano disminuye.

La mayoría de los sustratos que se utilizan para obtener SPR y LSPR son metales nobles, ya que tienen resonancias plasmonicas en la parte visible e infrarroja cercana del espectro (aprox.

400-1000 [nm]) (Mohammed, 2012). Esta interacción electromagnética de metales nobles se puede explicar a través de un modelo de plasma de electrones libres (Le Run, 2009), (Maier, 2007), en el cual los electrones son excitados por un campo eléctrico externo. Los electrones se mueven contra un fondo de iones positivos generando patrón de campo característico como muestra la Figura 0.2.

Ejemplos en la implementación de SERS y campo cercano

En (Norhayati, 2015), se estudian las propiedades ópticas de películas delgadas de plata, mediante espectro de absorción y SERS. La Figura 0.3(a) muestra el espectro de absorción de películas de plata con distinto espesor y tiempo de exposición en su síntesis (curvas a-g), iluminadas por un láser de 532 [nm]. En el panel 0.3(b) se muestran dos espectros SERS para moléculas de bisphenol A (BPA) depositadas sobre películas formadas de silicona (curva roja) y plata (curva negra) con espesor de 24.37 [nm], que corresponde a la curva d en el panel 0.3(a). Los 7 peaks que se pueden observar indican la presencia de BPA sobre el sustrato. Los peaks de color negro fueron aumentados enormemente cuando se escogió un sustrato de plata donde depositar las moléculas de BPA, demostrando la utilidad de este tipo de materiales como sustratos para SERS.

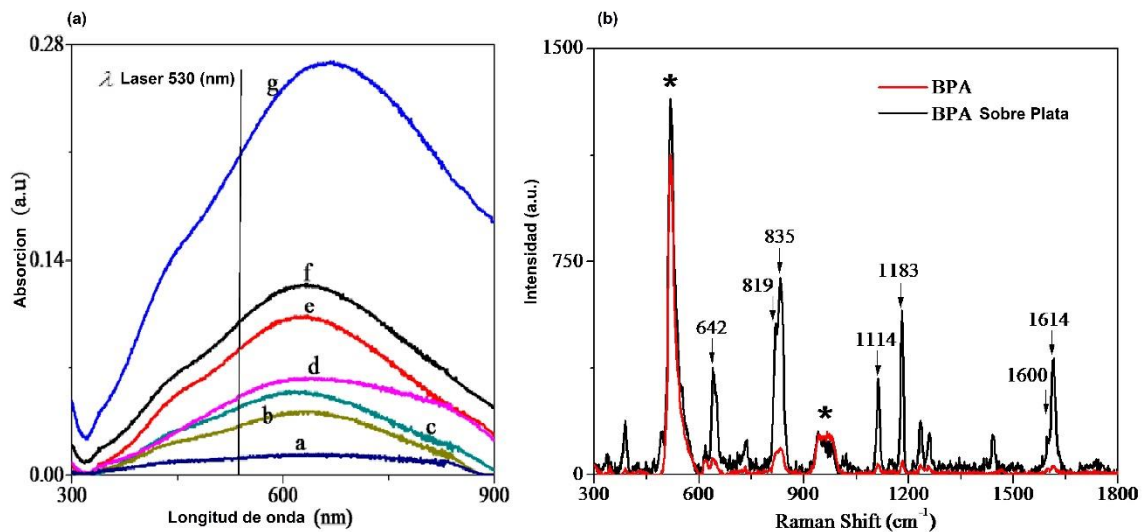


Figura 0.3. En el panel (a) se observa el espectro de absorción para películas de plata con distinto espesor y tiempo de exposición en su síntesis (curvas a-g). En el panel (b) se muestran dos espectros Raman para la curva correspondiente al espectro de absorción d, donde se ha utilizado un sustrato diferente para depositar las moléculas de BPA. En rojo con una película de silicona y en negro con una película de plata. Adaptado de Norhayati, 2015 (Cap 3).

Existen además aplicaciones del aumento de campo cercano para detección de compuestos de interés biológico, (Erickson, 2009) como por ejemplo, en la detección de biomarcadores para la enfermedad de Alzheimer (Haes, 2005), que se basan en monitorear la

interacción entre el antígeno ADDLs, y un anticuerpo específico anti-ADDL. Utilizando nano sensores de oro o plata se puede encontrar la concentración de ADDL. Esta técnica se basa en el aumento de campo cercano debido a la presencia de ADDL que cambia el índice de refracción local cercano a la superficie del sustrato, de modo que el espectro de extinción exhibe un corrimiento como se observa en la Figura 0.4.

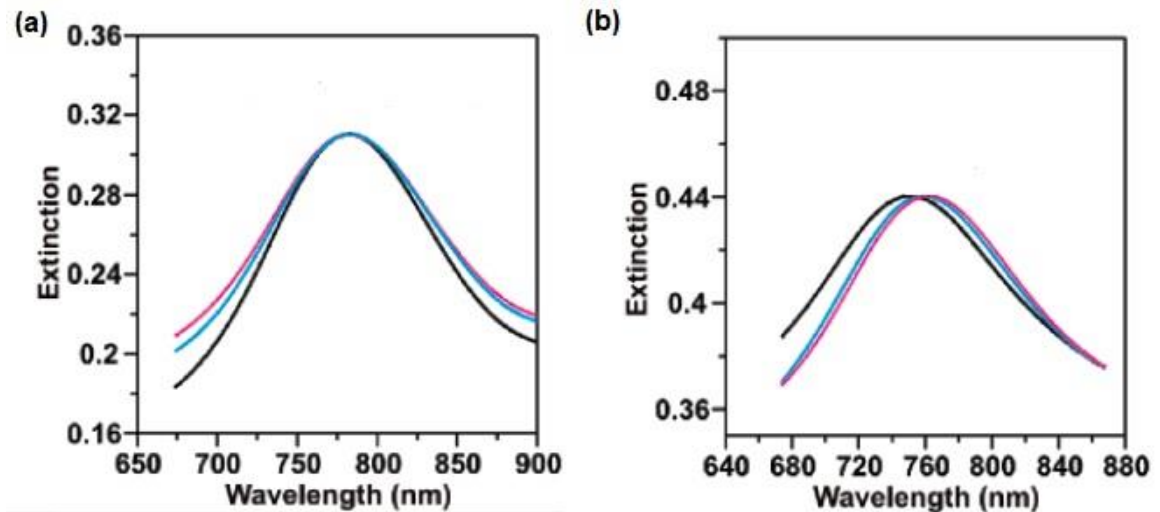


Figura 0.4. Muestra el espectro de extinción utilizando LSPR donde se tomaron muestras celulares de una persona sana (a) y un paciente con la enfermedad de Alzheimer (b). Se puede observar en (b) un corrimiento del espectro de extinción debido a la concentración de ADDLs (Haes, 2005).

Diseño electrodinámico de nano-antenas

Para poder modelar y describir la física detrás de estos sistemas electromagnéticos compuestos de plata y oro existen métodos analíticos, que representan una solución exacta del problema, y también métodos numéricos. Dentro de los métodos analíticos tenemos la aproximación cuasi-estática de nanopartículas mucho menores que la longitud de onda incidente (Maier, 2007) y la teoría de Mie que describen bien como modelar nano estructuras con forma esférica y esferoides (Jing, 2008). Sin embargo, para poder modelar nano estructuras de forma arbitraria se deben utilizar métodos numéricos, como el método de aproximación dipolar discreta (DDA, por sus siglas en inglés), el método de elemento finito (FEM, por sus siglas en inglés) o el método de diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD, por sus siglas en inglés), con los que se pueden simular conglomerados de partículas, como es relevante en experimentos SERS (Jing, 2008).

Capítulo 1

1.1 Electrodinámica de materiales

Las ecuaciones de Maxwell que describen la radiación electromagnética en un medio macroscópico se pueden escribir como (Maier, 2007), (Jackson, 1999)

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{ext} \quad (1.1.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.1.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.1.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}_{ext} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.1.4)$$

donde \vec{D} es el desplazamiento eléctrico, \vec{B} la inducción magnética, \vec{E} el campo eléctrico, \vec{H} el campo magnético, ρ_{ext} es la densidad de carga externa y \vec{J}_{ext} es la densidad de corriente externa. Se necesitan relaciones constitutivas para suplementar las ecuaciones de Maxwell y caracterizar el medio material. Los cuatro campos se pueden enlazar mediante las relaciones constitutivas como (Jackson, 1999)

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.2.1)$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \quad (1.2.2)$$

donde ϵ_0 y μ_0 son la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética del vacío respectivamente, \vec{P} es la polarización que describe el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen, y \vec{M} es la magnetización. Como en esta tesis no se estudian materiales magnéticos asumimos que $\vec{M} = 0$.

Para medios lineales e isotrópicos, las relaciones constitutivas en el dominio de frecuencias se pueden escribir como (Maier, 2007) (Jackson, 1999)

$$\vec{D}(\omega) = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (1.3.1)$$

$$\vec{B}(\omega) = \mu_0 \mu(\omega) \vec{H}(\omega) \quad (1.3.2)$$

$$\vec{J}(\omega) = \sigma(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (1.3.3)$$

donde $\varepsilon(\omega)$ es la permitividad relativa o función dieléctrica, $\mu(\omega)$ es la permeabilidad relativa del medio y $\sigma(\omega)$ es la conductividad eléctrica. Como se mencionó anteriormente, esta tesis trata de medios no magnéticos de modo que la permeabilidad relativa toma el valor $\mu(\omega) = 1$. La ecuación (1.3.1) también se puede conectar con la susceptibilidad dieléctrica $\chi(\omega)$ para la respuesta lineal del medio de modo que la relación entre \vec{P} y \vec{E} en el dominio de frecuencias se puede escribir como (Maier, 2007) (Jackson, 1999)

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (1.4)$$

donde $\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)$. La susceptibilidad $\chi(\omega)$ relaciona una propiedad microscópica de la materia como es el momento dipolar de una molécula o un átomo con la evolución macroscópica del campo electromagnético a través de la polarización \vec{P} [1] [2] [5].

Utilizando las ecuaciones (1.3.1) y (1.3.3) podemos obtener una relación fundamental entre la función dieléctrica y la conductividad (Maier, 2007)

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\varepsilon_0\omega} \quad (1.5)$$

vemos que la función dieléctrica claramente depende de la frecuencia, y posiblemente también del vector de onda \vec{k} . En general la función dieléctrica puede escribirse como una función compleja en el dominio de frecuencias con parte real e imaginaria (Maier, 2007)

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (1.6)$$

la parte imaginaria ε_2 determina la capacidad de absorción de ondas electromagnéticas del medio, mientras que ε_1 está relacionado con las propiedades de reflexión y refracción.

1.2 Propiedades ópticas de los metales nobles

Anteriormente se mencionó que los metales nobles como el oro o la plata son muy utilizados en aplicaciones como SERS debido a la alta presencia de electrones libres no ligados a núcleos positivos, esta nube electrónica es llamada plasma o plasma en estado sólido (Sabine, 2015).

Sobre un amplio rango de frecuencias, las propiedades ópticas de los metales se pueden explicar a través del modelo de plasma de Drude. Para metales alcalinos, este rango se extiende hacia el ultravioleta. Sin embargo, en metales nobles las transiciones interbanda ocurren en la parte visible del espectro lo que limita la validez de este modelo a altas frecuencias (Le Run, 2009), (Maier, 2007).

El modelo de Drude considera los electrones de valencia de los átomos que componen la estructura (Maier, 2007). Al aplicar un campo eléctrico, los electrones se aceleran, pero por la presencia del fondo de iones positivos se establece una fuerza restauradora que tiende a devolver a los electrones a su posición original. Según la segunda ley de Newton la ecuación de movimiento de un electrón en el plasma se puede escribir como (Maier, 2007)

$$m\ddot{\vec{x}} + m\gamma\dot{\vec{x}} = -e\vec{E} \quad (1.7)$$

donde $x(t)$ es la posición del electrón en el tiempo t , m es la masa óptica efectiva de cada electrón, γ es la frecuencia de colisión característica debido al movimiento de los electrones por el campo eléctrico aplicado y e es la carga del electrón. Si asumimos un campo externo de tipo armónico dado por $\vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, la solución de la ecuación (1.7) se escribe como (Maier, 2007)

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)} \vec{E}(t) \quad (1.8)$$

debido a que la polarización macroscópica está definida por $\vec{P} = -ne\vec{x}(t)$, donde n es la densidad de los electrones de conducción, la ecuación (1.2.1) nos permite escribir la ecuación constitutiva del medio Drude como (Maier, 2007)

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \right) \vec{E}(\omega) \quad (1.9)$$

donde $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$ es la llamada frecuencia de plasma. Comparando la ecuación (1.9) con la ecuación (1.3.1), vemos que el término en paréntesis corresponde a la función dieléctrica. Sin embargo, a alta frecuencia se debe complementar esta expresión con una constante dieléctrica

ε_∞ que para metales este valor puede variar entre 1 y 10. En resumen, la función dieléctrica en el modelo de Drude se puede escribir como (Maier, 2007), (Sehmi, 2017) y (Iftikhar 2014)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (1.10)$$

Las partes real e imaginaria de la ecuación (14) se escriben como

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (1.11.1)$$

$$\text{Im}[\varepsilon(\omega)] = \frac{\omega_p^2\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (1.11.2)$$

En las Figuras 1.1 y 1.2 vemos que la parte real de la función dieléctrica decae monótonamente desde valores pequeños en la región del UV para dar con valores negativos en la parte visible del espectro y valores muy negativos hacia el infrarrojo, hecho común en todos los metales. A bajas frecuencias el índice de refracción de este medio es cercano a cero y por consiguiente el índice de reflexión es cercano a 1. La parte real negativa en longitudes de onda visible y una pequeña parte imaginaria que cubre todo el rango óptico hacen posible que exista resonancia plasmonica, como se discute en la siguiente sección.

Como se puede observar en las Figuras 1.1 y 1.2, el modelo de Drude no funciona bien a altas frecuencias debido a transiciones interbanda. Se puede mejorar este modelo $\varepsilon(\omega)$ incluyendo

términos de Lorentz de la forma $\frac{A_i}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\gamma_i\omega}$, que permiten expandir su validez a un

espectro mayor de frecuencias (Maier, 2007), (Sehmi, 2017) y (Iftikhar 2014). La ventaja del modelo de Drude es que puede implementarse fácilmente en solucionadores numéricos de los campos electromagnéticos como FDTD (Iftikhar 2014), como mostraremos en el Capítulo 2.

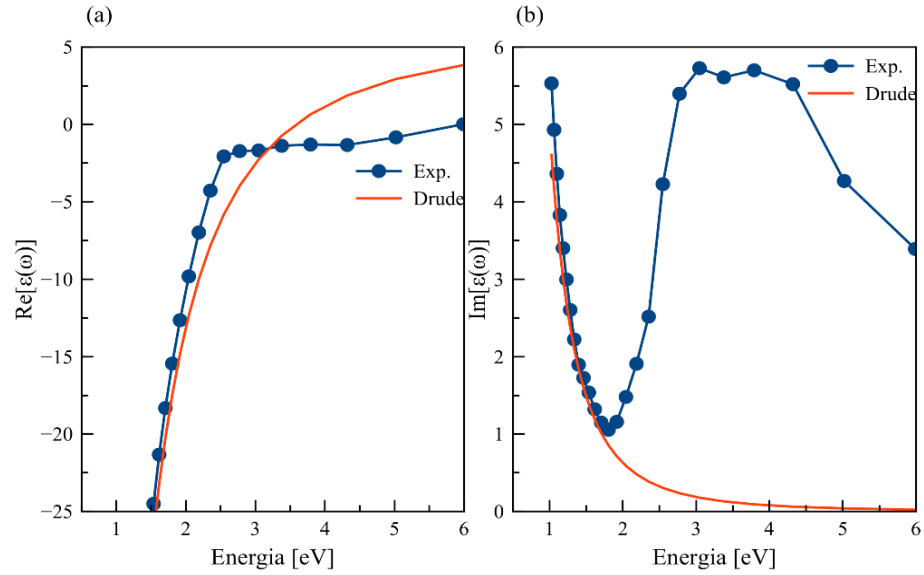


Figura 1.1. Función dieléctrica del oro, parte real 4(a) e imaginaria 4(b). Los círculos representan datos experimentales [Johnson and Christy, 1972]^[12] y la línea sólida el modelo de Drude descrito por la ecuación (14) con valores de $\omega_p = 1.33 \cdot 10^{16}$ [Rad/s], $\gamma = 1.59$ [THz] y $\epsilon_\infty = 5.967$ (Tomados de Vial, 2005).

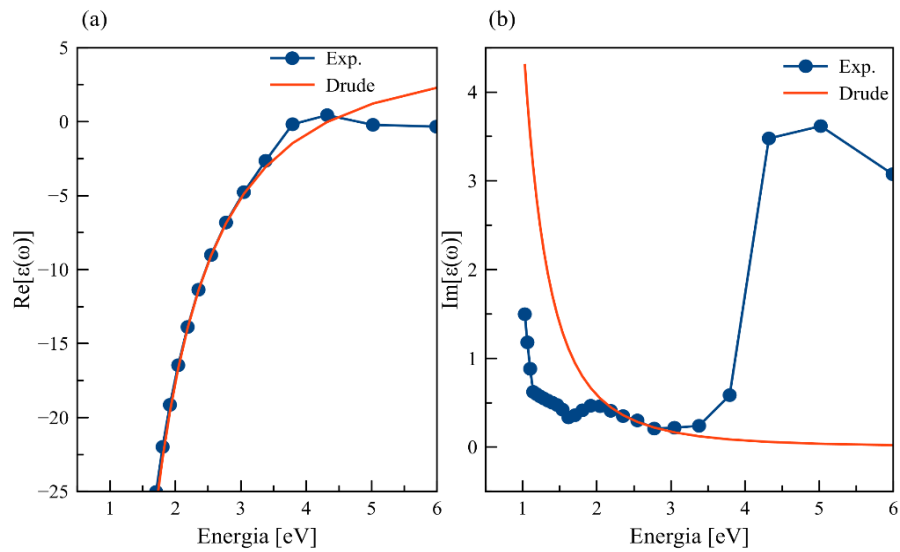


Figura 1.2. Función dieléctrica de la plata, parte real 5(a) e imaginaria 5(b). Los círculos representan datos experimentales [Johnson and Christy, 1972]^[12] y la línea sólida el modelo de Drude descrito por la ecuación (14) con valores de $\omega_p = 1.44 \cdot 10^{16}$ [Rad/s], $\gamma = 1.27$ [THz] y $\epsilon_\infty = 4.785$ (Tomados de Honghua, 2005).

1.3 Plasmones superficiales localizados en nanopartículas esféricas

Como se mencionó anteriormente, la resonancia plasmonica localizada LSPR se produce debido a excitaciones no propagantes de los electrones de conducción de nano estructuras acopladas con un campo electromagnético externo. Estos modos plasmonicos aparecen en problemas de esparcimiento de la radiación electromagnética sobre nanopartículas metálicas que son más pequeñas que la longitud de onda del campo electromagnético incidente. A estas dimensiones, la fase del campo electromagnético que oscila harmónicamente es prácticamente constante sobre todo el volumen de la partícula y por consiguiente se puede considerar un problema simplificado en el cual el campo eléctrico es constante espacialmente a través de la esfera. Esta aproximación describe relativamente bien las propiedades ópticas de nanopartículas que tienen diámetros menores a 20 [nm] en longitudes de onda ópticas (Maier, 2007) (Jackson, 1999).

1.3.1 Campo cercano de una esfera metálica, aproximación cuasi estática

Supongamos una esfera homogénea e isotrópica de radio $a \ll \lambda_0$ y permitividad ε inmersa en un medio isótropo no absorbente con permitividad ε_m . El sistema está bajo un campo eléctrico estático uniforme a lo largo del eje z , dado por $\vec{E} = E_0 \hat{z}$, como muestra la Figura 1.3. En esta aproximación cuasi-estática, necesitamos resolver la ecuación de la Laplace $\nabla^2 \phi = 0$ para el potencial eléctrico dentro y fuera de la esfera ϕ_{in} y ϕ_{out} respectivamente. Usando separación de variables, se puede escribir el potencial dentro y fuera de la esfera. Debido a la simetría azimutal del problema podemos escribir (Maier, 2007), (Jackson, 1999).

$$\phi_{in} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos(\theta)) \quad (1.12.1)$$

$$\phi_{out} = -E_0 r \cos(\theta) + \sum_{l=0}^{\infty} B_l r^{-(l+1)} P_l(\cos(\theta)) \quad (1.12.2)$$

donde r es la distancia desde el centro de la esfera, $P_l(\cos(\theta))$ son los polinomios de Legendre de orden l y las constantes A_l y B_l se obtienen después de aplicar las condiciones de contorno entre ambos medios. El primer término del potencial fuera de la esfera de la ecuación (1.12.2) es el campo eléctrico constante a grandes distancias desde la esfera, luego de aplicar las condiciones de borde en el infinito.

Utilizando las condiciones de contorno entre los dos medios, se puede obtener el valor de las constantes A_l y B_l por medio de la componente tangencial del campo eléctrico \vec{E} y la

componente normal del desplazamiento eléctrico \vec{D} , dando como resultado (Maier, 2007) (Jackson, 1999).

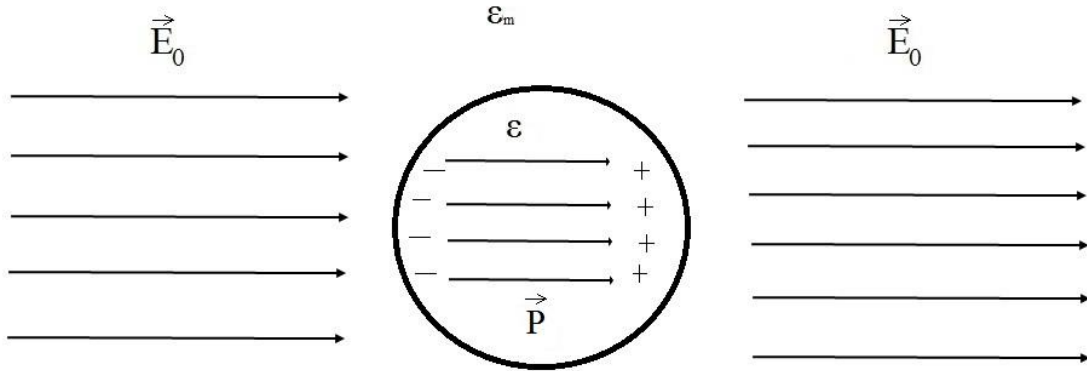


Figura 1.3. Muestra la acción de un campo eléctrico estático orientado en el eje z dado por $E_0 \hat{z}$, donde la permitividad de la esfera es ϵ y la permitividad del medio es ϵ_m . Debido a la aplicación de este campo externo se genera un campo interno en la esfera \vec{P} que se orienta en la dirección del campo aplicado.

$$\phi_{in} = -\frac{3\epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} E_0 r \cos(\theta) \quad (1.13.1)$$

$$\phi_{out} = -E_0 r \cos(\theta) + \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \frac{E_0 a^3}{r^2} \cos(\theta) \quad (1.13.2)$$

la ecuación (1.13.2) describe la superposición del campo aplicado más la acción de un dipolo en el origen. Reescribiendo el potencial fuera de la esfera, en términos del momento dipolar \vec{P} de la esfera obtenemos (Jackson, 1999)

$$\phi_{out} = -E_0 r \cos(\theta) + \frac{\vec{P} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3} \quad (1.14)$$

De esta forma, es posible escribir el momento dipolar en función del campo eléctrico como (Maier, 2007), (Jackson, 1999)

$$\vec{P} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \left(\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right) \vec{E}_0 \quad (1.15)$$

Si introducimos la polarizabilidad α , que define la distorsión de la distribución de cargas por presencia de un campo eléctrico externo, podemos relacionar el vector polarización y el campo aplicado en el dominio de frecuencias como (Maier, 2007) (Jackson, 1999) (Sabine, 2015)

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0\epsilon_m \alpha(\omega) \vec{E}_0 \quad (1.16)$$

donde según la ecuación (1.15) es claro ver que la polarizabilidad es dada por (Maier, 2007)

$$\alpha(\omega) = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (1.17)$$

tiene la misma forma funcional que la ecuación de Clausius-Mossotti (Jackson, 1999). La polarizabilidad presenta una condición resonante si $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$ pasa por un mínimo. Cuando la parte imaginaria varía muy poco alrededor de la resonancia, obtenemos la condición de resonancia simplificada de la forma (Maier, 2007) (Avalos, 2014)

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m \quad (1.18)$$

expresión conocida como condición de Frohlich (Maier, 2007). Esta condición está relacionada con el modo del plasmon dipolar superficial de la nanopartícula metálica LSPR, debido a que la parte real de la permitividad es menor que cero. Como muestran las Figuras 1.1 y 1.2 la condición de Frohlich se satisface para los metales nobles a frecuencias ópticas. La frecuencia que satisface la ecuación (1.18) depende fuertemente del ambiente dieléctrico, por ejemplo, la frecuencia de resonancia se corre hacia el rojo si la constante dieléctrica del medio ε_m aumenta.

El mismo análisis cuasi-estático se puede realizar para una esfera de doble capa con radios a y b , con permitividades de los dos medios ε_a y ε_b como muestra la Figura 1.4. Para este sistema la polarizabilidad está dada por (Maier, 2007)

$$\alpha = 4\pi b^3 \frac{(\varepsilon_a + 2\varepsilon_b)(\varepsilon_b - \varepsilon_m) + R(\varepsilon_a - \varepsilon_b)(2\varepsilon_b + \varepsilon_m)}{(\varepsilon_a + 2\varepsilon_b)(\varepsilon_b + 2\varepsilon_m) + 2R(\varepsilon_a - \varepsilon_b)(\varepsilon_b - \varepsilon_m)} \quad (1.19)$$

donde $R = (a/b)^3$ es la razón de los radios al cubo. Como se puede observar la ecuación (1.19) tiende la ecuación (1.17) a una esfera maciza sin capas tomando el radio interno $a = 0$.

Utilizando las ecuaciones (1.13.1) y (1.13.2) podemos dar con el campo eléctrico fuera de la esfera, este es dado por (Tanabe, 2008)

$$\vec{E}_{out} = E_0 \left\{ \left(1 + 2 \frac{a^3}{r^3} \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right) \hat{r} \cos \theta + \left(-1 + \frac{a^3}{r^3} \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right) \hat{\theta} \sin \theta \right\} \quad (1.20)$$

La intensidad del campo eléctrico será máxima en la dirección $\theta = 0, \pi$ de modo que para la mayoría de los casos el factor de aumento se define como (Tanabe, 2008)

$$FE = \left| 1 + 2 \frac{a^3}{r^3} \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right| \quad (1.21)$$

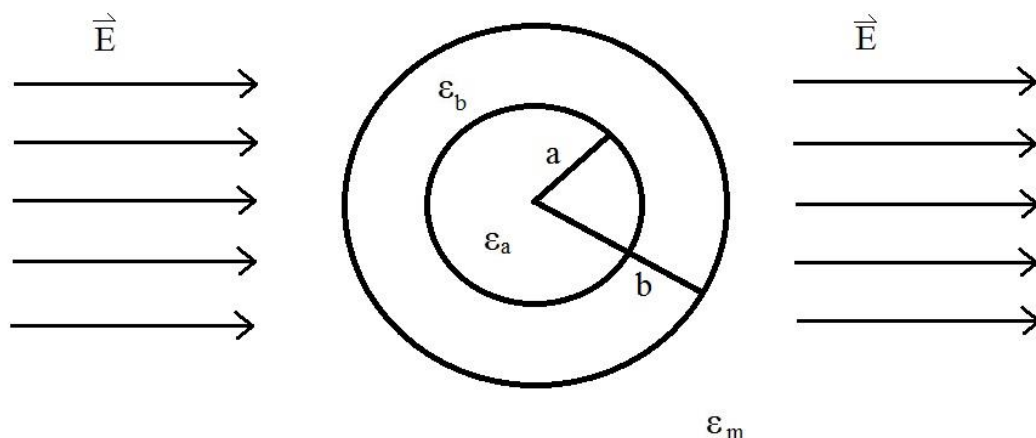


Figura 1.4. Representación esquemática de la acción de un campo eléctrico uniforme sobre una esfera con recubrimiento, con radio interno a y función dieléctrica ϵ_a , radio externo b con función dieléctrica ϵ_b . La esfera recubierta está inmersa en un medio con función dieléctrica ϵ_m .

1.4 Nanoesferas de plata para la identificación de patógenos en SERS

En (Yuling, 2010), se estudió la identificación y el tiempo de detección de bacterias patogénicas, utilizando SERS con ayuda de conglomerados de nano esferas como se observa en la Figura 1.5, se puede ver un gran aumento de la señal cuando el nanogap es menor que 10 [nm].

A través de simulaciones con el método FDTD en el vacío, se obtuvo un factor de aumento (FE) de 10^8 utilizando para ello una excitación de 785 [nm] y clusters de nano esferas de tamaño variable entre 60-80 [nm] de radio. El factor de aumento experimental calculado fue de 2.47×10^7 el cual es cercano al obtenido en análisis de FDTD. Ya que el nanogap es capaz de mantener un fuerte campo electromagnético localizado, este puede inducir un enorme aumento del momento dipolar del analito.

Para la detección SERS, el sustrato fue mezclado con bacterias, E. Coli y S. Aureus vivas y muertas en solución acuosa como muestra la Figura 1.6. La diferencia en el espectro SERS se debe a la ruptura de la membrana celular, lo que conlleva a posibles cambios en las proteínas de la membrana.

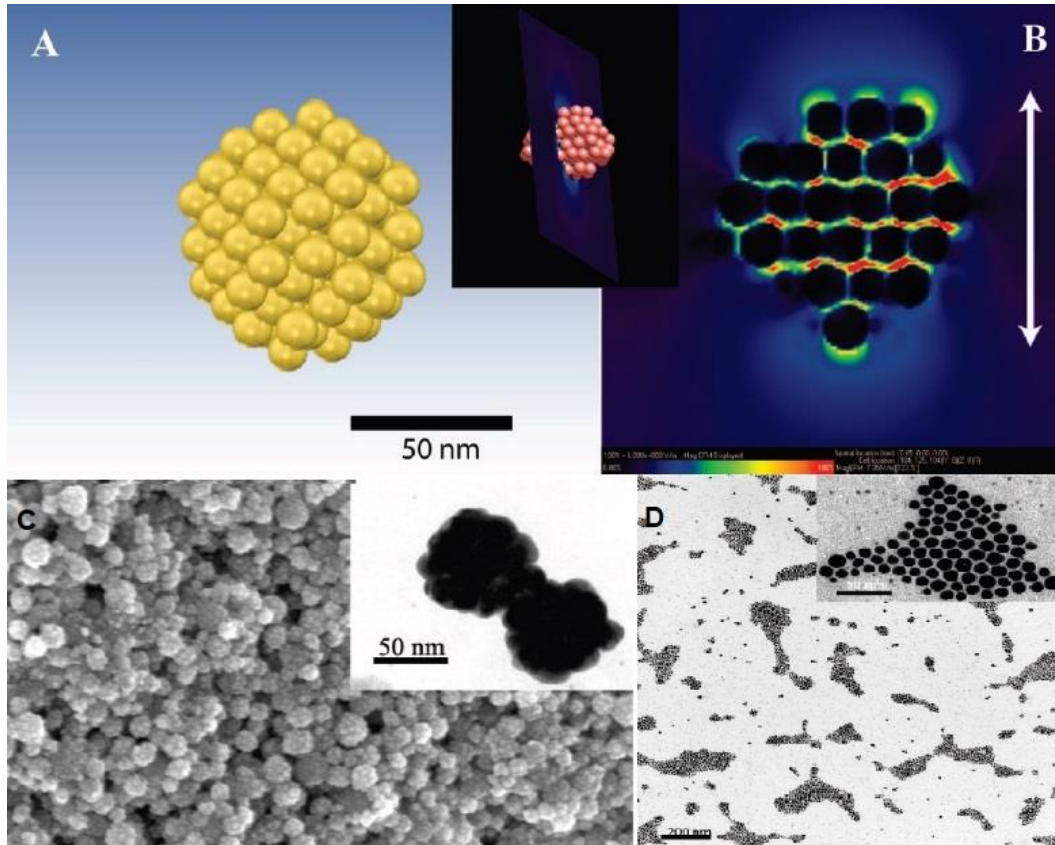


Figura 1.5. Muestra el sustrato utilizado para la identificación de bacterias. (A) Modelo simulado con FDTD y (B) aumento de campo cercano utilizando una excitación láser de 785 [nm]. (C) Imagen SEM del preparado de nanopartículas de plata y (D) imagen de TEM de conglomerados de nanopartículas de plata (Yuling, 2010).

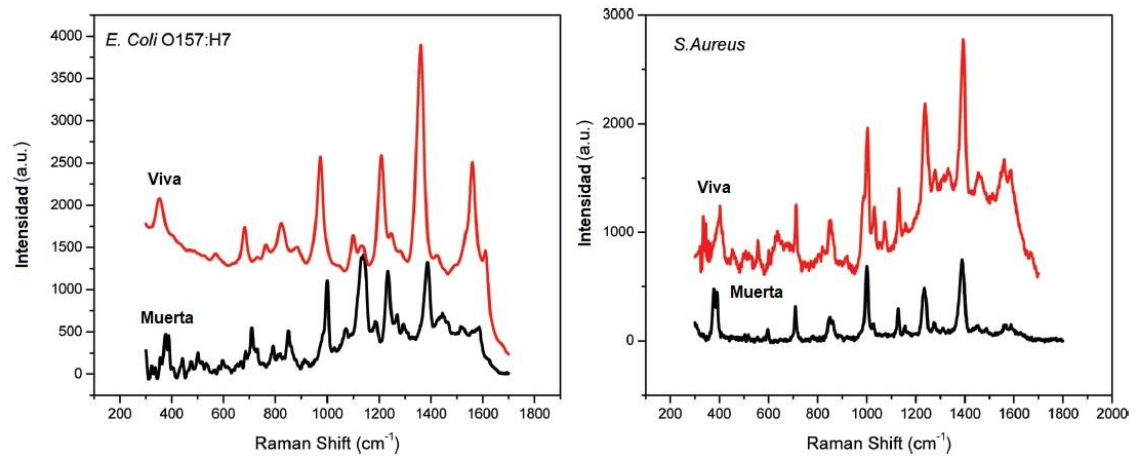


Figura 1.6. Comparación del espectro Raman de bacterias vivas y muertas en solución acuosa de *E. Coli* y *S. Aureus* respectivamente en concentraciones de 10^2 [CFU/ml] (Yuling, 2010).

1.5 Solución numérica de las ecuaciones de Maxwell

La aproximación cuasi-estática solo es válida para partículas muy pequeñas. Para esferas metálicas con radios mayores o inclusive otras geometrías, este método pierde validez. Gustav Mie (Mie, 1908) desarrolló una teoría que da la solución exacta de las ecuaciones de Maxwell para la interacción de la luz con nanopartículas aisladas de simetría esférica envueltas en un medio homogéneo no absorbente con índice de refracción arbitrario, pero la solución exacta ya está limitada por la geometría de la nano estructura.

La necesidad de encontrar una solución computacional a las ecuaciones de Maxwell ha crecido con el transcurso del tiempo y existen diferentes métodos numéricos que pretenden dar soluciones a esta clase de problemas.

En esta tesis se escogió trabajar con el elemento de diferencias finitas en el dominio del tiempo o FDTD por sus siglas en inglés, debido a sus ventajas entre las cuales destacan:

- El algoritmo de FDTD discretiza las ecuaciones de Maxwell en espacio y tiempo, otorgando una precisión de segundo orden.
- Las soluciones generadas por este método están en el dominio del tiempo y como resultado los efectos dispersivos y no lineales pueden ser tratados.
- Se pueden incluir diferentes tipos de fuentes con la opción de utilizar la propagación de pulsos electromagnéticos para analizar una amplia gama de frecuencias.
- Se pueden utilizar variados tipos de geometrías desde las más simples como esferas, cubos y cilindros a estructuras de carácter más complejo.

Existen muchos paquetes de software que utilizan este método como por ejemplo, Lumerical, Meep, GSVIT o Angora por nombrar algunos, sin embargo, en esta tesis se escribió un código propio de FDTD en MATLAB[®], el cual es un software muy utilizado en ciencias e ingeniería.

Capítulo 2

2.1 Método de diferencias finitas en el dominio del tiempo FDTD

En 1966 Kane Yee diseñó el algoritmo de diferencias finitas en el dominio del tiempo FDTD. Este algoritmo resuelve las ecuaciones de Maxwell, específicamente las leyes de Ampere y Faraday. Es una formulación que solo trata los campos \vec{E} y \vec{H} , no los flujos \vec{D} y \vec{B} . El método FDTD ha ganado gran popularidad en la década pasada debido a que no necesita utilizar funciones de Green y, además, el reciente desarrollo de herramientas computacionales más robustas le dan una gran ventaja a la hora de modelar problemas en el dominio del tiempo (Taflove, 2005). A pesar de que este algoritmo da las soluciones en el dominio del tiempo, utilizando la transformada de Fourier, se puede extraer información sobre un amplio rango de frecuencias (Taflove, 2005), (Kunz, 1993).

El método define un espacio computacional, donde se pueden incluir diversas estructuras tales como esferas, cubos y cilindros, muestra la Figura 2.1 y estructuras aún más complejas (Berens, 2016). Estas estructuras pueden constituir de materiales dieléctricos, materiales magnéticos, conductores perfectos, metales reales, materiales no lineales y materiales anisotrópicos, entre otros (Schneider, 2012), (Teixeira, 2008) (Hong, 2009) y (Chethiya, 2010).

La versatilidad del algoritmo FDTD permite resolver una variedad de problemas electromagnéticos, como obtener espectros de esparcimiento (scattering) y sección cruzada de radar, modelar antenas (radiación e impedancia), estructuras cristalinas, aparatos médicos, aplicaciones geológicas, circuitos de microondas, guía de ondas y fibra óptica, entre otras aplicaciones (Calderón, 2016).

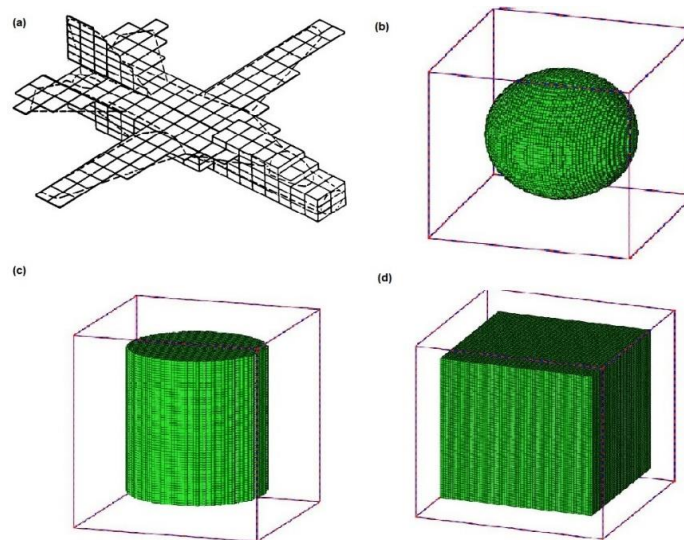


Figura 2.1. Muestra los distintos tipos de geometrías que se pueden simular con el método FDTD, (a) un avión, (b) una esfera, (c) un cilindro y (d) un cubo. Tomado de (Kunz, 1993) (Cap. 4. Sec 3).

2.2 Base del método de diferencias finitas en el dominio del tiempo FDTD

El algoritmo FDTD se basa en la discretización por diferencia central de las derivadas de espacio y tiempo que aparecen en las ecuaciones (1.1) de Maxwell, es decir, el problema diferencial se transforma en un problema de diferencias que resulta en ecuaciones lineales (Yee, 1966). Las ecuaciones de diferencias se deben resolver para obtener las ecuaciones de actualización, donde se obtienen los campos a tiempo futuro a través de los campos pasados (Taflove, 2005), (Schneider, 2012)

$$-\mu_y \frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{\partial E_z}{\partial x} - M_y \quad (2.1.1)$$

$$\varepsilon_z \frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{\partial H_y}{\partial x} - J_z \quad (2.1.2)$$

donde $\mu_y = \mu_0 \mu_r$ y $\varepsilon_z = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ son la permeabilidad y la permitividad del medio donde se propaga la onda, con $\mu_0 \approx 4\pi \cdot 10^{-7}$ [N/A²] y $\varepsilon_0 \approx 8.854187 \cdot 10^{-12}$ [F/m] (Mohr, 2008).

M_y y J_z son fuentes magnéticas y eléctricas respectivamente que pueden actuar de manera independiente y se definen como (Taflove, 2005)

$$M_y = M_f + \sigma_y^m H_y \quad (2.2.1)$$

$$J_z = J_f + \sigma_z^e E_z \quad (2.2.2)$$

donde M_f y J_f son la magnetización externa y corriente eléctrica externa respectivamente, σ_y^m es la conductividad magnética en [Ω/m] y σ_z^e es la conductividad eléctrica en [siemens/m]. En esta tesis no se trabajó con materiales magnéticos por lo tanto $M_y = 0$, sin embargo, como se verá en el capítulo de condiciones de borde absorbentes, necesitamos introducir una conductividad magnética ficticia en el borde del dominio computacional para eliminar reflexiones artificiales.

Los parámetros, μ_y , σ_y^m , ε_z y σ_z^e se distribuyen en todo el dominio computacional y se usan para representar cualquier tipo de material donde se propaga una onda electromagnética.

La discretización de las ecuaciones (2.1.1) y (2.1.2) se lleva a cabo en torno al punto espacial $i + 1/2$ y al punto temporal q para la ley de Faraday, y para los puntos i y $q + 1/2$ para la ley de Ampere dando como resultado (Taflove, 2005)

$$\mu \left(\frac{H_y^{q+1/2}[i+1/2] - H_y^{q-1/2}[i+1/2]}{\Delta t} \right) = \frac{E_z^q[i+1] - E_z^q[i-1]}{\Delta x} - \sigma_z^e \left(\frac{E_z^{q+1}[i] + E_z^q[i]}{2} \right) \quad (2.3.1)$$

$$\varepsilon \left(\frac{E_x^{q+1}[i] - E_x^q[i]}{\Delta t} \right) = \frac{H_y^{q+1/2}[i+1/2] - H_y^{q-1/2}[i-1/2]}{\Delta x} - \sigma_y^m \left(\frac{H_y^{q+1/2}[i+1/2] + H_y^{q-1/2}[i-1/2]}{2} \right) \quad (2.3.2)$$

donde Δx y Δt representan la resolución espacial y temporal del algoritmo. Despejando el valor futuro para el campo magnético $q + 1/2$ y el valor futuro para el campo eléctrico $q + 1$, obtenemos las ecuaciones de actualización de los campos en una dimensión (Schneider, 2012)

$$H_y^{q+1/2}[i+1/2] = C_{hyh}[i+1/2] \cdot H_y^{q-1/2}[i+1/2] + C_{hyez}[i] \cdot (E_z^q[i+1] - E_z^q[i]) \quad (2.4.1)$$

$$E_z^{q+1}[i] = C_{eze}[i] \cdot E_z^q[i] + C_{ezhy}[i] \cdot (H_y^{q+1/2}[i+1/2] - H_y^{q-1/2}[i-1/2]) \quad (2.4.2)$$

donde se definen los coeficientes de actualización como

$$C_{hyh}[i+1/2] = \frac{2\mu_y[i+1/2] - \Delta t \sigma_y^m[i+1/2]}{2\mu_y[i+1/2] + \Delta t \sigma_y^m[i+1/2]} \quad (2.5.1)$$

$$C_{hyez}[i+1/2] = \frac{\frac{2\Delta t}{\Delta x}}{2\mu_y[i+1/2] - \Delta t \sigma_y^m[i+1/2]} \quad (2.5.2)$$

$$C_{eze}[i] = \frac{2\varepsilon_z[i] - \Delta t \sigma_z^e[i]}{2\varepsilon_z[i] + \Delta t \sigma_z^e[i]} \quad (2.5.3)$$

$$C_{ezhy}[i] = \frac{\frac{2\Delta t}{\Delta x}}{2\varepsilon_z[i] - \Delta t \sigma_z^e[i]} \quad (2.5.4)$$

Los subíndices de los coeficientes representan el campo que están actualizando y el campo que están multiplicando. Por ejemplo, el coeficiente C_{ezhy} actualiza el campo E_x y multiplica al campo H_y . La Figura 2.2 muestra cómo se localizan los campos en una malla

unidimensional representada por las ecuaciones de actualización (2.4.1) y (2.4.2), se puede observar el medio paso espacial que separa ambos campos.

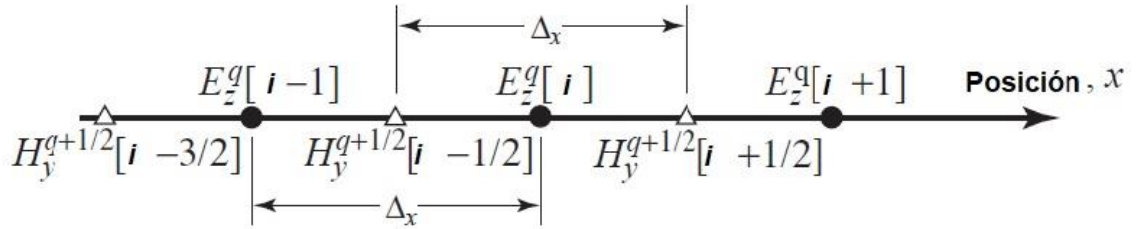


Figura 2.2. Muestra los campos en un arreglo unidimensional, los círculos representan campo eléctrico y los triángulos campo magnético, se puede observar que la separación existente entre campo magnético y eléctrico es medio paso espacial. Adaptado de (Schneider, 2012), (cap 3, sec 10).

En tres dimensiones, la discretización genera una malla de celdas cúbicas, donde la unidad es conocida como celda de Yee, esta posee ocho nodos ubicados en los vértices de un cubo. La coordenada del primero de los ocho nodos puede ser escrita como (Taflove, 2005)

$$(i, j, k) = (i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z) \quad (2.6)$$

Los campos se distribuyen en la celda de Yee como se ve en la Figura 2.3. Para los nodos (i, j, k) y $(i+1, j+1, k+1)$ los campos eléctricos se posicionan sobre el centro de las aristas de la celda que conectan los nodos apuntando en dirección a los ejes, mientras que los campos magnéticos se posicionan sobre el centro de las caras de la celda apuntando en la dirección normal a la superficie.

Para cada componente de campo magnético existen cuatro componentes de campo eléctrico que lo rodean en el plano de la cara (Taflove, 2005), (Kunz, 1993) esta configuración hace referencia al rotacional en la ley de Faraday. Lo mismo sucede para el campo eléctrico, aunque para visualizarlo hacen falta dos celdas de Yee.

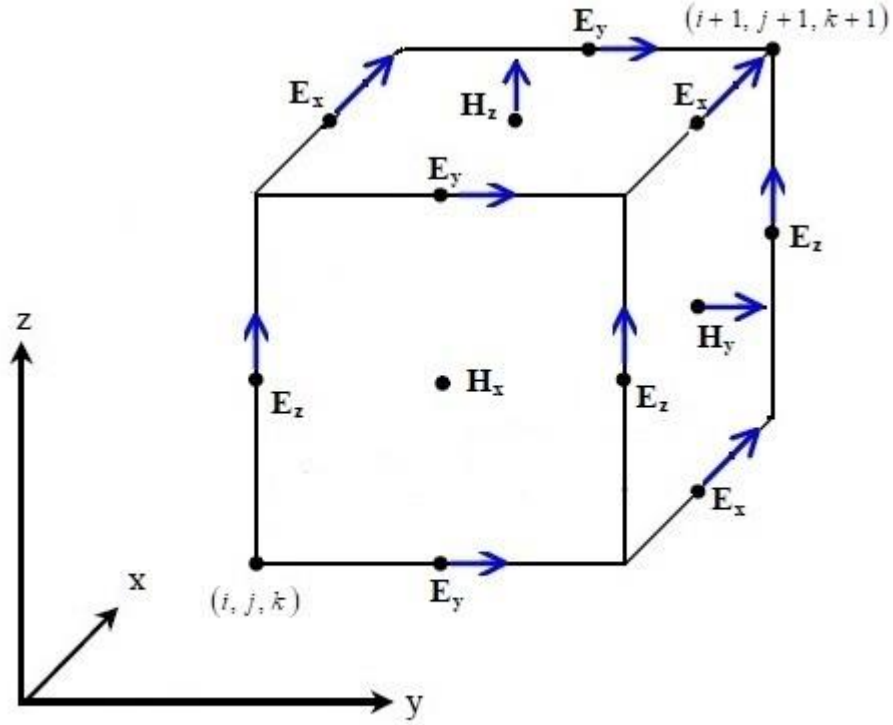


Figura 2.3. Muestra la posición de los campos en la celda de Yee entre los nodos (i, j, k) y $(i+1, j+1, k+1)$, como se puede observar el campo eléctrico esta desplazado medio paso espacial sobre las aristas mientras que el campo magnético se posiciona sobre el centro de las caras de la celda. Adaptado de referencia (Salvia, 2002), (cap 1).

De igual forma que en una dimensión, los parámetros de los materiales, permitividad y conductividad eléctrica se indexan con los mismos índices que el campo eléctrico, mientras que la permeabilidad y la conductividad magnética son indexadas con los mismos índices que el campo magnético, por ejemplo, para la componente x del campo eléctrico, la ecuación de actualización en 3 dimensiones se puede escribir como (Taflove, 2005),

$$\begin{aligned}
 E_x^{q+1}(i, j, k) &= C_{exe}(i, j, k)E_x^q(i, j, k) \\
 &+ C_{exhz}(i, j, k)[H_z^{q+1/2}(i, j, k) - H_z^{q+1/2}(i, j-1, k)] \\
 &- C_{exhy}(i, j, k)[H_y^{q+1/2}(i, j, k) - H_y^{q+1/2}(i, j, k-1)]
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

donde los coeficientes de actualización son dados por (Taflove, 2005),

$$C_{exe}(i, j, k) = \frac{2\varepsilon_x(i, j, k) - \Delta t \sigma_x^e(i, j, k)}{2\varepsilon_x(i, j, k) + \Delta t \sigma_x^e(i, j, k)} \tag{2.8.1}$$

$$C_{exhz}(i, j, k) = \frac{2\Delta t}{(2\varepsilon_x(i, j, k) + \Delta t\sigma_x^e(i, j, k))\Delta y} \quad (2.8.2)$$

$$C_{exhy}(i, j, k) = \frac{2\Delta t}{(2\varepsilon_x(i, j, k) + \Delta t\sigma_x^e(i, j, k))\Delta z} \quad (2.8.3)$$

La ecuación (2.7) muestra como el valor futuro del campo eléctrico se puede calcular a través de su valor pasado junto con las componentes de campo magnético. La Figura 2.4 muestra cómo se distribuyen los nodos de los campos magnéticos H_y y H_z que se utilizan para la ecuación de actualización del campo eléctrico E_x , se puede observar el rotacional de la ley de Ampere para los campos magnéticos.

El procedimiento para obtener las demás ecuaciones de actualización de los campos en tres dimensiones es idéntico al mostrado para una dimensión y se puede encontrar el detalle en (Taflove, 2005), (Cap 3, Sec 6.3).

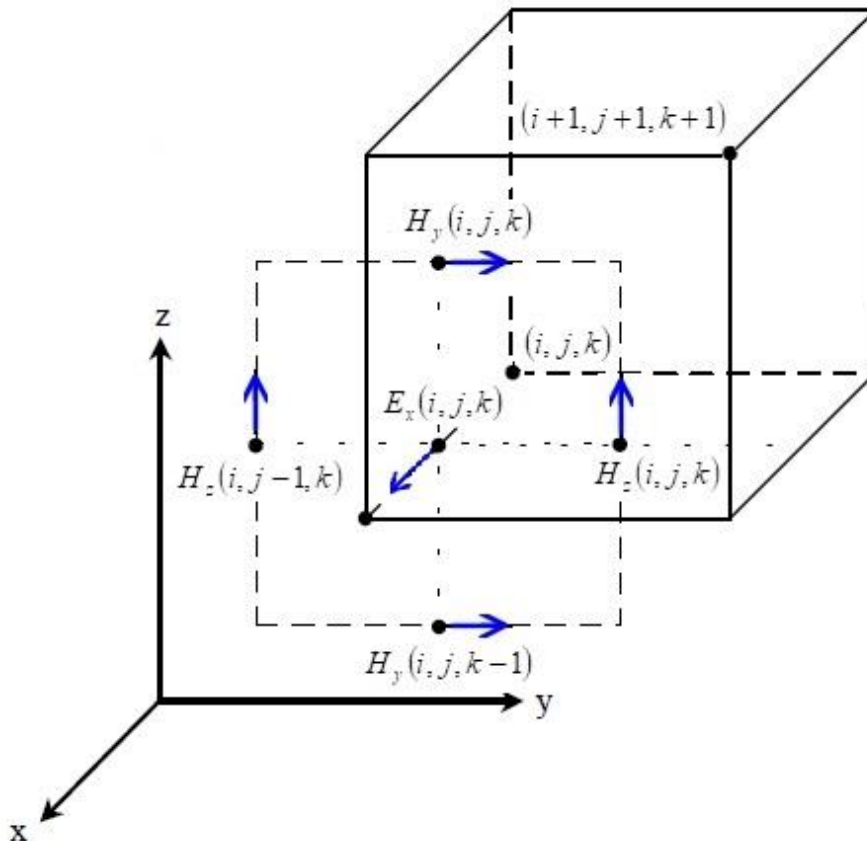


Figura 2.4. Muestra los nodos de campo magnético que se deben utilizar para la ecuación de actualización del campo eléctrico. Adaptado de (Salvia, 2002), (Cap. 1).

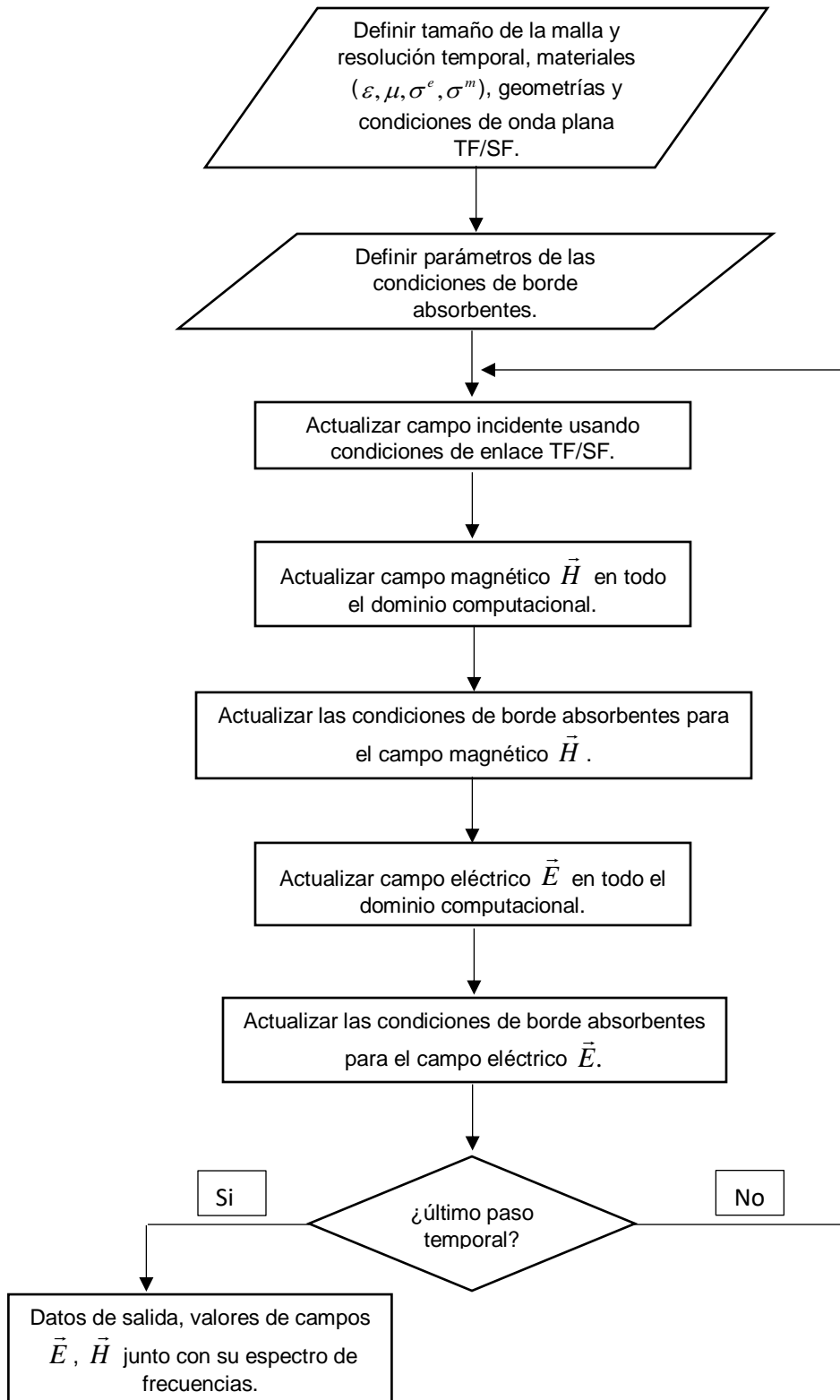


Figura 2.5. Muestra el diagrama de flujo del algoritmo FDTD implementado en esta Tesis.

Luego de derivar las ecuaciones de actualización para todos los campos, un algoritmo se puede diseñar como se observa en la Figura 2.5. El primer paso dentro del algoritmo es definir los parámetros del problema, que abarcan los tipos de materiales referidos a la permitividad, permeabilidad y las conductividades eléctrica y magnética, la geometría del material, la fuente utilizada, los coeficientes de actualización y los campos eléctricos y magnéticos. El segundo paso consiste en definir los parámetros que hacen posible que la onda incidente no se refleje en los bordes del dominio computacional donde se implementa una condición de borde absorbente (ABC, por sus siglas en inglés), el empleo de este método se discutirá en más detalle en la sección de condiciones de borde absorbentes. Estando ya en el ciclo del algoritmo, durante cada paso temporal este calculará los valores futuros de los campos, para un tiempo dado en la definición de parámetros del problema. Una vez realizada la última iteración, el ciclo se detiene e imprime los datos de salida, como el muestreo de los campos en el dominio del tiempo en algún nodo junto con su respectivo espectro de frecuencias.

2.3 Estabilidad numérica y dispersión

El algoritmo FDTD calcula los campos eléctricos y magnéticos en puntos discretos del espacio y del tiempo. La forma de escoger el muestreo temporal Δt y los muestreos espaciales Δx , Δy y Δz no es arbitraria y se deben cumplir ciertos requisitos para garantizar estabilidad en las soluciones del problema. En esta sección se mostrarán que condiciones garantizan soluciones precisas obtenidas por el método FDTD.

2.3.1 Condición de Courant para la resolución temporal

La velocidad de propagación de una onda electromagnética en el vacío es dada por (Jackson, 1999)

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \quad (2.9)$$

Idealmente, este valor también debe ser obtenido dentro del dominio computacional en el método FDTD. En una dimensión, es fácil obtener una velocidad de propagación en la malla igual a c , pero en mallas de dos y tres dimensiones esto no es posible debido a la discretización del método. Se debe tener en cuenta cuán rápido se debe desplazar la propagación por cada paso temporal $q\Delta t$. En estas dimensiones podrían ocurrir errores debido a inestabilidad numérica, lo que significa que las intensidades de los campos aumentan

exponencialmente a medida que corre la simulación, haciendo imposible obtener la solución correcta en algún punto de la malla.

Para asegurar la estabilidad numérica del método, se debe utilizar la llamada condición de Courant, que indica el tamaño de la resolución temporal Δt que se debe considerar para un tamaño de discretización de la malla Δx (Schneider, 2012). Definiendo el llamado número de Courant S podemos establecer la condición (Taflove, 2005),

$$c \frac{\Delta t}{\Delta x} \leq S \quad (2.10)$$

En una dimensión, el número de Courant óptimo es $S = 1$, sin embargo, en dos y tres dimensiones este valor no da resultados correctos debido al tamaño de la resolución temporal. El tamaño de la resolución temporal que garantiza la estabilidad del método FDTD en 3 dimensiones está dado por (Kunz, 1993).

$$c\Delta t \leq \frac{1}{\sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2}} \quad (2.11)$$

donde Δx , Δy y Δz son las resoluciones espaciales en cada dirección. Las ecuaciones (2.10) y (2.11) garantizan resultados aceptables. En todos los cálculos de esta tesis se utilizó un número de Courant del 90% de su cota superior, que en 3D es $S = 1/\sqrt{3}$ debido a que $\Delta x = \Delta y = \Delta z$. Aun cuando los resultados obtenidos son correctos, hacer más pequeña la resolución temporal Δt no garantiza resultados más exactos, esto es debido a la dispersión numérica intrínseca de la malla.

2.3.2 Tamaño de la celda de Yee

El tamaño de la celda de Yee es importante para garantizar resultados correctos sobre un amplio rango de frecuencias. En general, se busca que la longitud de onda más corta de la señal incidente sea mayor al tamaño de la celda de Yee. La longitud de onda más corta del problema se relaciona con la resolución espacial según la expresión (Taflove, 2005)

$$\lambda_{\min} = N_{\lambda} \Delta s \quad (2.12)$$

donde N_{λ} son los puntos de la malla por longitud de onda y Δs es el máximo de las resoluciones de la celda Δx , Δy o Δz . Para garantizar resultados precisos en muchas aplicaciones es necesario usar al menos $N_{\lambda} = 20$ (Taflove, 2005), (Schneider, 2012). Esto

garantiza que el límite de muestreo de Nyquist se cumpla para todas las frecuencias del problema. Con valores de N_λ mayores se requiere más memoria RAM, debido a que se debe aumentar la resolución espacial.

2.3.3 Dispersión numérica

La dispersión numérica es un error en la propagación de la onda electromagnética en la malla asociado a una velocidad de fase v_p no física, que surge debido a la discretización del método. La forma de una onda incidente sufre una distorsión debido a que su velocidad de fase v_p es distinta para cada componente de frecuencia y por consiguiente es distinta a la del espacio continuo c/n , donde n es el índice de refracción del medio. En el dominio computacional, el valor de la velocidad de fase cambia por el tamaño de la resolución espacial y la dirección de propagación. En el continuo la relación de dispersión de la onda incidente en el vacío es dada por (Taflove, 2005), (Kong, 2000)

$$\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad (2.13)$$

pero una relación de dispersión numérica se puede obtener también para el dominio computacional. Para el caso unidimensional, supongamos una onda plana propagándose en la dirección x dada por

$$E_z(x, t) = E_0 \cos(k_x x - \omega t) \quad (2.14.1)$$

$$H_y(x, t) = H_0 \cos(k_x x - \omega t) \quad (2.14.2)$$

ambas ecuaciones son soluciones de su ecuación de onda respectiva. Usando las ecuaciones (2.1.1) y (2.1.2), discretizando las ecuaciones (2.14.1) y (2.14.2) se obtiene la relación de dispersión numérica para el caso unidimensional (Taflove, 2005)

$$\left(\frac{1}{c\Delta t} \sin\left(\frac{\omega\Delta t}{2}\right)\right)^2 = \left(\frac{1}{\Delta x} \sin\left(\frac{k_x\Delta x}{2}\right)\right)^2 \quad (2.15)$$

la cual es distinta a la ecuación (2.13), lo que significa que la aproximación por diferencia finita introduce por tanto un error al problema bajo estudio, sin embargo, escogiendo $\Delta t = \Delta x/c$ es posible obtener la ecuación (2.13) con un número de Courant $S = 1$. En tres dimensiones, la relación de dispersión en la malla es (Taflove, 2005)

$$\left(\frac{\omega \sin(\omega\Delta t/2)}{2c \omega\Delta t/2}\right)^2 = \left(\frac{k_x \sin(k_x\Delta x/2)}{2 k_x\Delta x/2}\right)^2 + \left(\frac{k_y \sin(k_y\Delta y/2)}{2 k_y\Delta y/2}\right)^2 + \left(\frac{k_z \sin(k_z\Delta z/2)}{2 k_z\Delta z/2}\right)^2 \quad (2.16)$$

que representa funciones sinc (Taflove, 2005), de modo que en el límite cuando $\Delta t \rightarrow 0$, $\Delta x \rightarrow 0$, $\Delta y \rightarrow 0$ y $\Delta z \rightarrow 0$ se reduce a la ecuación (2.13), en otras palabras se reducen los errores debido a dispersión numérica al disminuir los pasos temporales y espaciales. Sin embargo, una malla más fina implica un mayor uso de memoria RAM y un mayor tiempo de cálculo.

En general, la velocidad de fase de una onda electromagnética cambia en función de los ángulos de incidencia dentro del dominio computacional. Podemos tomar como ejemplo una malla bidimensional como en la Figura 2.6, está muestra que para $N_\lambda = 20$ puntos por longitud de onda ya es posible obtener resultados precisos independiente del ángulo incidente y sin la necesidad de utilizar una malla más fina. Por consiguiente, aunque los errores debido a dispersión numérica siempre están presentes en todos los cálculos del método FDTD, estos se pueden controlar.

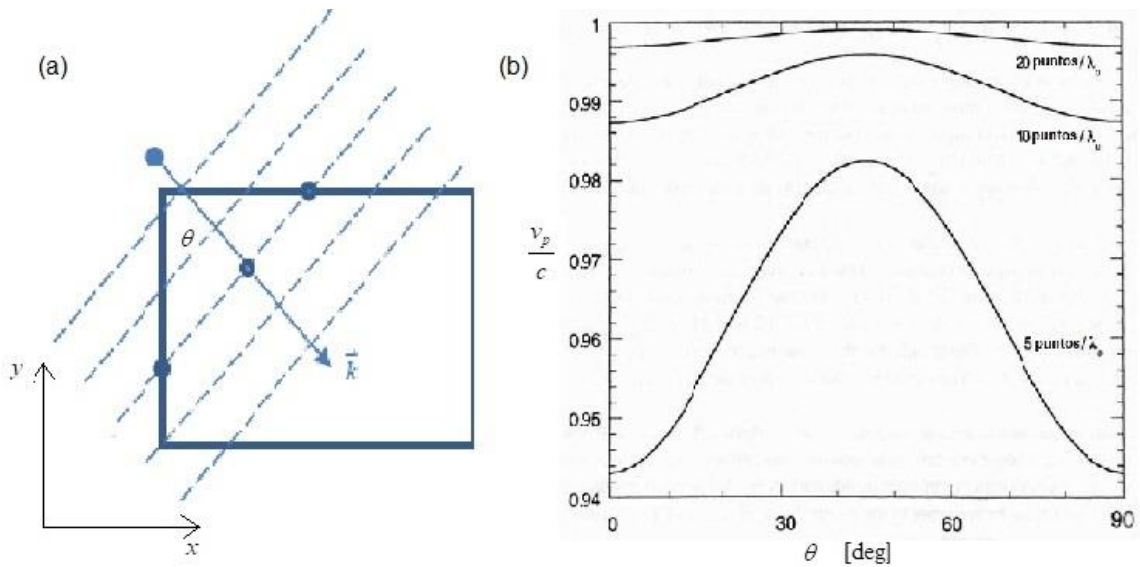


Figura 2.6. (a) Ilustración del ángulo incidente θ de una onda en el dominio computacional 2D con vector de onda \vec{k} . Adaptado de (Potter, 2012) (Parte 3). (b) Variación de la velocidad de fase normalizada por la velocidad de la luz versus el ángulo de incidencia θ de la onda en el dominio computacional 2D, donde λ_{\min} es la longitud de onda más corta. (b) Adaptado de (Taflove, 2005), (cap 4, sec 5).

2.4 Fuente de onda incidente

Las fuentes son necesarias para la simulación en FDTD y estas varían dependiendo del tipo de problema. Usualmente existen dos tipos de fuentes que se pueden utilizar para resolver un problema electromagnético. Están las fuentes locales, como voltajes y fuentes de corriente, así como también fuentes lejanas como es el caso de ondas planas (Holland, 1980) que simulan la acción de un láser, por lo que en esta tesis se utilizaron fuentes lejanas.

Las fuentes lejanas son campos que se deben generar fuera del dominio computacional. Debido a que el tamaño del dominio computacional es finito, se necesita de un método para poder implementar este tipo de fuentes. Para su implementación existen dos métodos, tenemos el método de campo total y campo esparcido (TF/SF, por sus siglas en inglés) (Umashankar 1982), y el método de campo esparcido (Holland, 1980). En esta tesis se trabajó con el método TF/SF que se detalla a continuación.

2.4.1 Campo total campo dispersado TF/SF

Este método consiste en dividir la malla en dos regiones, una región llamada región de campo total que guarda información del campo incidente (\vec{E}_i, \vec{H}_i) más el campo esparcido (Total Field) (\vec{E}_t, \vec{H}_t) y además es la región donde se colocan los objetos, junto con otra región denominada de campo esparcido (Scattered Field) (\vec{E}_s, \vec{H}_s) , que guarda información solamente del campo esparcido como muestra la Figura 2.7. Los campos dispersados se definen como (Potter, 2012)

$$\vec{E}_s = \vec{E}_t - \vec{E}_i \quad (2.17.1)$$

$$\vec{H}_s = \vec{H}_t - \vec{H}_i \quad (2.17.2)$$

Tomando como ejemplo en dos dimensiones, en la Figura 2.8 se escogen bordes rectangulares y la región de campo esparcido es cualquier región fuera de la definición de los primeros y últimos nodos en el dominio computacional.

La Figura 2.8 muestra una malla para el modo TE_z, cuyas componentes de los campos son E_x, E_y y H_z . Para los campos que están en regiones distintas, se necesitan las condiciones de enlace de las ecuaciones (2.17.1) y (2.17.2).

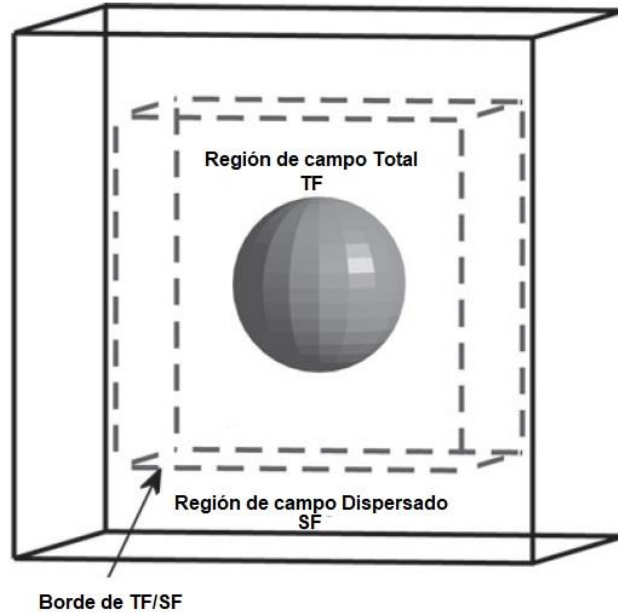


Figura 2.7. Regiones de campo total y campo dispersado para un dominio computacional en 3D para simulación en FDTD. (Salvia, 2002), (Cap. 2)

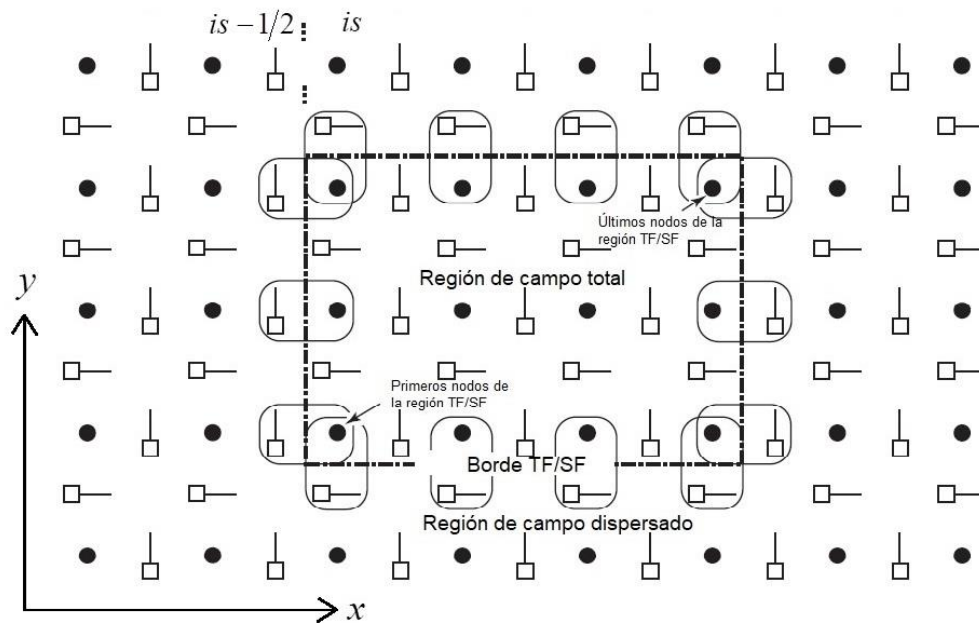


Figura 2.8. Muestra la descripción del método TF/SF para una malla TEz, donde el dominio computacional se divide en dos regiones, región de campo total y región de campo dispersado [2][9]. Los puntos negros corresponden a campo magnético y los cuadrados a campos eléctricos. Adaptado de (Schneider, 2012) (cap 8 sec 5).

Las ecuaciones de enlace en 2 dimensiones, entre las dos regiones conectadas por un borde imaginario que separa las columnas del dominio computacional $is - 1/2$ (región de campo dispersado) y is (región de campo total) son (Potter, 2012)

$$E_y^{q+1}(is, j + 1/2) = E_y^q(is, j + 1/2) - \frac{\Delta t}{\epsilon_0 \Delta x} \left[\begin{array}{l} H_z^{q+1/2}(is + 1/2, j + 1/2) - \\ \left\{ H_z^{q+1/2}(is - 1/2, j + 1/2) + \right. \\ \left. H_{z_inc}^{q+1/2}(is - 1/2, j + 1/2) \right\} \end{array} \right] \quad (2.18)$$

$$H_z^{q+1/2}(is - 1/2, j + 1/2) = H_z^{q-1/2}(is - 1/2, j + 1/2) - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta x} \left[\begin{array}{l} \left\{ E_y^q(is, j + 1/2) - \right. \\ \left. E_{y_inc}^q(is, j + 1/2) \right\} \\ - E_y^q(is - 1, j + 1/2) \end{array} \right] \quad (2.19)$$

$$+ \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta y} \left[E_x^q(is - 1/2, j + 1) - E_x^q(is - 1/2, j) \right]$$

La ecuación (2.19), por ejemplo, muestra cómo se debe restar el campo incidente al término del rotacional en el nodo is .

La componente del campo eléctrico E_x solo involucra derivadas de H_z en la dirección y de modo que es similar a la ecuación (2.18). Las ecuaciones para el modelo en tres dimensiones siguen la misma base con sus ecuaciones de enlace, éstas se muestran en (Taflove, 2005) (cap 5 sec 8). Con este modelo se pueden simular distintos tipos de formas de onda, específicamente cosenos modulados por Gaussianas que cubran el espectro que se estudiara en el capítulo 3.

2.5 Condiciones de borde absorbentes CPML

Debido a que el dominio computacional es finito, es necesario implementar una condición de borde capaz de simular espacio abierto, lo que se conoce como una condición de borde absorbente (ABC, por sus siglas en inglés). Existen muchos métodos para implementar algún tipo de condiciones de borde (Berenger, 1994), pero la más útil en absorber ondas evanescentes es el método Convolution Perfectly Matched Layers (Roden, 2000) (CPML, por sus siglas en inglés) que utiliza un método de convolución recursiva. El método está basado en las condiciones de enlace del método Perfectly Matched Layer (PML, por sus siglas en inglés) presentadas por Berenger (Berenger, 1994), que utiliza parámetros constitutivos ficticios en la región donde se ubica el ABC, permitiendo una independencia respecto al ángulo incidente y la frecuencia de la onda que penetra en este borde. Con esta implementación, los objetos pueden colocarse dentro del ABC sin la necesidad que exista un espacio entre estos, simulando así

espacios con objetos infinitos dentro de esta región, además es más eficiente para absorber ondas de materiales de tipo dispersivo que se pueden colocar dentro del dominio computacional (Roden, 2000).

Para entender la esencia del método, se puede escribir la ecuación de Ampere y Faraday en el dominio de Fourier para el medio absorbente escalado como (Chew, 1994)

$$j\omega\varepsilon_w E_w + \sigma_w^e E_w = \frac{1}{S_{ev}} \frac{\partial H_u}{\partial v} - \frac{1}{S_{eu}} \frac{\partial H_v}{\partial u} \quad (2.20)$$

$$j\omega\varepsilon_w H_w + \sigma_w^m H_w = -\frac{1}{S_{mv}} \frac{\partial E_u}{\partial v} + \frac{1}{S_{mu}} \frac{\partial E_v}{\partial u} \quad (2.21)$$

donde $w = \{x, y, z\}$, $u = \{x, y, z\}$ y $v = \{x, y, z\}$ corresponden a las coordenadas del problema en 3D junto con (Kuzuoglu, 1996)

$$S_{ew} = k_{ew} + \frac{\sigma_{pew}}{a_{ew} + j\omega\varepsilon_0} \quad (2.22.1)$$

$$S_{mw} = k_{mw} + \frac{\sigma_{pmw}}{a_{mw} + j\omega\mu_0} \quad (2.22.2)$$

los parámetros introducidos toman los valores $k_{ew} \geq 1, k_{mw} \geq 1$ y $a_{ew} \geq 0, a_{mw} \geq 0$.

En el borde absorbente σ_{pew} y σ_{pmw} representan conductividades no físicas que se seleccionan para minimizar las reflexiones de las ondas al final de la malla.

Estableciendo una condición de reflexión cero (Schneider, 2012)

$$S_{ew} = S_{mw} \quad (2.23)$$

se obtienen las siguientes condiciones de enlace (Kuzuoglu, 1996)

$$k_{ew} = k_{mw} \quad (2.24.1)$$

$$\frac{\sigma_{pew}}{a_{ew} + j\omega\varepsilon_0} = \frac{\sigma_{pmw}}{a_{mw} + j\omega\mu_0} \quad (2.24.2)$$

En el dominio del tiempo, la ecuación (23.1) tiene la forma

$$S_{ew} = \frac{1}{k_{ew}} \delta(t) - \frac{\sigma_{pew}}{k_{ew}^2 \epsilon_0} e^{-t \left[\frac{a_{ew}}{\epsilon_0} + \frac{\sigma_{pew}}{k_w \epsilon_0} \right]} u(t) \quad (2.25)$$

Donde $\delta(t)$ es la distribución delta de Dirac y $u(t)$ la función escalón unitario.

Incorporando este resultado para la actualización del campo E_x en 3 dimensiones que involucra convoluciones temporales tenemos (Roden, 2000)

$$\epsilon_x \frac{\partial E_x}{\partial t} + \sigma_x E_x = \frac{1}{k_y} \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{1}{k_z} \frac{\partial H_y}{\partial z} + \zeta_y(t) * \frac{\partial H_z}{\partial y} - \zeta_z(t) * \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad (2.26)$$

donde (Roden, 2000)

$$\zeta_w(t) = -\frac{\sigma_{pew}}{k_w^2 \epsilon_0} e^{-t \left[\frac{a_w}{\epsilon_0} + \frac{\sigma_{pew}}{k_w \epsilon_0} \right]} u(t) \quad (2.27)$$

La ecuación (2.27) representa una exponencial que decae con el tiempo cuando la onda penetra en el borde ABC.

Se puede utilizar el método de diferencia central usual como se ha trabajado hasta el momento para discretizar la ecuación (2.26), que involucra dos convoluciones que se pueden calcular numéricamente en el algoritmo de FDTD. La forma para implementar el método para las ecuaciones de actualización del resto de las componentes de campo eléctrico y campo magnético es similar, y se pueden hallar en (Taflove, 2005) (cap 7 sec 9).

2.6 Materiales dispersivos

Como se mencionó anteriormente, el método FDTD es capaz de simular variados tipos de materiales. Específicamente, se pueden simular materiales de tipo dispersivo donde las ondas con diferentes frecuencias viajan a distintas velocidades de fase. Algunos de los modelos que pueden simular la dependencia en la frecuencia de la permitividad y/o permeabilidad son el modelo de Debye, el modelo de Drude y el modelo de Lorentz. Estos son capaces de modelar dispersión lineal en la cual la permitividad y/o la permeabilidad varía con la frecuencia en un rango de interés. Para esta tesis se escogió el modelo de Drude, ya que es capaz de simular dispersión lineal para metales nobles dentro de un corto pero aceptable rango de frecuencias (Maier, 2007). Para un rango más amplio de frecuencias se puede aumentar este modelo agregando términos de Lorentz como ya se mencionó (Teixeira, 2008).

Existen muchos métodos para implementar materiales dispersivos en el algoritmo de FDTD, el método de convolución lineal recursiva (PLRC) (Luebbers, 1992), (Steich, 1993) (Jeffrey, 2001), ampliamente estudiado, el método de transformada z ^[16] y el método empleado en esta tesis, llamado método de ecuación diferencial auxiliar (ADE) (Okoniewski, 1997), (Yoshihisa, 2002), (Okoniewska, 2006), (Foteinopoulou, 2007) y (Soon, 2008).

El método ADE tiene la misma exactitud de segundo orden que el método PLRC (Taflove, 2005), pero su implementación es más eficiente numéricamente en términos de memoria RAM y tiempo de cálculo. Existen dos formalismos para implementar el modelo de Drude en el algoritmo FDTD, como se verá, el método consiste en agregar términos a las ecuaciones de actualización del campo eléctrico a través de la polarización \vec{P} o a través de la corriente de polarización \vec{J} , en esta tesis usamos el formalismo con polarización \vec{P} .

2.6.1 Dispersión lineal

De la ecuación (1.4) la polarización se puede expandir en términos de la susceptibilidad eléctrica en el dominio de frecuencias como (Ammann, 2007)

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \dots \right) \quad (2.28)$$

en el dominio del tiempo, estas multiplicaciones entre la susceptibilidad eléctrica y campo eléctrico se convierten en convoluciones. La dispersión lineal depende solamente del primer término de la ecuación (2.28), donde los otros términos de ordenes superior se ignoran.

La incorporación de la polarización \vec{P}_p en la ley de Ampere se puede escribir en el dominio de frecuencias como (Takayama, 2002)

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \sigma^e \vec{E} + j\omega \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \vec{E} + j\omega \sum_{p=1}^N \vec{P}_p \quad (2.29)$$

donde ε_∞ es la permitividad a alta frecuencia, que para metales puede variar entre 1-10 (Maier, 2007). La implementación del modelo de Drude se realiza a través de la polarización \vec{P}_p , en donde la sumatoria tiene que ver con múltiples polos de la función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ (Okoniewska, 2006).

2.6.2 Modelo de Drude en el algoritmo FDTD

Para un rango de frecuencias la permitividad de los metales se puede escribir como (Okoniewska, 2006)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty - \sum_{p=1}^N \frac{\varepsilon_0 \omega_p^2}{\omega^2 - j\omega \gamma_p} \quad (2.30)$$

Donde ω_p es la frecuencia del plasma y γ_p es la frecuencia de colisión característica del plasma debido a la amortiguación de los electrones en movimiento, ambos parámetros para

el p -ésimo polo. Debido a que \vec{P}_p se define en el dominio de frecuencias se escribe como (Maier, 2007)

$$\vec{P}_p(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (2.31)$$

se puede obtener una ecuación diferencial para \vec{P}_p en el dominio del tiempo utilizando para ello la ecuación (2.30) (Ammann, 2007) (Okoniewska, 2006)

$$\frac{d^2 \vec{P}_p}{dt^2} + \gamma_p \frac{d\vec{P}_p}{dt} = \varepsilon_0 \omega_p^2 \vec{E} \quad (2.32)$$

Esta ecuación refleja la naturaleza de segundo orden del modelo de Drude. Aplicando diferencia central a la ecuación (2.32) obtenemos la ecuación de actualización para la polarización la cual es la base del método de ADE para materiales de Drude (Ammann, 2007) (Okoniewska, 2006)

$$\vec{P}_p^{q+1}(i, j, k) = C_{qq} \vec{P}_p^q(i, j, k) + C_{qqm} \vec{P}_p^{q-1}(i, j, k) + C_{qe} \vec{E}_p^q(i, j, k) \quad (2.33)$$

En donde los coeficientes de actualización son dados por (Ammann, 2007) (Okoniewska, 2006)

$$C_{qq} = \frac{4}{\gamma_p \Delta t + 2} \quad (2.34.1)$$

$$C_{qqm} = \frac{\gamma_p \Delta t - 2}{\gamma_p \Delta t + 2} \quad (2.34.2)$$

$$C_{qe} = \frac{2\varepsilon_0 \Delta t^2 \omega_p^2}{\gamma_p \Delta t + 2} \quad (2.34.3)$$

Como enuncia la ecuación (2.31) también se debe agregar el termino de actualización de la polarización, de modo que la ecuación de actualización para el campo E_x^{q+1} es (Ammann, 2007) (Okoniewska, 2006)

$$\begin{aligned} E_x^{q+1}(i, j, k) &= C_{exe}(i, j, k) E_x^q(i, j, k) \\ &+ C_{exhz}(i, j, k) \left[H_z^{q+1/2}(i, j, k) - H_z^{q+1/2}(i, j-1, k) \right] \\ &+ C_{exhy}(i, j, k) \left[H_y^{q+1/2}(i, j, k) - H_y^{q+1/2}(i, j, k-1) \right] \\ &- \frac{\Delta y}{\Delta t} C_{exhz}(i, j, k) \sum_{p=1}^N (P_{p,x}^{q+1} - P_{p,x}^q) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Los coeficientes de actualización en tres dimensiones del campo son los mismos para el caso no dispersivo (ver Taflove, 2005), salvo el último término C_{exhz} que está escalado por $\frac{\Delta y}{\Delta t}$ (Okoniewska, 2006).

Capítulo 3

3.1 Campo cercano de una esfera de plata

Debido a la importancia del aumento del campo cercano en partículas de plata pequeñas en un ambiente dieléctrico, en aplicaciones como SERS, en esta sección estudiamos las excitaciones electromagnéticas en la superficie de una nanoesfera de plata en una región específica, utilizando el modelo de Drude para describir la función dieléctrica del metal. Las simulaciones se llevaron a cabo para una partícula de plata inmersa en agua (índice de refracción $n = 1.33$). Para estas simulaciones usamos una celda de Yee cubica con resolución espacial $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 1$ [nm] y con una resolución temporal $dt = 1.73 \times 10^{-18}$ [s] iluminada con una fuente tipo coseno modulada por una Gaussiana con frecuencia central en 600 [THz], un ancho de 400 [THz] y amplitud de 1 [V/m], este pulso esta polarizado en la dirección x . El espacio computacional contiene 10 capas de condiciones de borde absorbentes CPML para evitar reflexiones ficticias que se pueden generar en los bordes del dominio computacional.

Usando nuestro código FDTD, se muestreo la evolución de la componente x del campo eléctrico en función del tiempo justo en la interface de una nanoesfera de 20 [nm] de radio en $\theta = 0$, los cálculos en esta tesis se enfocan en este punto de observación como se muestra en la Figura 3.1, después de aplicar la transformada de Fourier a los campos muestreados y utilizando la ecuación (0.3) se calculó el aumento de campo cercano con el método FDTD y a través de la aproximación cuasi-estática por medio de la ecuación (1.21) como muestra la Figura 3.1.

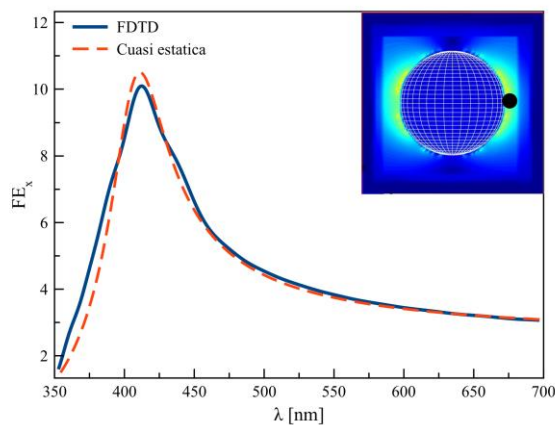


Figura 3.1. Factor de aumento del campo cercano para una nanoesfera de 20 [nm] de radio inmersa en agua obtenido con FDTD (línea continua azul) y otra utilizando la aproximación cuasi estática (línea discontinua roja) como función de la longitud de onda incidente. El punto negro de la instantánea representa el lugar donde se muestreo la componente x del campo eléctrico en $\theta = 0$.

La Figura 3.1 muestra que para los datos del modelo de Drude utilizados ($\epsilon_\infty = 4$, $\hbar\omega_p = 8.8$ [eV] y $\gamma = 58.8$ [THz] Honghua, 2015), la simulación con FDTD coincide con la aproximación cuasi estática para el radio escogido. Ya hemos mencionado que los LSPR en nanopartículas corresponden a ondas estacionarias definidas por la geometría de la nanopartícula. El modo plasmonico que se observa en la instantánea de la Figura 3.1 es el de un dipolo debido a las dimensiones de la nanopartícula y además el campo en esa región superficial aumenta considerablemente con respecto al campo incidente, como lo indica el factor de aumento FE. Se debe notar que los cálculos realizados con FDTD y a través de la aproximación cuasi estática son comparables debido a que el radio de la nanoesfera es mucho menor que la longitud de onda incidente, donde la fase del campo eléctrico es prácticamente constante en todo el espacio. Una de las características de la aproximación cuasi estática es que independiente del radio de la nanoesfera el factor de aumento FE en la superficie no cambia con el radio de la esfera, cosa que no sucede experimentalmente ni en el análisis con Teoría de Mie.

En un segundo conjunto de simulaciones, variamos el radio de una nanoesfera de plata desde los 25 [nm] hasta 60 [nm], utilizando los mismos parámetros materiales utilizados en la simulación anterior, junto con las mismas condiciones para el borde del espacio computacional. Una vez obtenida la componente x del campo eléctrico, se calculó el factor de aumento según se muestra en la Figura 3.2 (a). La Figura 3.2 (b) muestra que a medida que aumenta el radio de la nanoesfera, el factor de aumento disminuye, ya que nanopartículas más grandes tienen una mayor área y por tanto un confinamiento del campo menor. Por ejemplo, se puede comparar el peak de una nanoesfera de radio de 20 [nm] ilustrado en la Figura 3.1 con el de una nanoesfera de radio 60 [nm] de la Figura 3.2 (a). Como muestra la Figura 3.2 (b), el peak se corre a longitudes de onda más largas al aumentar el tamaño de la partícula, ya que la fase del campo incidente varía a través de esta y además el espectro se ensancha reflejando una reducción de la vida media del plasmon, debido al aumento de las oscilaciones de las cargas en la superficie (Alsawafta, 2012), (Matthew, 2013). Esta tendencia se encuentra reportada en la literatura experimental y además en los cálculos coinciden con lo esperado usando Teoría de Mie (Ross, 2009). Cabe notar que aun cuando nuestros cálculos de FDTD tienen problemas con escalonamiento debido a la discretización del método, al utilizar los valores más actualizados del modelo de Drude (Honghua, 2015) nuestros resultados tienden a una solución más cercana a la Teoría de Mie o a la aproximación cuasi-estática para nanoesferas pequeñas.

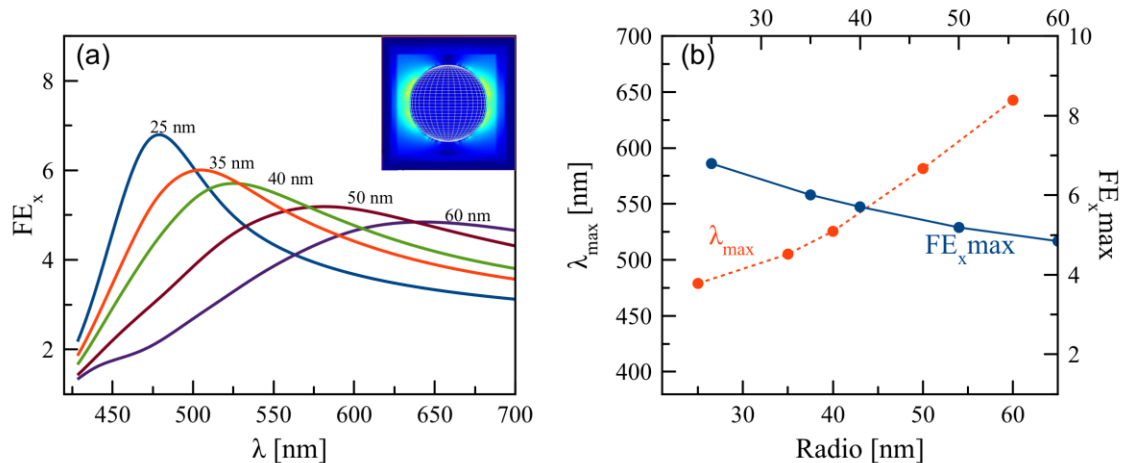


Figura 3.2. (a) Factor de aumento del campo localizado para una nanoesfera de plata de radio variable en la interface entre la plata y el agua como función de la longitud de onda incidente junto con una instantánea tomada para una esfera de 25 [nm], (b) Longitud de onda máxima como función del radio de la nanoesfera de plata (línea punteada roja) y el factor de aumento máximo como función del radio (línea solida azul).

Para caracterizar la distribución espacial del campo cercano desde la interface para una nanoesfera de plata de 25 [nm] se muestrearon diferentes puntos de la componente x del campo eléctrico. La Figura 3.3 muestra que a medida que aumenta la distancia desde la interface metal/dieléctrico el campo cercano disminuye de manera exponencial (Xiaofeng, 2014). Esta tendencia evanescente se debe a que el plasmon es una onda ligada al metal.

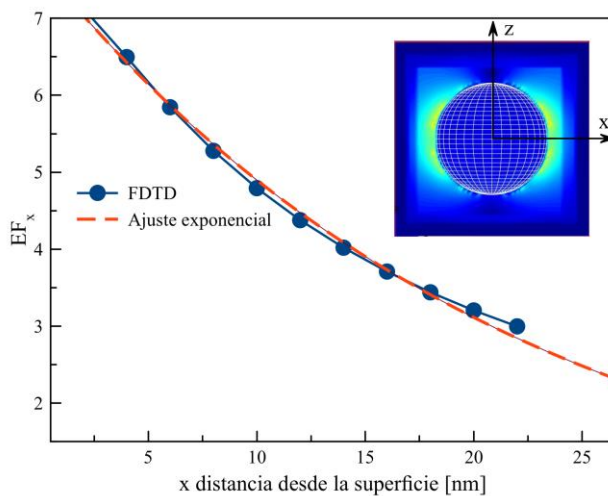


Figura 3.3. Factor de aumento del campo cercano como función de la distancia desde la superficie de una nanoesfera de plata con un radio de 25 [nm] inmersa en agua (línea solida azul) junto con ajuste exponencial, con un $r = 99.48\%$ (línea discontinua roja).

Hasta el momento solo hemos discutido como el tamaño de una nanopartícula de plata determina la posición y la magnitud del factor de aumento de LSPR además de como este se distribuye a través del espacio. Sin embargo, el ambiente en el que está inmersa la nanopartícula también juega un rol fundamental en el ancho y la magnitud del peak del factor de aumento. En la mayoría de los experimentos las nanopartículas están envueltas en un ambiente homogéneo como un fluido, un dieléctrico transparente o depositadas en un sustrato. Para estudiar la contribución del ambiente al LSPR, realizamos cuatro simulaciones con una nanoesfera de 25 [nm] inmersa en diferentes medios: vacío ($n = 1$), agua ($n = 1.33$), vidrio ($n = 1.6$) y silica ($n = 1.9$). La Figura 3.4 muestra la longitud de onda del peak del factor de aumento FE en función del índice de refracción del medio. Notamos que la posición del peak en el espectro de frecuencias se corre a longitudes de onda larga con una tendencia lineal al índice de refracción. El ajuste realizado nos da un $r = 98.41\%$ de confianza la cual muestra una tendencia lineal. En otras palabras, cambiando el índice de refracción del medio, podemos controlar la posición del peak del factor de aumento FE.

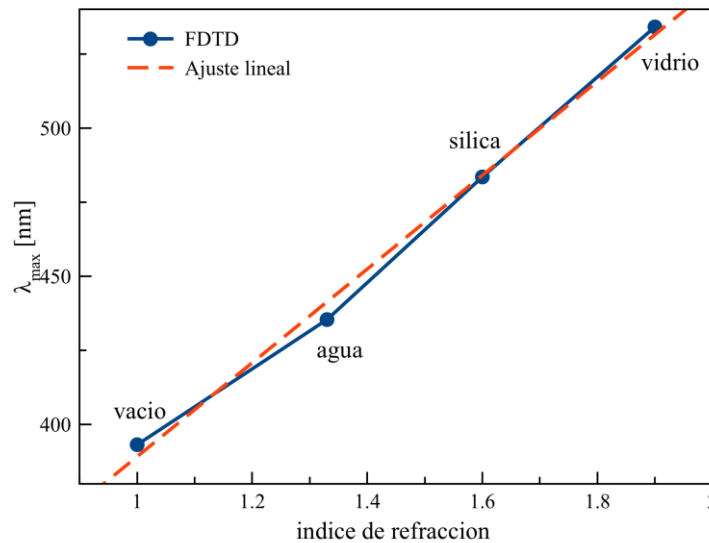


Figura 3.4. Longitud de onda máxima del factor de aumento FE en función del índice de refracción para una nanoesfera de 25 [nm] inmersa en diferentes medios: vacío, agua, silica y vidrio (línea continua azul) y un ajuste lineal con un $r = 98.41\%$ (línea discontinua roja).

3.2 Campo cercano de una nanoesfera dieléctrica con espesor de plata

Hemos discutido que las LSPR de las nanopartículas metálicas dependen de la forma, el tamaño de la nanopartícula y también de las propiedades dieléctricas del medio. Conociendo estas variables es posible predecir numéricamente en que longitud de onda aparecerá el peak de resonancia y el ancho espectral del factor de aumento FE. Sin embargo, cuando se trata de

nanoesferas con espesor, se añaden grados de libertad adicionales al sistema, relacionados con el espesor del recubrimiento y el índice de refracción del núcleo.

Para estudiar sistemas con recubrimiento, realizamos una simulación para una nanoesfera de plata hueca cuyo interior tiene índice de refracción $n = 1$, con radio interno de 15 [nm] y radio externo de 20 [nm] comparamos la predicción cuasi estática con la ecuación (1.21) y FDTD utilizando las mismas resoluciones espaciales y temporales, así como también los parámetros para la fuente y las condiciones de borde absorbentes del dominio computacional que en las Figuras 3.1 y 3.2. El sistema recubierto se encuentra inmerso en agua ($n = 1.33$). Los parámetros para el modelo de Drude de la plata utilizados son $\varepsilon_{\infty} = 3$, $\hbar\omega_p = 8.8$ [eV] y $\gamma = 47.62$ [THz] (Honghua, 2015). Para los parámetros elegidos el cálculo realizado con FDTD coincide con la aproximación cuasi estática y en comparación con la nanoesfera de plata de la Figura 3.1, la Figura 3.5 muestra que el peak del factor de aumento de una esfera recubierta de 20 [nm] se corre a longitudes de onda larga desde los 400 [nm] a los 550 [nm]. Además, la magnitud del factor de aumento es mayor para una esfera recubierta. Esta propiedad se debe a una reducción de la fuerza restauradora en la oscilación de los electrones debido a la polarización del núcleo dieléctrico al campo aplicado, permitiendo que el peak de resonancia aparezca en otra región del espectro, que para esferas macizas con las mismas dimensiones no sería posible (Ross, 2009).

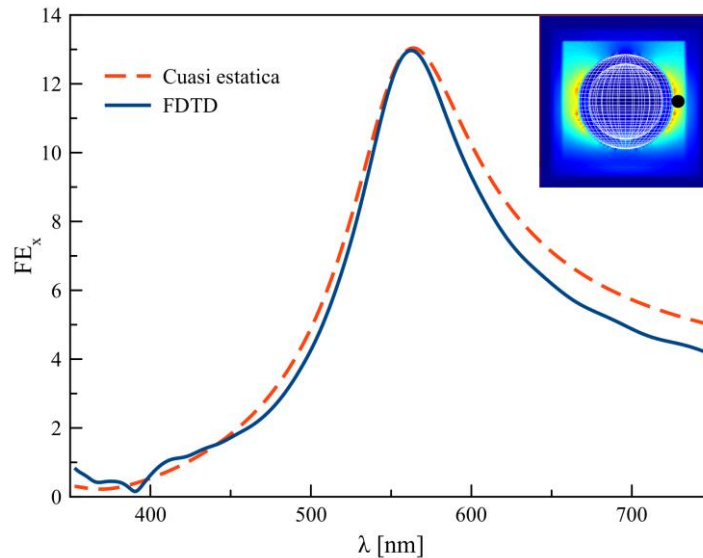


Figura 3.5 Factor de aumento FE_x como función de la longitud de onda incidente para una nanoesfera de doble capa de radio interno 15 [nm] y radio externo 20 [nm] inmersa en agua para una simulación con FDTD (línea sólida azul) y una utilizando la aproximación cuasi estática (línea discontinua roja).

Para estudiar la dependencia del factor de aumento FE con el espesor del recubrimiento, se realizaron cinco simulaciones con los mismos parámetros antes utilizados de resolución espacial y temporal, junto con el mismo índice de refracción del agua ($n = 1.33$) para el medio externo y mismo índice de refracción para el núcleo de la nanoesfera. El radio externo de la nanoesfera se fijó en 45 [nm], de forma que solo se varió el recubrimiento de plata. Se han definido para el recubrimiento de plata los mismos valores antes descritos para esferas macizas usando el modelo de Drude como en la Figura 3.2. En la Figura 3.6(a), se puede observar que mientras menor sea el ancho del recubrimiento, más alto es el peak del factor de aumento FE. El panel 3.6 (b) como peak del factor de aumento se corre a longitudes de onda más largas al disminuir el ancho del recubrimiento, lo que sugiere un aumento de la fuerza restauradora al aumentar el ancho de la capa metálica. La longitud de onda depende linealmente con el inverso del espesor con un $r = 99.98\%$ de confianza para una tendencia lineal.

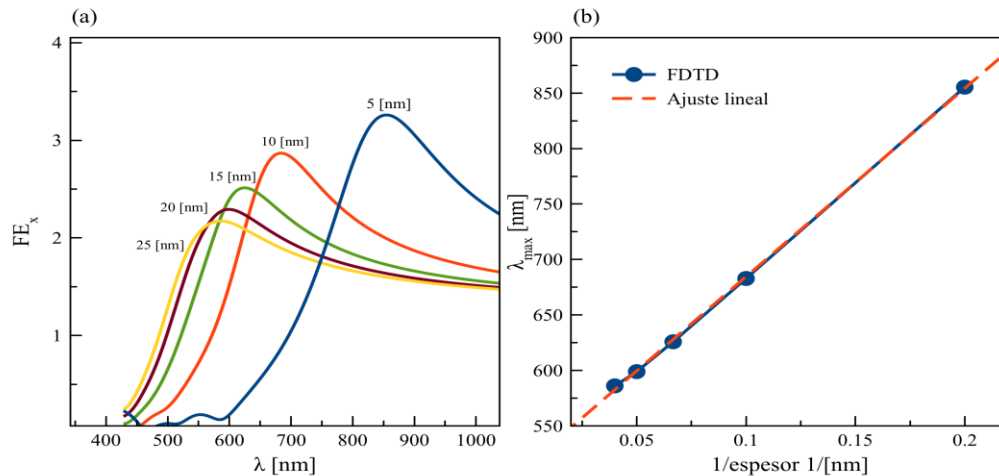


Figura 3.6. (a) Factor de aumento FE medido en la interface de una nanoesfera con recubrimiento de plata de 45 [nm] de radio externo con espesor variable en función de la longitud de onda incidente, el material del núcleo de la esfera y el ambiente externo es agua. (b) Longitud de onda máxima como función del inverso del espesor de plata (línea continua azul) junto con ajuste lineal con un $r = 99.98\%$ (línea discontinua roja).

Finalmente se estudió la variación de la posición del peak de resonancia del factor de aumento con el índice de refracción del núcleo de la nanopartícula. Se realizaron cuatro simulaciones con los mismos parámetros de resolución espacial, temporal, condiciones de borde y del modelo de Drude antes descritos, para una nanoesfera dieléctrica con recubrimiento

de plata de radio interno 20 [nm] y radio externo de 25 [nm]. Para el núcleo se utilizaron los siguientes materiales, vacío ($n = 1$), agua ($n = 1.33$), silica ($n = 1.4585$) y vidrio ($n = 1.6$).

Como se observa en la Figura 3.6(a) mientras mayor sea el índice de refracción del núcleo menor será la altura del peak. Sin embargo, el peak se corre a longitudes de onda larga al aumentar el índice de refracción del núcleo, con una tendencia lineal con un $r = 99.27\%$ de confianza.

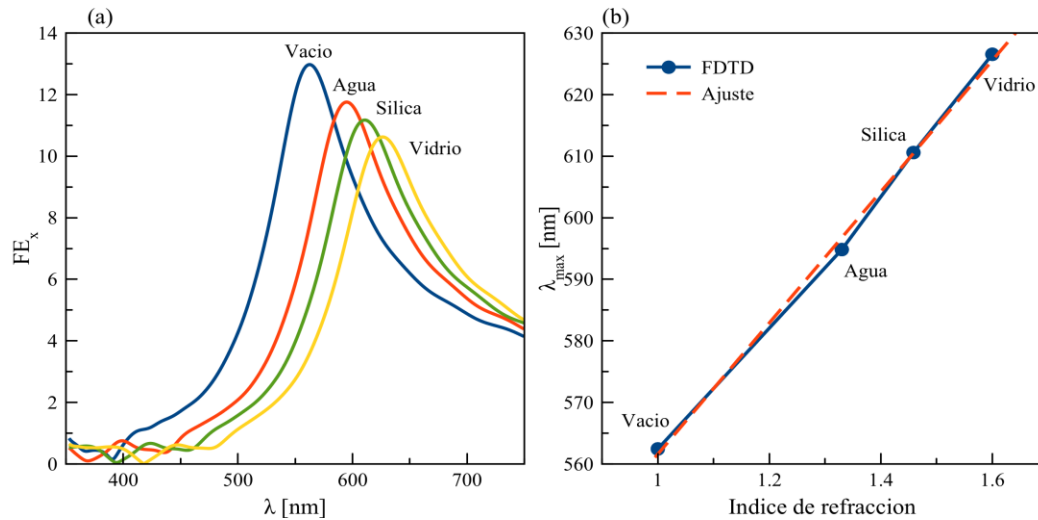


Figura 3.6. (a) Factor de aumento FE en función de la longitud de onda incidente para una nanoesfera de 25 [nm] de radio externo, inmersa en agua con distinto núcleo: vacío, agua, silica y vidrio. (b) Longitud de onda máxima como función del índice de refracción del núcleo de la nanoesfera (línea continua azul) y un ajuste realizado a los datos (línea discontinua rojo) con un $r = 99.27\%$.

Las propiedades ópticas de la plata, especialmente la baja amortiguación en la región óptica brinda esta respuesta lineal ideal de la longitud de onda del peak con el espesor y el índice de refracción (Ross, 2009).

3.3 Campo cercano de dos nanoesferas de plata inmersas en agua

Experimentalmente, los coloides utilizados en SERS y otras aplicaciones contienen muchas nanopartículas para la caracterización de bacterias y otras muestras biológicas. Por lo tanto, también resulta de utilidad estudiar que sucede con una LSPR cuando más de una partícula interacciona simultáneamente con un campo incidente y como estudiamos en el capítulo 1 el espacio entre dos o más nanopartículas se conoce como nanogap. Para el caso de un nanogap de unos cuantos nanómetros entre dos partículas cercanas los LSPR, de cada partícula individual se acoplarán, lo que da lugar a un nuevo modo plasmonico, que dará lugar a un aumento del FE.

Para estudiar el campo cercano en el nanogap entre dos nanoesferas de plata, se realizó una simulación con FDTD muestreando las componentes x e y del campo eléctrico en el centro del denominado hot spot entre las dos esferas, para ello se utilizaron los mismos parámetros de dominio computacional, así como para la fuente de onda incidente y resoluciones espaciales y temporales de la Figura 3.6. Los parámetros del modelo de Drude para la plata utilizados fueron $\epsilon_\infty = 4$, $\hbar\omega_p = 8.8$ [eV] y $\gamma = 58.8$ [THz] (Honghua, 2015). Las esferas están inmersas en agua ($n = 1.33$) y el nanogap corresponde a una distancia de 5 [nm] entre las esferas de radio de 40 [nm]. Las dos componentes del campo eléctrico x e y se muestrearon para comparar su factor de aumento y además como el factor de aumento en x se distribuye espacialmente desde el hot spot. La Figura 3.7 (a) muestra como el factor de aumento para la componente y es prácticamente cero cuando se escoge una polarización del campo incidente orientado en la dirección x . Por otra parte, el factor de aumento correspondiente a la componente x aumenta un orden de magnitud comparado con esferas individuales (ver Figura 3.2), debido al acoplamiento de las LSPR entre las superficies de ambas nanoesferas. Según la ecuación (0.4) este aumento de campo localizado correspondería a un aumento de la señal Raman de $6,5 \times 10^5$. La intensidad del campo cercano en el nanogap hace de este par de partículas excelentes candidatos para aplicaciones SERS. El panel 3.7 (b) muestra como el campo ligado a las nanopartículas decae exponencialmente desde el centro del hot spot al igual que en partículas individuales, pero este campo confinado no decae abruptamente como en el caso de partículas individuales para distancias cercanas al centro del nanogap.

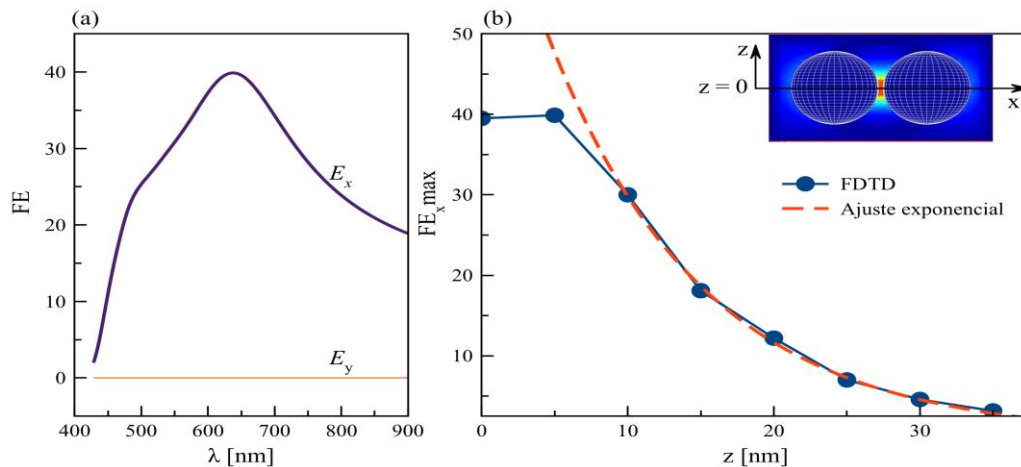


Figura 3.7. (a) Comparación entre la componente x e y del factor de aumento para un campo incidente polarizado en la dirección x . (b) Factor de aumento de campo cercano como función de la distancia desde el centro del hot spot para dos nanoesferas de plata de 40 [nm] de radio (línea azul continua) junto con un ajuste exponencial $r = 99.74\%$ (línea discontinua roja).

Conclusiones

En esta tesis se desarrolló un algoritmo de diferencias finitas en el dominio del tiempo FDTD utilizando las leyes de Ampere y Faraday para poder estudiar las propiedades ópticas de nanopartículas de plata en distintos ambientes dieléctricos, desarrollando para ello diferentes métodos que se deben satisfacer para modelar estos materiales. Se desarrollo el método de campo total y campo dispersado para implementar la simulación de ondas planas y pulsos Gaussianos, la implementación de condiciones de borde de tipo absorbentes en los bordes del dominio computacional y además del desarrollo numérico para simular materiales dispersivos como la plata.

Para nanoesferas macizas de plata individuales se obtuvo su factor de aumento FE a través de la aproximación cuasi estática y con simulación con FDTD. La simulación FDTD es próxima al enfoque cuasi estático debido principalmente al tamaño de la nanoesfera, además al variar el radio de las nanoesferas el peak del LSPR se corre a longitudes de onda larga debido principalmente a la superficie de esta y se ensancha correspondiendo a una reducción de la vida media del plasmon, a pesar que el factor de aumento FE decae, el ancho de este provee de gran interés experimental, debido a que el factor de aumento FE se extiende a una gran variedad de frecuencias. Se mostro además como este campo ligado decae exponencialmente desde la superficie de la nanoesfera así como también la dependencia del peak de resonancia con el índice de refracción del medio.

Para nanoesferas dieléctricas con recubrimiento de plata se observó que a medida que el espesor de estas disminuía, entonces el peak de resonancia se corre a longitudes de onda larga debido a la disminución de la fuerza restauradora por la polarización del núcleo, dando mayores ventajas en aplicaciones como SERS, además la posición del peak también depende del índice de refracción del núcleo dieléctrico, ofreciendo nuevos espectros en frecuencias para utilizar.

Finalmente se estudiaron dos esferas en las cuales se generó un hot spot y un gran factor de aumento que en aplicaciones como SERS cuyo valor corresponde a un valor de la señal Raman de $6,5 \times 10^5$. Estos campos altamente localizados productos de estas geometrías las convierten en excelentes nano antenas mientras el soluto este en esta región.

Referencias Bibliográficas

Alsawafta Mohammed. "Thesis: Optical properties of metallic nanoparticles and metallic nanocomposite materials". Concordia University, Montreal, Canada. 2012.

Ammann Michael W. Non-Trivial Materials in EM-FDTD. Department of Physics. Swiss Federal Institute of Technology (ETH). Zurich. March 2007.

Avalos Murillo Liliana. "Tesis: Resonancias ópticas en las nanopartículas metálicas". Programa de posgrados en ciencias ópticas. Centro de investigación científica y de educación superior de Ensenada. Baja California, 2014.

Berens Michael K. Ian D. Flintoft, Senior Member, IEEE, and John F. Dawson, Member, IEEE, "Structured Mesh Generation: Open source automatic nonuniform mesh generation for FDTD simulation". IEEE Transactions on Antennas and Propagation, Volume 58 Issue 3, 2016.

Berenger J.-P. Perfectly Matched Layer (PML) for Computational Electromagnetics. San Rafael, CA: Morgan & Claypool Publishers, 1994.

Calderón Ramon, J.F. Gómez Aguilar, J.E. Escalante-Martínez, J.R. Laguna-Camacho, M.I. Cruz-Orduña, L.J. Morales-Mendoza, J.E. López Calderón y I. Hernández-Romero. "Simulación computacional de una fibra óptica con índice escalonado y propagación multimodal". Revista Mexicana de Física, E. 62, 2016.

Caswell, K.K.; Bender, C.M.; Murphy, C.J. "Seedless, surfactantless wet chemical synthesis of silver nanowires". Nano Lett. 2003, 3, 667–669.

Chethiya M. Dissanayake, Malin Premaratne, Ivan D. Rukhlenko, and Govind P. Agrawal, "FDTD modeling of anisotropic nonlinear media optical phenomena in silicon waveguides". Optics Express, No 20, Vol. 18, OSA 2010.

Chew W. C. and W. H. Weedon, "A 3D perfectly matched medium from modified Maxwell's equations with stretched coordinates," Microwave and Optical Technology Letters, vol. 7, no. 13, pp. 590–604, 1994.

Erickson Tim and James Tunnell "Gold Nanoshells in Biomedical Applications". Mixed Metal Nanomaterials. Challa Kumar. 2009.

Foteinopoulou S, J.P. Vigneron and Vandenberg. "Optical near-field excitations on plasmonic nanoparticle-based structures". Optics Express 4253, Vol.15, NO. 7. April 2007.

Guo, S.; Dong, S.; Wang, E. "Rectangular silver nanorods: Controlled preparation, liquid-liquid interface assembly, and application in surface-enhanced Raman scattering". Cryst. Growth Des. 2009, 9, 372–377.

Haes AJ, Chang L, Klein WL, Van Duyne RP. "Detection of a biomarker for Alzheimer's disease from synthetic and clinical samples using a nanoscale optical biosensor." J. Am. Chem. Soc. 127:2264–71. 2005.

Holland Richard, Larry Simpson and K.S. Kunz. "Finite-Difference Analysis of EMP Coupling to Lossy Dielectric Structures". IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, VOL. EMC-22, NO. 3, August 1980.

Hong Wei Yang, "A FDTD analysis on magnetized plasma of Epstein distribution and reflection calculation". Computer Physics Communications. Vol 180, Issue 1. 2009.

Honghua U. Yang, Jeffrey D'Archangel, Michael L. Sundheimer, Eric Tucker, Glenn D. Boreman, and Markus B. Raschke "Optical dielectric function of silver". PHYSICAL REVIEW B 91. 2015.

Iftikhar Ahmed, Rick Siow Mong Goh, Eng Huat Khoo, Kim Huat Lee, Siaw Kian Zhong, Erping Li and Terence Hung "Implementation of the Lorentz-Drude Model Incorporated FDTD Method on Multiple GPUs for Plasmonics Application". International Journal of Computational Methods. Vol. 11, No. 4. 2014.

Jackson John David. Classical electrodynamics. Third Edition. 1999.

Johnson P.B. and R.W. Christy. "Optical Constant of the Noble Metals". Physical Review B. Vol. 6. No. 12, 1972.

Kneipp Katrin, Yang Wang, Ramachandra Dasari and Michael Feld. "Approach to Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering (SERRS): A Study Using Rhodamine 6G on Colloidal Silver." Applied Spectroscopy, Volume 49, Number 6, 1995.

Krutyakov, Y.A.; Kudrinskiy, A.A.; Olenin, A.Y.; Lisichkin, G.V. "Synthesis and properties of silver nanoparticles: Advances and prospects". Russ. Chem. Rev. 2008, 77, 233–257.

Krug John, Erick Sánchez and Sunney Xie. "Design of near-field optical probes with optimal field enhancement by finite difference time domain electromagnetic simulation". JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS. Volume 116, Number 24. 2002.

Kong J.A. Electromagnetic Wave Theory. Cambridge. Publishing, 2000.

Kunz Karl S. Raymond J. Luebbers. The Finite Difference Time Domain Method for Electromagnetics. 1 ST Edition. 1993.

Kuzuoglu M, and R. Mittra, "Frequency dependence of the constitutive parameters of causal perfectly matched anisotropic absorbers," IEEE Microwave and Guided Wave Letters, vol. 6, no. 12, pp. 447–449, 1996.

Laurel Gaddis Abigail. "Thesis: Geometrical Effects on Electromagnetic Enhancement to Raman Scattering from Metal Nanoparticle Dimer Arrays". University of Tennessee, Knoxville 2009.

Le Run Eric and Pablo Etchegoin. Principles of Surface Raman Scattering and related plasmonics effects. First Edition 2009.

Luebbers Raymond, and Forrest Hunsberger. "FDTD for Nth-Order Dispersive Media". IEEE Transactions on Antennas and Propagation, Vol. 40, NO.11, November 1992.

Maier Stefan Alexander. Plasmonics Fundamental and Applications. Centre for Photonic Materials. Department of Physics, University of Bath, UK. 2007.

Mie Gustav. "Beiträge zur Optik trüber Medien, speaiell kolloidaler Metallösungen". Ann. Phys., 25:377. 1908.

Mohr Peter J. Barry N. Taylor and David B. Newel. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006. REVIEWS OF MODERN PHYSICS, VOLUME 80, APRIL–JUNE 2008.

Norhayati Abu Bakar, Joe G Shapter, Muhamad Mat Salleh and Akrajas Ali Umar "self-Assembly of High Density of Triangular Silver Nanoplate Films Promoted by 3-Aminopropyltrimethoxysilane". Applied Sciences, 2015.

Okoniewska E and M. Okoniewski. "Drude dispersion in ADE FDTD revisited". Electronics Letters Vol. 42, No.9. April 2006.

Okoniewski M, M. Mrozowski and M.A. Stuchly. "Simple Treatment of Multi-Term Dispersion in FDTD". IEEE Microwave and Guided Wave Letters, Vol 7, NO. 5, May 1997.

Pelton Matthew and Garnett Bryant. "Introduction to Metal-Nanoparticle Plasmonics". Wiley, Science Wise Publishing, 2013.

Potter Mike, Jean-Pierre Berenger. "A review of the total field / scattered field technique for the FDTD method.". Forum for Electromagnetic Research Methods and Applications Technologies (FERMAT).

Roden J, S. Gedney, "Convolution PML (CPML): An efficient FDTD implementation of the CFS-PML for arbitrary media." Microwave and Optical Technology Letters. Vol. 27. No.5., pp.334-339. 2000.

Robledo José. "Tesis: Implementación de un algoritmo con el Método de diferencias finitas en el dominio del tiempo para estudiar propiedades ópticas de los metales". Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. México 2013.

Ross Daniel Joseph. "Optical properties of nanostructures and applications to surface-enhanced spectroscopy." Windsor, Ontario, Canada 2009.

Sabine Szunerits and Rabah Boukherroub. "Introduction to Plasmonics Advances and Applications." 2015 by Taylor & Francis Group, LLC.

Salvia Adriana. Métodos numéricos para la resolución de ecuaciones diferenciales. Año 2002.

Schneider John. Understanding The Finite-Difference Time Domain Method. 4 September 2012.

Sehmi H.S. W. Langbein and E.A. Muljarov. "Optimizing the Drude-Lorentz model for material permittivity: Method, program, and examples for gold, silver, and copper". [Physics Optics] 2017.

Steich David, Raymond Luebbers and Karl Kunz. "FDTD Calculation of Scattering from Frequency-Dependent Material". IEEE Transactions on Antennas and Propagation, Vol. 41, NO.9, September 1993.

Soon-Cheol Kong, Jamesina J. Simpson and Vadim Backman. "ADE-FDTD Scattered-Field formulation for Dispersive Materials". IEEE Microwave and Wireless Components Letters, Vol 18, NO. 1, January 2008.

Sun, Y.; Gates, B.; Mayers, B.; Xia, Y. "Crystalline silver nanowires by soft solution processing". Nano Lett. 2002, 2, 165–168.

Sullivan Dennis M. Electromagnetics Simulation Using The FDTD Method. IEEE Press Series on RF and Microwave Technology. 1ST Edition 2000.

Tanabe Katsuaki. "Field Enhancement around metal nanoparticles and nanoshells: A systematic investigation". J. Phys. Chem. C 2008, 112, 15721-15728.

Taflove Allen, Susan C. Hagness. Computational Electrodynamics: The Finite Difference Time-Domain Method, Third Edition 2005.

Taleb, A.; Petit, C.; Pileni, M.P. "Synthesis of highly monodisperse silver nanoparticles from AOT reverse micelles: A way to 2D and 3D self-organization". Chem. Mater. 1997, 9, 950–959.

Teixeira Fernando. "Time-Domain Finite-Difference and Finite-element method for Maxwell Equations in Complex Media". IEEE Transactions on Antennas and Propagation, VOL 56, NO. 8, August 2008.

Umashankar K.R. and A. Taflove "A novel method to analyze electromagnetic scattering of complex objects," IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, vol. EMC-24, no. 4, pp. 397–405, 1982.

Vial Alexandre, Anne-Sophie Grimault, Demetrio Macías, Dominique Barchiesi, and Marc Lamy de la Chapelle “Improved analytical fit of gold dispersion: Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method”. *PHYSICAL REVIEW B* 71. 2005.

Willems Katherine and Richard Van Duyne. “Localized Surface Plasmon Resonance - Spectroscopy and Sensing”. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2007.

Xiaofeng Fan, Weitao Zheng and David J. Singh. “Light scattering and surface plasmon on small spherical particles.” *Light: Science & Applications* (2014) 3, 6 June 2014.

Yee K. S. “Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell’s equations in isotropic media,” *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. AP14, pp. 302–307, 1966. DOI: 10.1109/TAP.1966.1138693 1.

Yoshihisa Takayama and Werner Klaus. “Reinterpretation of the Auxiliary Differential Equation Method for FDTD”. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, Vol 12, NO. 3, March 2002.

Young Jeffrey L. and Ronald O. Nelson. “A Summary and Systematic Analysis of FDTD Algorithms for Linearly Dispersive Media”. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, Vol. 43, NO.1, February 2001.

Yuling Wang, Kyuwan Lee, and Joseph Irudayaraj. “Silver Nanosphere SERS Probes for Sensitive Identification of Pathogens”. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 16122–16128

Zhang, Q.; Huang, C.Z.; Ling, J.; Li, Y.F. “Silver nanocubes formed on ATP-mediated nafion film and a visual method for formaldehyde”. *J. Chem. Phys. B* 2008, 112, 16990–16994 M.