



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y  
NANOTECNOLOGÍA

*Respuesta óptica de nanocubos de Ag:  
Plasmones de Superficie Localizados*

*Tesis*

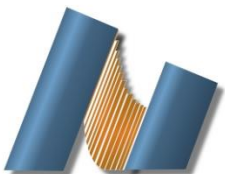
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

P R E S E N T A:

*Ricardo Guillermo Torres Ramírez*

TUTOR DE TESIS

*Dra. Catalina López Bastidas*



Ensenada, Baja California a febrero 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**

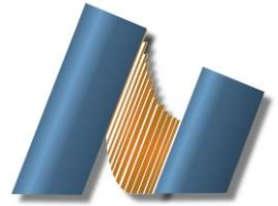


**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA**  
**NANOESTRUCTURAS**

Respuesta óptica de nanocubos de Ag: Plasmones de Superficie  
Localizados

Tesis  
QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:  
Ricardo Guillermo Torres Ramírez

**DIRECTOR DE TESIS**  
Dra. Catalina López Bastidas

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA A FEBRERO DEL 2019

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

---

*Nombre y firma del  
estudiante*

## **Agradecimientos**

A mi papá, mamá y hermana, por todas sus enseñanzas, apoyo y amor incondicional. Por escuchar mis múltiples quejas e inseguridades y siempre darme consejos, pero dejándome aprender a partir de las consecuencias de mis decisiones. Los admiro inmensamente y los amo.

A mi familia y amigos de la familia, por siempre ser un gran apoyo para mis papás, hermana y para mí. A Zulay, por creer en mí y ayudarme a creer en mí. Por impulsarme a crecer día a día.

A la Dra. Catalina López Bastidas, por su gran apoyo tanto en el ámbito académico como en el personal. Muchas gracias por todas sus enseñanzas.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información y Comunicación (DGTIC-UNAM, proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-287) y al servicio de supercómputo.

Al Dr. José Manuel Romo Herrera, Dr. Roberto Machorro Mejía, Dr. Jesús Alberto Maytorena Córdova y por supuesto, a la Dra. Gabriela Guzmán Navarro. Muchas gracias por sus observaciones al presente trabajo y por su gran apoyo ante la premura de este proceso de titulación. Gracias por sus enseñanzas y gran apoyo durante toda mi estancia en Ensenada.

A Laura Ramírez. Muchas gracias por todo, madrina. Tus consejos y el tiempo que pudimos disfrutar juntos, fueron determinantes para que pudiera seguir adelante. A Jesús Mendoza Neri, Jeyla Mendoza Ramírez y Frida Mendoza Ramírez, por su gran apoyo no solo durante este proceso, sino desde mi nacimiento. Los quiero mucho.

A H'Linh H'Mok y Pamela Rubio Pereda, por sus palabras motivacionales. Son dos personas a quienes admiro mucho. Sus palabras de aliento han sido muy significativas para mí.

A Héctor Rosales, Miguel y Ángela Aldama, quienes de una forma u otra, y con métodos diametralmente opuestos, me enseñaron a no darme por vencido, a afrontar retos y a levantarme con la frente en alto.

A la Dra. Laura Viana Castrillón por la iniciativa de crear esta licenciatura, así como por el trabajo constante en favor de su mejoramiento.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología por su trabajo en pro de la difusión del conocimiento y de la formación de seres humanos profesionales con buenos valores.

Al Dr. José Ocotlán Flores Flores, por ser la persona que me acercó al mundo de la Nanotecnología, y por su gran amistad. A la Dra. Elizabeth Chavira Martínez, por sus enseñanzas, confianza y soporte.

A Rubén Alcalá, Julián Assad, César Pasarán, Carlos Pérez, Andrea Cázares y Brenda Palestina, por su amistad. Por las risas, las bromas y por el apoyo en todo momento. A mis amigos y compañeros del CNyN, particularmente a la cuarta generación de la Licenciatura, por todas sus enseñanzas y por todo el tiempo que pudimos compartir.

A los profesores y administrativos del CNyN, quienes nos compartieron sus experiencias y conocimientos. Cada uno, a su manera, dio lo mejor de sí y eso lo agradecemos mucho. A Laura Rosales y Laura Osuna por su guía durante nuestra vida académica y por el gran esfuerzo que realizan para facilitarnos trámites y demás procesos.

A Eloida González y su familia, por su amistad y por alimentarme durante toda la carrera. A Reynaldo Rodríguez, por sus consejos y ayuda en todo sentido. A la Sra. María Elena Figueroa Tagle y a su hijo Eduardo Tapia Figueroa, por abrirme las puertas de su casa y por su amistad.

Al ex jardinero de Real de San Marino, a quien conocí por casualidad mientras caminaba hacia la escuela. Entablamos una buena amistad. Muchas gracias por sus palabras de aliento.

A la niña, cuyo nombre no conozco y a quien sigo buscando, que en uno de los momentos más complicados, cuando más lo necesitaba, y sin conocerme, me dio un abrazo revitalizante e indescriptiblemente hermoso y lleno de cariño.

## Contenido

Agradecimientos.....	3
Lista de Figuras .....	7
Lista de tablas .....	9
1 Introducción .....	10
2 Antecedentes.....	13
3 Hipótesis.....	17
4 Objetivos.....	17
4.1 Generales.....	17
4.2 Particulares .....	17
5 Marco teórico.....	18
5.1 Modelo de Drude.....	18
5.2 Ecuaciones de Maxwell.....	21
5.2.1 Interacción luz-metal .....	23
5.3 Esparcimiento de luz por partículas aisladas .....	27
5.3.1 Vector de Poynting .....	27
5.3.2 Régimen cuasiestático.....	28
5.4 Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo .....	30
6 Resultados y análisis .....	32
6.1 Parámetros iniciales.....	32
6.2 Calibración del código.....	35
6.2.1 Nanoesferas de Ag.....	35
6.3 Nanocubos de Ag.....	39
6.3.1 Distribución del campo eléctrico .....	39
6.3.2 Plasmones de superficie localizados.....	47

6.3.3	Análisis de picos secundarios.....	56
6.4	Comparación cualitativa entre esfera y cubo .....	57
7	Conclusiones .....	59
8	Trabajo a futuro .....	61
9	Bibliografía.....	62
	Apéndice A.....	65
	A.1 Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo (FDTD).....	65
	A.2 Condiciones absorbentes de frontera .....	74



## Lista de Figuras

Figura 1. Representación esquemática del modelo de Drude. Imagen editada de: Ashcroft & Mermin, 1976 .....	19
Figura 2. A) Parte real y b) parte imaginaria de la función dieléctrica, obtenida experimentalmente por Johnson y Christy (puntos) y ajuste por el modelo de Drude (línea continua). (Maier, 2004) .....	26
Figura 3. Disposición de elementos en el espacio de trabajo. ....	33
Figura 4. Supercomputadora “Miztli” de la UNAM. Recuperado de: <a href="http://www.super.unam.mx/index.php/home/acerca-de?start=3">http://www.super.unam.mx/index.php/home/acerca-de?start=3</a> .....	34
Figura 5. Tres orientaciones analizadas: a) Normal, b) Rotado y c) Arista-x. ....	35
Figura 6. Espectros de nanoesferas a) sin normalizar, b) normalizados con respecto al área de la sección transversal, c) normalizados con respecto al volumen de la nanopartícula. ....	36
Figura 7. Distribución del campo eléctrico, a 25,000 pasos en el tiempo, en nanocubo de plata “Normal” de A) 20 nm y B) 30 nm. Planos a) inferior, b) medio y c) superior.....	40
Figura 8. Distribución del campo eléctrico, a A) 25 mil, B) 30 mil y C) 35 mil pasos en el tiempo, en nanocubo de plata “Normal” de 40 nm. Planos a) inferior, b) medio y c) superior.....	42
Figura 9. Distribución del campo eléctrico, a 25,000 pasos en el tiempo, en nanocubo de plata “Rotado” de 40 nm. Planos a) inferior, b) medio y c) superior. ....	44
Figura 10. Distribución del campo eléctrico, a 25,000 pasos en el tiempo, en nanocubo de plata “Arista-x” de 40 nm. Planos a) inferior, b) medio y c) superior. ....	46

Figura 11. Espectros de nanocubos “Normal” a) sin normalizar, b) normalizados con respecto al área de la sección transversal, c) normalizados con respecto al volumen de la nanopartícula. d) Frecuencias máximas en función del tamaño de la nanopartícula.....	48
Figura 12. Espectros de nanocubos “Rotado” a) sin normalizar, b) normalizados con respecto al área de la sección transversal, c) normalizados con respecto al volumen de la nanopartícula. d) Frecuencias máximas en función del tamaño de la nanopartícula.....	50
Figura 13. Espectros de nanocubos “Arista-x” a) sin normalizar, b) normalizados con respecto al área de la sección transversal, c) normalizados con respecto al volumen de la nanopartícula. d) Frecuencias máximas en función del tamaño de la nanopartícula.....	52
Figura 14. Comparación entre energías de resonancia del PSL para las nanopartículas cúbicas en tres orientaciones distintas y cinco tamaños diferentes. ....	54
Figura 15. Comparación entre energías de resonancia del PSL para las nanopartículas cúbicas y nanopartículas esféricas. ....	58
Figura a1. Onda plana propagándose en z, con campo eléctrico polarizado en x y campo magnético polarizado en y. (The FDTD Method: Computation and Analysis, 2005).....	66
Figura a2. Esquema para la construcción del algoritmo para FDTD. (The FDTD Method: Computation and Analysis, 2005).....	67
Figura a3. Celda de Yee. (Sukharev, 2016).....	71
Figura a4. Celda de Yee. (Rumpf, 2017).....	72

## Lista de tablas

Tabla 1. Energía de resonancia del plasmón, en función del radio de nanopartículas esféricas de plata.....	38
Tabla 2. Comparación entre máximos para la energía de resonancia del PSL es función del tamaño y orientación de la estructura. ....	54
Tabla 3. Valor de energía al que se presentan los máximos de picos secundarios. ....	56

# 1 Introducción

El ser humano se ha caracterizado por ser una especie curiosa que investiga su entorno para entenderlo lo mejor posible y, así, aprovecharlo según sus necesidades. Para poder llevar a cabo dichos análisis, nos basamos en lo que podemos percibir con nuestros sentidos, como son el tacto, el oído, el gusto, el olfato y la vista. En particular, esta última es de gran importancia debido a la capacidad de nuestro cerebro y nuestros ojos para detectar e interpretar fenómenos dados por las interacciones entre las ondas electromagnéticas, con longitudes de onda en el intervalo de la luz visible (460 nm - 650 nm), y la materia. (Anikeena, Halpert, Bawendi, & Bulovic, 2009; Novotny & Hecht, 2006)

En general, conforme más desentrañamos los misterios de la naturaleza, requerimos de instrumentos más sofisticados que asistan a nuestros sentidos para continuar con el análisis. De esta forma, en la actualidad, para establecer gran parte de las leyes o principios que rigen la naturaleza, partimos de resultados efectuados a partir de observaciones y mediciones indirectas, interpretadas mediante teorías cuyo desarrollo puede ser sencillo o de gran complejidad. (Novotny & Hecht, 2006)

Desde hace algunos años, la humanidad ha vivido una gran revolución científica y tecnológica, derivada del análisis de las propiedades que la materia presenta a escala nanométrica. Desde el momento en que fueron evidentes estas novedosas características, comenzó a crecer el campo de las nanociencias y la nanotecnología, junto con el desarrollo de una enorme cantidad de dispositivos con al menos una de sus dimensiones menores a 100 nm. (Novotny & Hecht, 2006)

En este punto, es importante destacar que uno de los principales retos a superar cuando se trabaja a escalas tan pequeñas como la nanométrica, es el límite de difracción de la luz. En general, la teoría de difracción, establecida en 1873 por el físico alemán Ernst Abbe, enuncia que la resolución de cualquier instrumento óptico, está limitada por la difracción de la luz, si se considera un óptimo diseño y fabricación del sistema óptico. En esencia, esta teoría establece que la mínima separación que debe existir entre dos puntos para que estos puedan ser resueltos, y por lo tanto caracterizados, es de aproximadamente 500 nm, dependiendo de la cantidad de luz aceptada por el sistema óptico (apertura numérica) de nuestro instrumento y de la longitud de la onda empleada

para observarlos. ("Beyond the diffraction limit", 2009; Kawata, Inouye, & Verma, 2009; Novotny & Hecht, 2006)

Debido al impedimento que presenta el límite de difracción, no es posible interactuar óptica y selectivamente con objetos nanométricos, lo cual resulta en un importante problema si consideramos la antes mencionada evolución de las nanociencias y la nanotecnología. Sin embargo, se han efectuado diversos avances que permiten evadir las limitaciones dadas por la difracción, y sin alejarse del intervalo de la luz visible, en el cual es posible visualizar algunas de las propiedades intrínsecas de los materiales, dadas por sus energías electrónicas y vibracionales.

Una de las técnicas que ha recibido gran atención para solucionar el problema del límite de difracción, es la que otorga la plasmónica, la cual forma una parte importante del campo de la nano-óptica. La plasmónica estudia el confinamiento de campos electromagnéticos en dimensiones del mismo o menor orden que la longitud de onda de la parte visible del espectro electromagnético. En este sentido, analiza las interacciones entre la radiación electromagnética y los electrones de conducción en interfaces o en nanoestructuras metálicas. La descripción de sus fenómenos se sustenta en la física clásica; sin embargo, aún muchos de estos no han podido ser completamente descritos. (Maier, 2004)

De forma general, la plasmónica analiza el efecto de la interacción entre los electrones libres de un metal con el campo eléctrico de la luz incidente. Cuando ocurre dicho encuentro, los electrones de conducción comienzan a oscilar debido a las interacciones coulombianas entre el campo eléctrico y las cargas inducidas, las cuales a su vez son amortiguadas por efecto de pérdidas óhmicas, debidas a la resistencia del material al flujo de la carga. Esta oscilación del gas de electrones, resuena a una frecuencia específica, la cual se denomina frecuencia del plasma ( $\omega_p$ ).

Al enfocarnos específicamente en estructuras metálicas de tamaño nanométrico, el fenómeno de oscilación colectiva de sus electrones de conducción, se denomina plasmón de superficie. Tanto la posición como la intensidad de la resonancia del plasmón de superficie, depende estrechamente del tamaño, forma y composición de la nanoestructura en cuestión. (Li, Cushing, & Wu, 2015)

En particular, el Plasmón de Superficie Localizado (PSL), el cual será nuestro principal objeto de estudio en el presente trabajo, se presenta por la oscilación colectiva de los electrones libres de una nanopartícula, que están confinados en las tres dimensiones del espacio, al interactuar con la radiación electromagnética. Es importante considerar que la resonancia del PSL, varía en función del tamaño, forma, composición, masa efectiva y medio circundante de la nanopartícula. Es, en parte, gracias a esta variación, que el PLS ha recibido gran atención por parte de la comunidad científica, convirtiéndolo en buen candidato para aplicación como sensor. (McMahon et al., 2009; Noguez, 2007; Sung et al., 2008)

En particular, el estudio de las propiedades plasmónicas de nanoestructuras metálicas ha aumentado en las últimas décadas, debido a su potencial uso en el desarrollo y mejora de diversas áreas de la tecnología, tal como son: guías de onda, circuitos fotónicos, sensores químicos y biológicos, amplificación de campos eléctricos para caracterización, medición de distancias intramoleculares y conformacionales, almacenamiento y transporte de energía, entre otras. (Hartland, 2011; McMahon et al., 2009; Noguez, 2007)

Debido a las grandes posibilidades que ofrece el entendimiento y aplicación de la plasmónica, en los últimos años este campo ha recibido una fuerte inversión económica. Ejemplo de esto son los 4.8 millones de libras que, en 2015, el Consejo para la Investigación en Física e Ingeniería, del Reino Unido, otorgó al Imperial y King's College London, para la investigación e impulso de la plasmónica (Gallagher, 2015). Por otro lado, el plan de inversión del presidente de Estados Unidos de América para 2019, solicitó la aprobación de 1.4 mil millones de dólares para la Iniciativa Nacional en Nanotecnología (NNI, por sus siglas en inglés). Gran parte de las organizaciones que integran este programa, destinan recursos para la investigación en plasmónica (Subcommittee on Nanoscale Science, Engineering, Committee on Technology, & National Science and Technology Council, 2018). Asimismo, el mercado global de resonancia del plasmón de superficie, en 2015, fue valuado en 626.2 millones de dólares y se espera que incremente a 1.11 mil millones de dólares para finales del 2025. (Sudip, 2018)

En el presente trabajo, se determinará la frecuencia de la resonancia del plasmón de superficie localizado y la distribución del campo eléctrico al incidir radiación electromagnética sobre partículas nanométricas cúbicas de plata. Se evaluará el efecto del tamaño y orientación sobre los fenómenos antes descritos. Para el estudio, se resolverán las ecuaciones de Maxwell para campos electromagnéticos mediante el método de Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo.

## 2 Antecedentes

En 1908, el profesor alemán Gustav Mie, propuso un tratamiento teórico riguroso, basado en las ecuaciones de Maxwell para campos electromagnéticos y en soluciones a situaciones similares reportadas con anterioridad, al problema de la dispersión y absorción de la luz por una esfera metálica de tamaño menor o equiparable al de la longitud de onda de la luz visible (Horvath, 2009). Mie notó la presencia de polos o resonancias en los campos obtenidos bajo ciertas condiciones. Estos resultados fueron identificados posteriormente como los PSL.

En particular, la “teoría de Mie” o “efecto Mie”, describe la resonancia del PSL para una esfera; sin embargo, no existen métodos analíticos confiables para el análisis de la respuesta óptica de nanoestructuras con geometrías más complejas, por lo que es necesario emplear otros métodos de carácter numérico. Entre estos métodos, se encuentran la aproximación de dipolos discretos (DDA, por sus siglas en inglés de *Discrete Dipole Approximation*), diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD, por sus siglas en inglés de *Finite-Difference Time-Domain*) y el método de matriz-T (Horvath, 2009; McMahon et al., 2009; Noguez, 2007; Sherry et al., 2005). Diversos trabajos, tanto teóricos como experimentales, se han realizado entorno al análisis de la respuesta plasmónica de nanoestructuras metálicas con diversas simetrías.

Fuchs (1975) desarrolló una teoría para determinar las propiedades ópticas de partículas con forma arbitraria, compuestas de materiales homogéneos e isotrópicos, con dimensiones mucho menores a las de la longitud de onda de la luz. Para el caso de

cubos de NaCl, obtuvo nueve modos de resonancia, aunque solo seis de ellos con una fuerza significativa para contribuir a la absorción de la luz en la partícula.

Ruppin (1996) calculó, mediante el método de Fuchs y el de aproximación por dipolos discretos, las frecuencias de resonancia del plasmón para partículas cúbicas de sodio de 3 nm. Por ambos métodos, Ruppin identificó un espectro de seis picos para la sección transversal de absorción en función de la frecuencia. Estos valores fueron considerablemente menores a los encontrados para la resonancia esférica de Mie.

Sosa et al. (2003), estudiaron las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas con forma arbitraria. Emplearon el método de aproximación por dipolos discretos, para el cálculo de las eficiencias de absorción, esparcimiento y extinción. Efectuaron un análisis para determinar el origen del espectro óptico en función del tamaño, forma y propiedades del material de cada partícula. En particular, para un nanocubo de plata de 83 nm, detectaron una mayor contribución a la eficiencia de extinción, en el intervalo de 320 a 450 nm, por la absorción de la luz. Por otro lado, para longitudes de onda entre 400 y 700 nm, la principal contribución fue debida a efectos de esparcimiento.

Noguez (2005) analizó, mediante la teoría de Mie y la aproximación por dipolos discretos, fenómenos de ópticos en nanopartículas metálicas aisladas y soportadas, tal como son la extinción, absorción y esparcimiento. En particular, estudió nanopartículas con geometría cúbica, de 9, 80 y 160 nm. Observó la presencia de al menos seis picos de resonancia, en donde el asociado a la distribución dipolar de la carga, fue el de mayor contribución. Para el cubo de 9 nm, los picos eran más evidentes y que para los cubos de mayor tamaño. Por otro lado, en el espectro para los cubos de 80 y 160 nm, los picos a menores longitudes de onda aumentaron su intensidad, debido al incremento en la importancia de efectos multipolares.

Sherry et al. (2005) investigaron la influencia de un sustrato de vidrio sobre el espectro de la resonancia del PSL de una nanopartícula cúbica de plata. Dicho estudio se realizó sobre nanopartículas aisladas, mediante microscopía de campo oscuro. Se identificaron dos picos en la resonancia plasmónica, uno con corrimiento hacia el rojo y el otro, más angosto, con corrimiento hacia el azul, en relación al resultado obtenido para



el bulto. Los resultados obtenidos en dicho trabajo, fueron ratificados, teóricamente, mediante el método FDTD.

Tao et al. (2006) sintetizaron, por el método poliol, disoluciones coloidales monodispersas de nanocristales de plata con simetría cúbica, cúbica truncada, cuboctaédrica, cuboctaédrica truncada y octaédrica. Mediante un espectro extinción, realizado por UV-vis, se obtuvieron complejas firmas plasmónicas, dadas por la anisotropía geométrica de las estructuras. En particular, para los nanocubos, los cuales tenían un tamaño de 80 nm, se identificaron dos modos de resonancia, uno a  $\lambda \approx 480$  nm (modo cuadrupolar) y el otro a  $\lambda \approx 550$  nm (modo dipolar). Para los cubos truncados, el modo cuadrupolar desapareció, de lo que se concluyó que dicho modo es especialmente intenso en las esquinas de los cubos. Por otro lado, se observó que conforme la nanoestructura tendía a una simetría esférica y aumentaba su tamaño, la resonancia del PSL sufría un corrimiento hacia el rojo. Los resultados experimentales fueron comparados con un estudio realizado por DDA para partículas aisladas con las simetrías ante mencionadas.

Ringe et al. (2010) reportaron la obtención de resonancias plasmónicas localizadas de superficie mediante una técnica correlacionada de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés de *High Resolution Transmission Electron Microscopy*), aplicada a nanocubos de plata. Con dicha técnica, realizaron un análisis estadístico sobre un gran número de partículas aisladas, a fin de identificar la relación estructura-funcionamiento de éstas. Fue analizada la dependencia de la resonancia del PSL con respecto a la forma, tamaño, composición y entorno en bipyramides y cubos de plata, así como en cubos de oro. Se determinó que la pendiente para el pico de la resonancia del PSL, en las bipyramides, incrementó conforme los lados se hacían más afilados. Por otro lado, Ringe *et al.*, observaron un corrimiento hacia el rojo en la frecuencia de resonancia plasmónica, al incrementar los tamaños de las partículas, aumentar el índice de refracción del sustrato empleado, y al comparar el efecto de emplear plata u oro al sintetizar las partículas.

Edwards et al. (2011) investigaron, mediante la obtención de imágenes hiperespectrales por catodoluminiscencia de alta resolución, la resonancia del PSL en

nanopartículas cúbicas de plata de tamaños menores a 50 nm. Con un análisis estadístico multivariado de la luminiscencia multidimensional, mapearon los plasmones localizados de superficie en las nanoestructuras, con una resolución espacial cercana a los 10 nm. De esta forma, identificaron picos de emisión a 490 nm, debidos a las caras del cubo, mientras que la luminiscencia dada por los vértices y aristas, tenía menores longitudes de onda.

Mazzucco et al. (2012), mapearon con resolución espacial nanométrica, por espectroscopía electrónica de pérdidas de energía, las propiedades plasmónicas de nanocubos individuales de plata. Los resultados mostraron que los modos plasmónicos de superficie, ubicados en áreas específicas de las partículas (aristas y vértices), se modifican por el tamaño de estas, la presencia de un sustrato, y por el ambiente local. Con ayuda de la aproximación por dipolos discretos, determinaron las resonancias de absorción en diferentes esquinas del cubo, son independientes entre sí, en términos de energía e intensidad.

Veenkamp et al. (2014) examinaron mediante simulaciones por el método FDTD, el comportamiento de nanopartículas metálicas plasmónicas dispuestas en contacto con una película dieléctrica delgada sobre un sustrato de alto índice de refracción. El trabajo fue desarrollado en el contexto de la captación de luz por celdas solares con películas delgadas de silicio amorfo. Se encontró que los nanocubos pueden ser buenos objetos para su aplicación en celdas solares con películas delgadas de silicio, dadas sus propiedades plasmónicas. En particular, nanocubos de aluminio sobre una película dieléctrica espaciadora, produjeron una mejora del 13.8% sobre la respuesta dada en sistemas con nanopartículas esféricas de plata.

En general, se ha observado un comportamiento plasmónico distinto para nanopartículas con geometrías distintas a la esférica, por lo que diversas áreas de desarrollo tecnológico, ven en la plasmónica un gran potencial para la mejora de diversos tipos de dispositivos, desde aquellos empleados para caracterización, hasta para sistemas de síntesis de materiales o de almacenamiento y concentración de energía eléctrica. En este trabajo, se analizará, mediante el método de diferencias finitas en el

dominio del tiempo (FDTD), cómo se distribuye el campo eléctrico al interactuar con una partícula aislada de plata con simetría cúbica, y se estudiará su respuesta plasmónica.

### **3 Hipótesis**

La geometría de una partícula será un factor primordial del cual dependerá la frecuencia de resonancia del plasmón de superficie localizado. Al excitar nanopartículas cúbicas de plata, mediante la incidencia de un pulso de radiación electromagnética, la distribución espacial del campo eléctrico inducido será inhomogénea, concentrada en las aristas y vértices de la estructura. Esto generará corrimientos en las frecuencias de resonancia de los modos plasmónicos dipolar y de orden superior.

### **4 Objetivos**

#### **4.1 Generales**

- Estudiar la interacción de un pulso de radiación electromagnética, cuya frecuencia se ubica en el intervalo UV-Vis, con una estructura cúbica de Ag de dimensiones nanométricas, a fin de determinar la distribución del campo eléctrico en esta y la frecuencia de resonancia del plasmón de superficie localizado.

#### **4.2 Particulares**

- Resolver las ecuaciones de Maxwell en tiempo real, por el método FDTD, para un pulso de radiación electromagnética que incide sobre una nanopartícula cúbica de Ag.
- Calcular los campos inducidos dentro y fuera de la nanopartícula e identificar sus frecuencias de resonancia.
- Determinar los modos plasmónicos resonantes de la estructura, así como el orden de la resonancia de acuerdo a la distribución de carga inducida en los nanocubos de Ag.

- Analizar la sensibilidad, de los modos resonantes plasmónicos identificados, a la orientación de los ejes de la estructura con respecto a la polarización y dirección de propagación del pulso electromagnético.
- Evaluar el corrimiento de las frecuencias de la resonancia plasmónica al modificar las dimensiones de la nanoestructura.

## **5 Marco teórico**

A fin de poder comprender y explicar la respuesta óptica que presentan los materiales al interactuar con radiación electromagnética, es necesario recurrir a la teoría del electromagnetismo y a la teoría del estado sólido. De esta forma, es posible sentar las bases que nos permitirán, además, analizar el fenómeno de resonancia de plasmones de superficie localizados en nanopartículas metálicas, que es uno de los principales objetos de estudio del presente trabajo.

Para iniciar con el análisis de la interacción entre partícula y radiación electromagnética, es preciso primero establecer las características que posee dicha partícula, las cuales influirán en la respuesta que se obtendrá de ella. Uno de los modelos que tratan de explicar tal respuesta a partir de la forma en que se compone un metal, es el modelo de Drude. Este modelo se presenta a continuación y después se procede a desarrollar algunos conceptos importantes propiamente relacionados al electromagnetismo y a la interacción antes mencionada.

### **5.1 Modelo de Drude**

A partir de los intentos realizados por diversos científicos en el mundo, para poder comprender las propiedades de los materiales metálicos (conductividad eléctrica y térmica, ductilidad, maleabilidad, brillo, entre otras), nació la teoría moderna de sólidos. Una gran cantidad de científicos han desarrollado modelos simples que buscan representar y explicar las propiedades de los materiales metálicos. Uno de estos modelos fue el propuesto, en 1900, por el físico alemán Paul Karl Ludwig Drude y es conocido

como modelo de Drude. Dicho modelo aún es empleado en la actualidad por ser una forma sencilla, concreta y eficaz de representar las propiedades de metales mediante una aproximación adecuada y robusta. (Ashcroft & Mermin, 1976)

El modelo de Drude fue elaborado a partir de la teoría cinética de los gases. Se pensaba en los metales como una nube de electrones que rodea partículas con carga positiva, las cuales son más pesadas y grandes que los electrones, a la vez que mantienen la electroneutralidad del material.

Tal como se puede observar en la figura 1a, el modelo de Drude determina que un átomo metálico está compuesto por un núcleo con carga  $eZ_a$  ( $e$  representa la magnitud de la carga de un electrón y  $Z_a$  es el número atómico) y electrones, con carga  $-eZ_a$ , que rodean al núcleo. Los electrones se dividen en dos tipos, aquellos débilmente unidos al núcleo ( $Z$ ), conocidos como electrones de valencia, y los restantes ( $Z_a - Z$ ), que están fuertemente unidos al núcleo. Cuando varios de estos átomos se condensan para formar el metal (figura 1b), los electrones  $Z$ , al estar débilmente unidos al núcleo, pueden desplazarse libremente entre los átomos, lo que les da el nombre de electrones de conducción. Por otro lado, los electrones fuertemente unidos al núcleo, permanecen ligados a este y forman iones metálicos. (Ashcroft & Mermin, 1976)

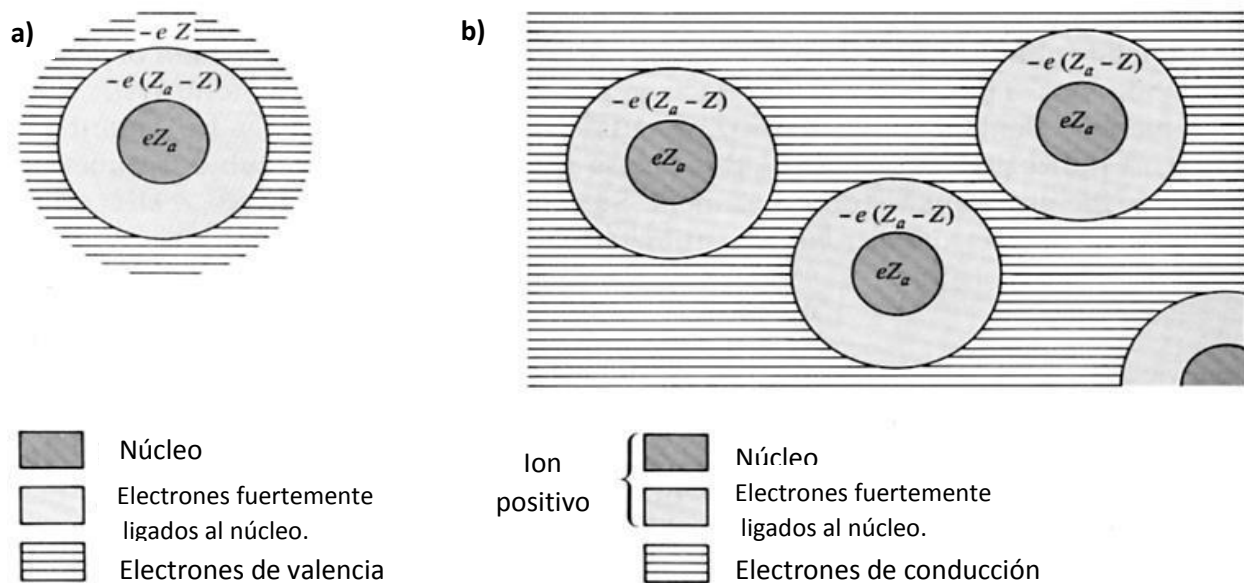


Figura 1. Representación esquemática del modelo de Drude. Imagen editada de: Ashcroft & Mermin, 1976

En general, el modelo de Drude considera que, entre colisiones, todo tipo de interacciones de electrones con otros electrones y con los iones positivos, son despreciables (aproximación de electrones independientes y de electrones libres, respectivamente). También establece que, en ausencia de campos externos aplicados sobre el sistema, los electrones se mueven uniformemente en línea recta. Por otro lado, si se aplica un campo externo, el desplazamiento de los electrones estará dado según las ecuaciones de movimiento de Newton. Adicionalmente, este modelo establece la existencia de un mecanismo disipativo (colisión) por el cual la velocidad de los electrones se altera de forma instantánea, y dicha modificación abrupta ocurre con una probabilidad por unidad de tiempo  $1/\tau$ , donde  $\tau$  se conoce como tiempo de relajación o tiempo libre medio. Finalmente, el modelo de Drude denota que los electrones alcanzan el equilibrio térmico con su entorno mediante colisiones. (Ashcroft & Mermin, 1976)

Con las consideraciones anteriores, es posible determinar, a partir de la velocidad promedio de los electrones, la densidad de corriente neta en un metal al incidir un campo eléctrico externo, tal como se presenta en la ecuación 1.

$$\vec{j} = -ne\langle\vec{v}\rangle \quad [1]$$

donde  $e$  es la carga del electrón ( $1.609 \times 10^{-19}$  C),  $\langle\vec{v}\rangle$  es la velocidad electrónica promedio en presencia de un campo eléctrico  $\vec{E}$ , dada por la ecuación 2, y  $n$  es la densidad del gas de electrones.

$$\langle\vec{v}\rangle = -\frac{e\vec{E}\tau}{m} \quad [2]$$

donde  $m$  se entiende como la masa del electrón y  $\tau$  es el promedio de los tiempos transcurrido desde la última colisión de cada electrón; se le conoce como tiempo de relajación.

A partir de las ecuaciones 1 y 2, es posible determinar una expresión para la conductividad eléctrica del material, para corriente directa (DC), al tomar en cuenta que la conductividad es el inverso de la resistividad y que ésta es la constante de proporcionalidad entre el campo eléctrico aplicado  $\vec{E}$  y la densidad de corriente  $\vec{j}$  inducida

por éste ( $\vec{J} = \sigma \vec{E}$ ). De esta forma, la conductividad eléctrica DC del metal se representa tal como se puede observar en la ecuación 3.

$$\sigma_{DC} = \frac{ne^2\tau}{m} \quad [3]$$

Por otro lado, si tenemos un campo eléctrico armónico en el tiempo, a partir de un análisis en el espacio de Fourier, de la ecuación de movimiento para el momento por electrón bajo la influencia de dicho campo ( $\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\vec{p}}{\tau} - e\vec{E}$ ), se puede identificar una respuesta como función de la frecuencia, la cual que se muestra en la ecuación 4, en donde se presenta la conductividad del metal, para corriente alterna (AC).

$$\sigma_{AC}(\omega) = \frac{\sigma_{CD}}{1-i\omega\tau} \quad [4]$$

donde  $\omega$  es la frecuencia del campo eléctrico. De esta forma, si  $\omega$  es igual a cero, se recupera el valor para la conductividad en corriente directa (ecuación 4).

Cabe mencionar que el modelo de Drude fue posteriormente modificado, en 1927, por el físico alemán Arnold Sommerfeld, al incluir el principio de exclusión de Pauli, lo que derivó en el uso de una distribución de velocidad de tipo Fermi-Dirac, en lugar de la de Maxwell-Boltzmann, para el gas de electrones libres. (Ashcroft & Mermin, 1976)

## 5.2 Ecuaciones de Maxwell

En particular, uno de los principales fenómenos en los que se aplica el resultado obtenido en el subtema anterior, de la conductividad de un metal, es en la propagación de radiación electromagnética al incidir sobre un metal. Dicha interacción puede explicarse, de forma clásica, mediante las ecuaciones de Maxwell. Estas ecuaciones fueron descritas, en 1873, por el físico escocés James Clerk Maxwell, en su “Tratado de electricidad y magnetismo”. Las cuatro ecuaciones diferenciales publicadas por Maxwell, representan, de forma compacta y en lenguaje matemático, los resultados de experimentos realizados por otros científicos, como son: Gauss, Faraday y Ampère. A

continuación, se presentan, en su forma diferencial, las cuatro ecuaciones de Maxwell. (Maier, 2004)

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho_{ext}(\vec{r}, t) \quad [5]$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad [6]$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad [7]$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{J}_{ext}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad [8]$$

donde  $\vec{D}$  representa el desplazamiento eléctrico,  $\vec{B}$  la inducción magnética,  $\vec{E}$  es el campo eléctrico,  $\vec{H}$  es el campo magnético,  $\vec{J}_{ext}$  es la densidad de corriente eléctrica externa y  $\rho_{ext}$  es la densidad de carga eléctrica externa. Es importante mencionar que en este tratamiento, se determina que las densidades totales de carga y corriente, son el resultado de la suma de sus componentes interno y externo ( $\rho_{Tot} = \rho_{ext} + \rho_{int}$  y  $\vec{J}_{Tot} = \vec{J}_{ext} + \vec{J}_{int}$ ). (Maier, 2004; Novotny & Hecht, 2006)(Novotny & Hecht, 2006)

Los cuatro campos representados en las ecuaciones de Maxwell, se encuentran ligados mediante la polarización  $\vec{P}$  y la magnetización  $\vec{M}$ , tal como se representa en las ecuaciones 9 y 10.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad [9]$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \quad [10]$$

donde  $\epsilon_0$  y  $\mu_0$  representan la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética del vacío, respectivamente.

Para efectos del presente trabajo, la respuesta magnética para campos electromagnéticos con frecuencia en el rango del visible, es despreciable, por lo que no es relevante considerar la magnetización. De esta forma, el estudio se reduce a los efectos de la polarización eléctrica. También denotada como momento dipolar eléctrico por unidad de volumen, la polarización eléctrica está relacionada con la densidad de



carga interna, tal que  $\vec{\nabla} \cdot \vec{P} = -\rho_{int}$ . Asimismo, por la ley de conservación de la carga ( $\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -\frac{\partial \rho_{int}}{\partial t}$ ), se obtiene que la relación entre la densidad de corriente interna y la densidad de carga interna, está dada por:

$$\vec{J} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \quad [11]$$

Al considerar este enfoque, recordando que  $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{ext}$ , se tiene la ventaja de que el campo eléctrico incluye los efectos de la polarización, es decir, tanto el campo externo como el interno están contenidos en él ( $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho_{Tot}}{\epsilon_0}$ ). (Maier, 2004; Novotny & Hecht, 2006)

### 5.2.1 Interacción luz-metal

Como se puede observar, las ecuaciones de Maxwell establecen cómo son generados los campos a partir de corrientes y cargas en la materia. Sin embargo, para efectuar un análisis completo, es necesario complementar dichas ecuaciones mediante relaciones que denoten el comportamiento de la materia bajo la acción de dichos campos. Esta correspondencia se establece mediante relaciones constitutivas, las cuales, para un medio lineal e isotrópico, se presentan en las ecuaciones 12, 13 y 14. (Novotny & Hecht, 2006)

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad [12]$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad [13]$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad [14]$$

donde  $\epsilon_r$  y  $\mu_r$  son la permitividad eléctrica relativa y la permeabilidad magnética relativa (toma un valor de uno por el hecho de trabajar con medios no magnéticos), respectivamente. Para establecer dichas relaciones, se toma en cuenta que  $\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}$  y  $\vec{M} = \chi_m \vec{E}$ , donde  $\chi_e$  y  $\chi_m$  son la susceptibilidad eléctrica y magnética, respectivamente.

Es importante resaltar que la respuesta óptica de un metal, depende en gran medida de la frecuencia de la radiación incidente, por lo que es importante tomar en cuenta la no localidad temporal y espacial de las ecuaciones 12, 13 y 14, las cuales, en su forma generalizada, se presentan a continuación, en las ecuaciones 15 y 16. Para el caso de la ecuación 13, su forma generalizada sigue la misma forma que la ecuación 15. (Maier, 2004).

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int dt' d\vec{r}' \varepsilon_r(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \vec{E}(\vec{r}', t') \quad [15]$$

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \int dt' d\vec{r}' \sigma(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \vec{E}(\vec{r}', t') \quad [16]$$

Cabe destacar que una observable dada en un punto en el tiempo y el espacio, se considera no local en ambos si presenta una dependencia de otros puntos en el tiempo y el espacio, por lo que en las ecuaciones 15 y 16 se realiza el análisis de los parámetros en función de un intervalo de puntos tanto en el tiempo como en el espacio.

Las ecuaciones 15 y 16 pueden simplificarse al calcular su transformada de Fourier con respecto al tiempo y el espacio. Esto nos permite descomponer los campos en componentes sus componentes individuales de ondas planas, con vector de onda  $\vec{k}$  y frecuencia angular  $\omega$ . Es importante mencionar que cada componente de Fourier puede analizarse por separado ya que la respuesta de interés es lineal. Tras realizar las transformaciones, se obtienen las relaciones constitutivas en el dominio de Fourier (ecuaciones 17 y 18). (Maier, 2004)

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\vec{k}, \omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad [17]$$

$$\vec{J}(\vec{k}, \omega) = \sigma(\vec{k}, \omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad [18]$$

A continuación, mediante el uso de las ecuaciones 9, 11 y 17, es posible determinar la relación existente entre los parámetros  $\sigma_{CA}$  (definida en la sección del Modelo de Drude y que será ahora solo determinada como conductividad,  $\sigma$ ) y  $\varepsilon_r$  (que, en adelante, será definida como la función dieléctrica de un metal,  $\varepsilon$ ). Así, bajo la consideración que en el dominio de Fourier, una derivada parcial con respecto del tiempo, es igual a  $-i\omega$ , la relación entre  $\sigma$  y  $\varepsilon$  está dada por la ecuación 19.

$$\varepsilon(\vec{k}, \omega) = 1 + \frac{i\sigma(\vec{k}, \omega)}{\varepsilon_0 \omega} \quad [19]$$

En la ecuación 19, se presenta la función dieléctrica compleja, dependiente de la frecuencia de la luz, para un metal. Esta función puede ser obtenida de distintas formas, como puede ser al calcular el rotacional de la ecuación 7 o al resolver la ecuación diferencial, para el movimiento de electrones, propuesta en el modelo de Drude. Sin embargo, es importante recordar que el cálculo se efectúa para un gas ideal de electrones libres. En el caso de la interacción luz-metal, la función dieléctrica puede tomarse como una respuesta local en el espacio, siempre que la longitud de onda de la luz ( $\lambda$ ), sea mucho mayor que otras magnitudes específicas del material, tal como son el tamaño de la celda unitaria y el camino libre medio de los electrones. Al hacer esta simplificación, tenemos que  $\varepsilon(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\omega)$ .

Al sustituir las ecuaciones 3 y 4 en la 19, se obtiene la siguiente relación (ecuación 20):

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega^2 \tau + i\omega} \quad [20]$$

donde  $\omega_p^2$  se denomina como frecuencia del plasmón, y es igual a  $\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$ . Por otro lado,  $\tau$  es el tiempo de relajación del electrón.

Como se puede observar en la ecuación 20, la función dieléctrica tiene una parte real y una imaginaria, tal que  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , las cuales están dadas por las ecuaciones 21 y 22.

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad [21]$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad [22]$$

A partir de la ecuación 21, podemos observar que, para  $\omega\tau \gg 1$ , cuando la frecuencia  $\omega$  es igual a la frecuencia del plasma  $\omega_p$ , la parte real de la función dieléctrica, es igual a cero.

A continuación, en la figura 2, se presenta gráficamente la comparación entre los valores experimentales de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica para la Ag, que es el material de interés para efectos del presente trabajo, registrados por Johnson y Christy (Johnson & Christy, 1972), y los valores ajustados, por el modelo de Drude. (Maier, 2004)

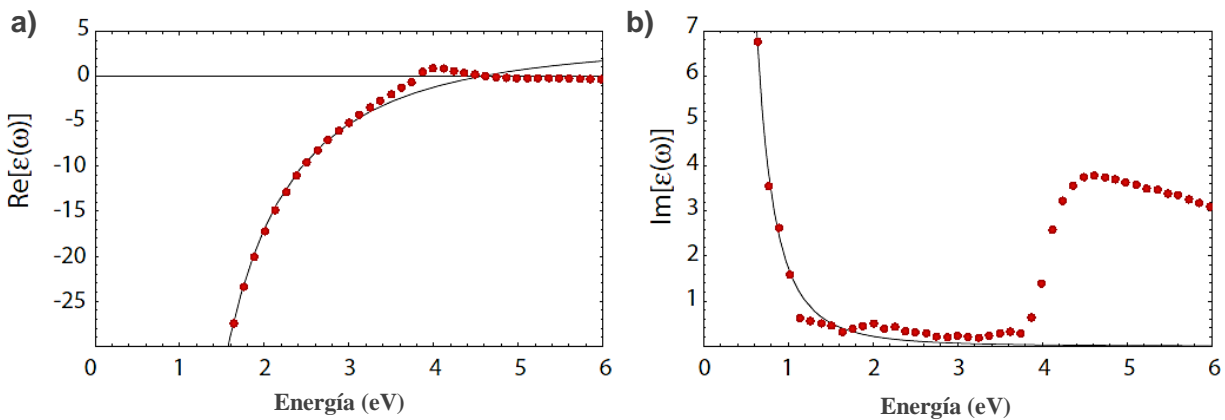


Figura 2. A) Parte real y b) parte imaginaria de la función dieléctrica, obtenida experimentalmente por Johnson y Christy (puntos) y ajuste por el modelo de Drude (línea continua). (Maier, 2004)

Como se observa en la figura 2, la respuesta dieléctrica de un metal noble como la plata (Ag), obtenida de forma experimental, difiere de la obtenida con el modelo de Drude explicado en la sección 5.1. Sin embargo, en la región de interés (de 2 a 4 eV, que es la región cercana al punto en el que la parte real de la función dieléctrica es cero, es decir, donde  $\omega = \omega_p$ ), la respuesta del material es físicamente como la descrita por el modelo. Para frecuencias mayores a 4 eV, se observa que la parte imaginaria de la función dieléctrica (ecuación 22), presenta la forma característica dada por efecto de las transiciones interbanda y corresponde a haber superado un umbral energético para que estas se lleven a cabo. En general, el modelo de Drude deja de ser aplicable a partir de dichas energías.

## 5.3 Esparcimiento de luz por partículas aisladas

### 5.3.1 Vector de Poynting

La magnitud y dirección de la tasa de transferencia de energía electromagnética en cualquier punto del espacio, está dada por el vector de Poynting ( $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$ ), el cual es de gran importancia para problemas de propagación, absorción y esparcimiento de ondas electromagnéticas. En general, se puede definir que la tasa neta  $W$  de transferencia de energía electromagnética a través de una superficie cerrada de área  $A$ , con un vector normal unitario  $\hat{n}$ , está dada por la ecuación 23. (Bohren & Huffman, 1983)

$$W = - \int \vec{S} \cdot \hat{n} dA \quad [23]$$

en donde, si  $W$  es positiva, indica que la energía electromagnética es absorbida por la superficie cerrada.

Si el campo electromagnético es armónico en el tiempo, tenemos  $\vec{S} = \text{Re}(\vec{E}_c) \times \text{Re}(\vec{H}_c)$ , que es el vector de Poynting instantáneo, mientras que para obtener una respuesta del sistema completo, es necesario referirse al promedio temporal del vector de Poynting para campos armónicos en el tiempo  $\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E}_c \times \vec{H}_c^*)$ . Es importante mencionar que al obtener los campos electromagnéticos dentro y fuera de la superficie cerrada o partícula, es posible determinar el vector de Poynting y por tanto, la potencia neta (ecuación 23) que atraviesa cualquier parte del espacio, por lo que se puede encontrar el vector de Poynting del campo incidente, del campo esparcido, del campo resultante de la interacción entre los dos anteriores, así como del campo absorbido por la partícula. (Bohren & Huffman, 1983; Maier, 2004)

A partir de la determinación de la potencia que atraviesa cada una de las partes del espacio, se puede definir, la cantidad de energía perdida al interaccionarla radiación electromagnética con la partícula, la cual se define como potencia de extinción ( $W_{ext}$ ) y es producto de la suma de la potencia absorbida y la esparcida por la partícula. Si se divide la potencia de extinción entre la irradiancia de la onda electromagnética incidente, se obtiene una magnitud llamada sección transversal de extinción ( $C_{ext}$ ), la cual se

compone de la sección transversal de absorción ( $C_{abs}$ ) y la sección transversal de esparcimiento ( $C_{esp}$ ). Estas secciones son parámetros importantes que definen las propiedades ópticas de la partícula analizada, ya que permiten evaluar, para una determinada orientación de la partícula con respecto a la radiación electromagnética incidente y a la polarización de esta, la eficiencia, en comparación a la sección transversal geométrica de la partícula, con la que ocurre la extinción de la potencia de dicha radiación. (Barnes, 2016; Bohren & Huffman, 1983; Maier, 2004)

### 5.3.2 Régimen cuasiestático

Al analizar el problema de esparcimiento para partículas metálicas con dimensiones mucho menores a la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente, es posible obtener como resultado, modos no propagantes acoplados a dicho campo electromagnético, los cuales son denominados plasmones de superficie localizados (PSL). Estos son un fenómeno de resonancia de los electrones libres en el metal, y dan lugar a una amplificación del campo incidente, tanto dentro como en la zona de campo cercano afuera de la partícula. En particular, para nanopartículas con dimensiones nanométricas, de metales nobles como el oro y la plata, esta resonancia se presenta en el intervalo de la luz visible del espectro electromagnético. (Maier, 2004)

En particular, la interacción de un campo electromagnético con una partícula metálica, puede analizarse a partir de una aproximación cuasiestática (caso límite de la solución propuesta por Gustav Mie, en 1908, para el análisis del esparcimiento por esferas metálicas de un material homogéneo e isotrópico), con la consideración de que las dimensiones de la partícula sean mucho menores a la longitud de onda de la radiación incidente. Para este tipo de aproximación, la fase del campo electromagnético que oscila de forma armónica, se puede tomar como prácticamente uniforme sobre todo el volumen de la partícula, por lo que el problema se simplifica pues se trabaja con una partícula en un campo electrostático. Cabe mencionar que este tipo de aproximación describe adecuadamente las propiedades ópticas de partículas cuyas dimensiones son menores a 100 nm. (Maier, 2004)

La geometría de partícula más sencilla de analizar por métodos analíticos, es la esfera compuesta por un material homogéneo e isotrópico, ya que es posible aprovechar su forma, para resolver las condiciones de frontera al utilizar expansiones vectoriales de armónicos esféricos. A partir de dicho enfoque, se obtiene una expresión para la polarizabilidad de una esfera (medida de qué tan fácil puede ser desplazada la carga en un objeto al aplicar un campo eléctrico), la cual se presenta en la ecuación 24. (Maier, 2004)

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad [24]$$

donde  $\alpha$  es la polarizabilidad,  $r$  es el radio de la esfera,  $\varepsilon$  es la función dieléctrica del metal y  $\varepsilon_m$  es la función dieléctrica del medio circundante.

Como se puede observar, la condición de resonancia para este caso, se da cuando  $Re[\varepsilon] = -2\varepsilon_m$ , que para el caso en que la esfera se encuentre en el vacío, se da cuando  $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$  (Barnes, 2016). Una vez determinada la expresión para la polarizabilidad de una esfera metálica, se puede analizar la eficiencia con la que dicha partícula absorbe o esparce la radiación incidente, para lo cual se emplea el concepto ya estudiado del vector de Poynting. Como ejemplo, en la ecuación 25, se presenta la expresión para la sección transversal de absorción. (Maier, 2004)

$$C_{abs} = 4\pi k r^3 Im \left[ \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right] \quad [25]$$

donde  $k = 2\pi/\lambda$  y  $r$  es el radio de la partícula. Como se puede observar, la sección transversal de absorción está relacionada con la polarizabilidad y por ende, con la función dieléctrica y la frecuencia de resonancia del plasmón.

Es importante destacar que hacer este mismo tratamiento para resolver el problema de esparcimiento en partículas con morfologías más complejas, como son, en el caso del presente trabajo, cubos, no es algo trivial dada la diversa cantidad de superficies y discontinuidades en la frontera. Por este motivo y dado el poder de cómputo que se tiene en la actualidad, para resolver este tipo de problemas, se utilizan métodos numéricos, como son la aproximación por dipolos discretos (DDA), matriz-T y diferencias

finitas en el dominio del tiempo (FDTD). A continuación, se presenta el método numérico FDTD, que es el empleado en este trabajo, para evaluar la interacción de radiación electromagnética con nanocubos aislados de plata.

#### **5.4 Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo**

A través de diversos estudios tanto teóricos como experimentales, se ha observado que los materiales compuestos por nanopartículas metálicas, son capaces de amplificar campos electromagnéticos, así como de efectuar un transporte coherente de energía en el espacio. Por un lado, el desarrollo de la óptica ha permitido realizar mediciones de fenómenos de campo cercano, pero no obtener una imagen física completa de la dinámica de campos electromagnéticos en la vecindad de materiales nanoestructurados. Por este motivo, se han desarrollado métodos numéricos que buscan ser sencillos de emplear y a la vez, capaces de resolver sistemas de geometrías complejas. (Sukharev, 2016)

Dentro del gran espectro de técnicas numéricas empleadas para el análisis de fenómenos nano ópticos, el método FDTD, que es de onda completa, se ha posicionado como uno de los más empleados para resolver problemas complejos de tipo electromagnético, gracias a lo simple de su desarrollo y a que permite modelar nanoestructuras complejas mediante la asignación de parámetros dieléctricos arbitrarios a cada punto de la red. (Sukharev, 2016)

El esquema empleado en el método FDTD, fue introducido por el investigador Kane S. Yee, quien en 1966 desarrolló un algoritmo que le permitía aproximar las ecuaciones de Maxwell para la descripción del comportamiento electromagnético (*The FDTD Method: Computation and Analysis*, 2005; Yee, 1966). El algoritmo de Yee, plantea un sistema de ecuaciones que utilizan aproximaciones por diferencias finitas de las ecuaciones de Maxwell dependientes del tiempo (Leyes de Faraday y de Ampère). En general, el procedimiento desarrollado por Yee, se puede resumir en las siguientes cinco etapas:



1. Reemplazo, con diferencias finitas, de las derivadas en las leyes de Faraday y de Ampère. Con este proceso, se efectúa la discretización del tiempo y el espacio, para que el campo eléctrico y el magnético estén escalonados en ambos.
2. Resolver las ecuaciones resultantes, para obtener las “ecuaciones actualizadas”, que expresen los campos futuros en términos de los campos conocidos.
3. Evaluación de los campos magnéticos un paso en el tiempo hacia el futuro, a fin de convertirlos en campos conocidos.
4. Mismo procedimiento que la etapa anterior, pero esta vez con el campo eléctrico.
5. Repetición de las etapas 3 y 4 hasta alcanzar el tiempo total de la simulación.

Como se observa, este método consiste en la realización de un gran número de iteraciones, dependiendo del grado de discretización (espaciamiento en la malla) que se defina para efectuar cálculos lo más aproximados posibles a condiciones reales, por lo que se requiere una enorme capacidad de cómputo para desarrollarse. (Schneider, 2017) Adicionalmente, debido a las limitaciones del almacenamiento computacional de datos, no es viable trabajar con un espacio abierto o infinito para hacer efectuar los cálculos por este método, por lo que es importante especificar las fronteras de nuestro sistema. Sin embargo, uno de los principales problemas que presenta el realizar cálculos mediante el método FDTD, es la definición de los componentes de los campos en la zona límite del espacio de trabajo. (Cela, Nagel, & Byregowda, 2014; Hao & Mittra, 2009)

En general, para simular la apertura antes mencionada es necesario establecer fronteras compuestas por materiales absorbentes, que eviten la reflexión de las ondas electromagnéticas hacia el espacio de trabajo. Existen diversos enfoques para efectuar dicha condición, entre los que resalta el uso de capas perfectamente acopladas (PML, por sus siglas en inglés de *Perfectly Matched Layers*), propuesto por Berenger, en 1994 (Hao & Mittra, 2009), el cual reduce a  $\sim 10^{-8}$  el coeficiente de reflexión de las ondas que llegan a la frontera del espacio de trabajo. En esencia, este método consiste en capas delgadas, de un material no físico, que rodean el límite del espacio de trabajo y que de forma eficaz absorben la radiación independientemente de su frecuencia, polarización y ángulo de incidencia. (Cela et al., 2014; Sacks, Kingsland, Lee, & Lee, 1995; Sukharev, 2016)

En el apéndice A, se presenta un análisis a mayor profundidad sobre el desarrollo del método FDTD, en donde se detalla su formación a partir de las ecuaciones que lo definen.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir de los cálculos efectuados, mediante el método FDTD, para la interacción entre partículas cúbicas nanométricas y la radiación electromagnética incidente.

## 6 Resultados y análisis

### 6.1 Parámetros iniciales

Para realizar el análisis teórico de las resonancias del plasmón localizado de superficie de las nanoestructuras cúbicas de plata, se empleó un código computacional escrito en Fortran 90, por el Dr. Maxim Sukharev, profesor asociado de Física de la Universidad Estatal de Arizona (ASU, por sus siglas en inglés de *Arizona State University*). En dicho programa, se detecta el valor promedio del componente z del vector de Poynting ( $\langle S_z \rangle$ ), una vez que ha interactuado con la estructura metálica, con respecto de las energías de la radiación electromagnética incidente.

El programa utiliza el método FDTD para evolucionar los campos eléctrico y magnético a través de un espacio de 320 nm en cada una de las direcciones del espacio, el cual se divide en intervalos de  $\delta x = 1 \text{ nm}$  de longitud. Por otro lado, a fin de asegurar la convergencia numérica del cálculo, se emplearon 100,000 pasos temporales de longitud  $\delta t = \frac{\delta x}{2c} = 0.0016 \times 10^{-15} \text{ s}$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío.

Así mismo, para caracterizar al material, se empleó una constante dieléctrica igual a  $\epsilon_\infty = 8.926$ , una frecuencia del plasma de  $\omega_p = 1.7601 \times 10^{16} \text{ rad/s}$  y un factor de amortiguamiento igual a  $\gamma = 3.0841 \times 10^{14} \text{ rad/s}$ . Estos parámetros, según trabajos realizados por el Dr. Maxim Sukharev, se han determinado como los más adecuados

para describir nanopartículas de plata en la región espectral de interés. (Gray & Kupka, 2003; Sukharev & Seideman, 2007)

Como condición inicial, se definió un haz de radiación electromagnética en forma de onda plana, producido a  $+61 \text{ nm}$ , en la dirección  $z$ , del centro del espacio de trabajo. La propagación del pulso está dictada por la función  $E_{inc} = E_0 \text{sen}^2\left(\frac{\pi * t}{\tau}\right) \cos(\omega t)$ , donde  $\tau = 0.36 \times 10^{-15} \text{ s}$  y representa la duración del pulso. El haz tiene una longitud de onda central de  $400 \text{ nm}$ , se propaga en la dirección  $-z$  y está polarizado en la dirección  $x$ . Por otro lado, la región de detección se ubicó a  $-95 \text{ nm}$ , en la dirección  $z$ , del centro del espacio de trabajo. La distribución de los elementos en el área de trabajo, se presenta en la figura 3.

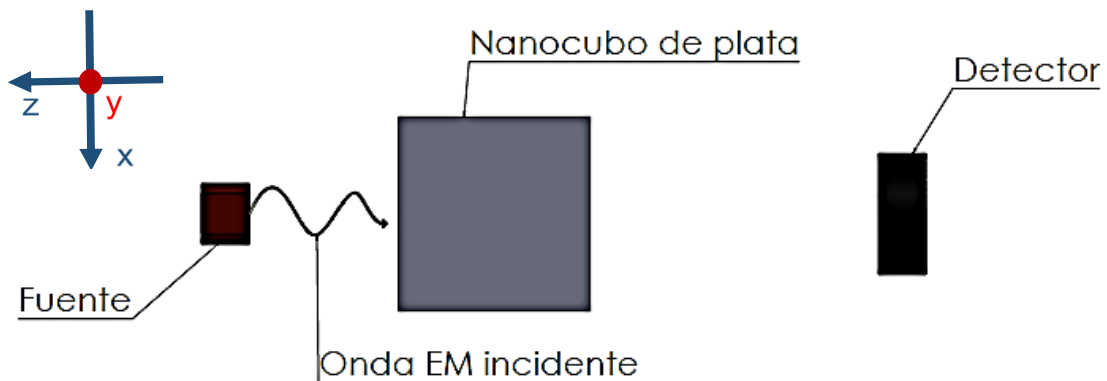


Figura 3. Disposición de elementos en el espacio de trabajo.

El programa se ejecutó en la supercomputadora HP Cluster Platform 3000SL "Miztli" (figura 4), la cual cuenta con 5,312 núcleos de procesamiento Intel E5-2670, 16 tarjetas NVIDIA m2090, una memoria RAM de 15,000 GB y una memoria de almacenamiento masivo con capacidad de hasta 750 TB. Esta supercomputadora se ubica en la DGTIC-UNAM, en la Ciudad de México, por lo que el acceso a ella se realizó mediante una conexión VPN (por sus siglas en inglés de *Virtual Private Network*) provista por la misma DGTIC-UNAM.



Figura 4. Supercomputadora “Miztli” de la UNAM. Recuperado de:  
<http://www.super.unam.mx/index.php/home/acerca-de?start=3>

Tal como se mencionó anteriormente, el método FDTD requiere una gran cantidad de recursos computacionales por el número de iteraciones que debe realizar, por lo que el código fue escrito para efectuar cálculos en paralelo. Se emplearon 16 procesadores de la supercomputadora “Miztli”, a cada uno de los cuales se le asignó un grupo de 20 rebanadas  $x$ - $y$  del espacio de trabajo. Es importante mencionar que los primeros y últimos 20 nm en cada una de las direcciones del espacio  $x$ ,  $y$  y  $z$ , se determinaron como PMLs.

Adicionalmente a la obtención del valor promedio de la componente en  $z$  del vector de Poynting para cada frecuencia (una vez realizada la transformada de Fourier de los campos eléctrico y magnético), se registraron los valores de las componentes  $x$ ,  $y$  y  $z$  del campo eléctrico en todo el espacio de trabajo. Dichos valores fueron obtenidos a  $1.0, 2.5 \times 10^4, 5.0 \times 10^4, 7.5 \times 10^4$  y  $1.0 \times 10^5$  pasos en el tiempo ( $1.66 \times 10^{-18}, 4.16 \times 10^{-14}, 8.33 \times 10^{-14}$  y  $1.66 \times 10^{-13}$  s, respectivamente), a partir del inicio de la simulación. Los datos fueron graficados en mapas de colores que representan el gradiente del campo

eléctrico, a fin de poder observar su distribución al interactuar con las nanopartículas de plata.

En total, se analizaron tres orientaciones distintas de nanocubos de plata, las cuales fueron etiquetadas como: Normal (figura 5a), Rotado (figura 5b) y Arista-x (figura 5c). Para cada orientación se efectuaron simulaciones con cinco tamaños distintos de partícula (10 nm, 20 nm, 30 nm, 35 nm y 40 nm de lado).

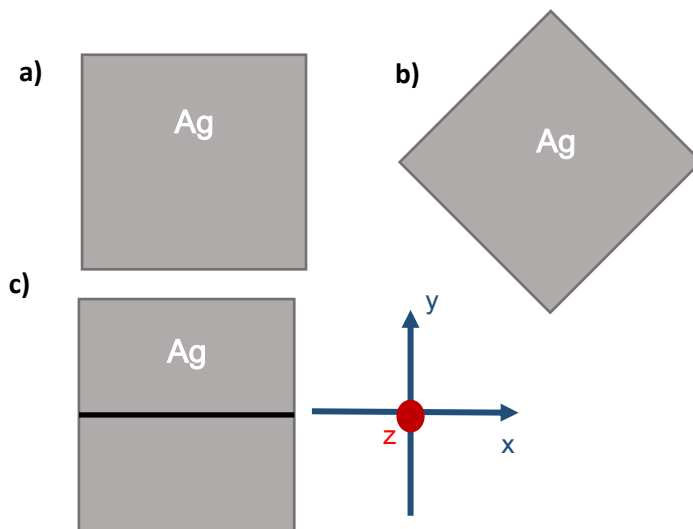


Figura 5. Tres orientaciones analizadas: a) Normal, b) Rotado y c) Arista-x.

Debido a la estructura del código empleado, para modificar la orientación de los nanocubos con respecto a la polarización del campo, fue más sencillo rotar la estructura que cambiar la dirección de la polarización del pulso, el cual siempre se propagó en la dirección  $-z$ , con polarización del campo eléctrico en la dirección  $x$ .

## 6.2 Calibración del código

### 6.2.1 Nanoesferas de Ag

Un sistema sencillo de analizar dado su carácter isotrópico, para el cual se ha reportado una gran cantidad de resultados tanto analíticos (obtenidos generalmente a partir de la teoría de Mie o mediante la aproximación cuasiestática) como numéricos y

experimentales, es la nanoestructura con simetría esférica. Debido a esta disponibilidad de una amplia gama información de referencia, a fin de verificar y calibrar el programa empleado para realizar los cálculos, se decidió analizar la respuesta de una nanopartícula de plata de simetría esférica al incidirle radiación electromagnética y así, comparar nuestros resultados con aquellos reportados en otros trabajos.

Tras la interacción de la nanopartícula esférica con la radiación electromagnética, Se calculó la transformada de Fourier de los valores registrados del campo eléctrico y magnético, para llevarlos al espacio de frecuencias y así calcular el valor promedio de la componente z del vector de Poynting ( $\langle S_z \rangle$ ), en función de la energía de la onda incidente. Con estos datos, se obtuvieron los espectros mostrados en la figura 6.

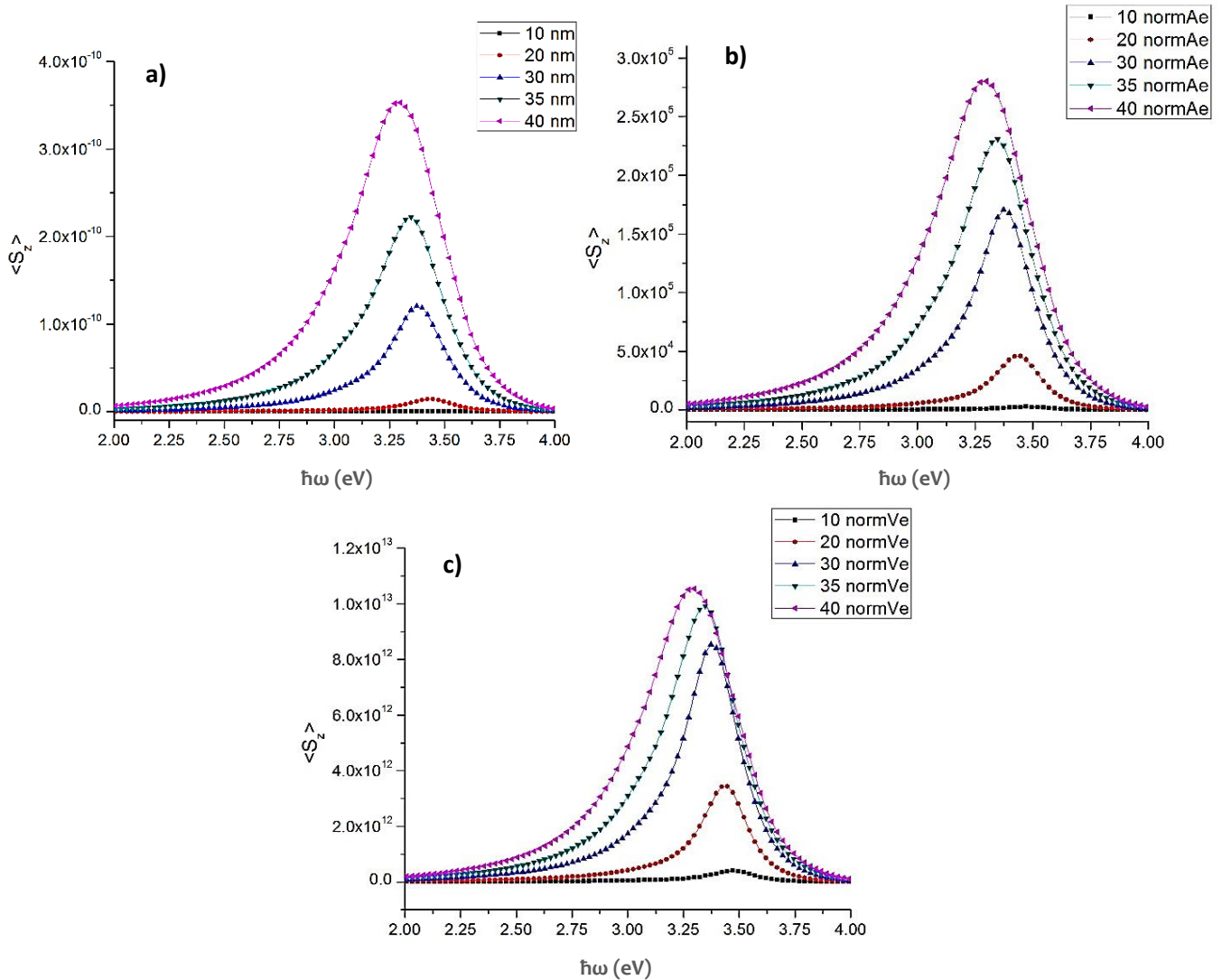


Figura 6. Espectros de nanoesferas a) sin normalizar, b) normalizados con respecto al área de la sección transversal, c) normalizados con respecto al volumen de la nanopartícula.

En la figura 6 a), se presenta el espectro sin normalizar derivado de la interacción entre un pulso de radiación electromagnética y esferas de 10, 20, 30, 35 y 40 nm de diámetro. Como se puede observar, únicamente se presenta un pico, bien definido y sin aparentes picos secundarios, como respuesta para cada una de las esferas. Cabe mencionar que existe un corrimiento de las curvas hacia valores de menor energía conforme incrementa el tamaño de la estructura. Este es un comportamiento característico de la energía de resonancia del plasmon de superficie localizado, y se entiende como resultado de la disminución en la fuerza de restitución de las cargas inducidas, las cuales suelen ubicarse en extremos opuestos de la partícula. A grandes rasgos, una mayor dimensión de la estructura permite una separación más grande de dichas cargas, lo cual tiene como consecuencia una fuerza de restitución más débil y por lo tanto, una energía de resonancia menor.

Adicionalmente, a fin de poder comparar la cantidad de energía que fluye por las distintas esferas, se efectuó una normalización, de los valores registrados de  $\langle S_z \rangle$  en función de la energía de la onda incidente, en relación al área de la sección transversal (figura 6 b) y del volumen total de cada esfera (figura 6 c). En general, tras las normalizaciones, se observan espectros con el mismo comportamiento que el de la figura 6 a), solo que se tienen valores mayores de  $\langle S_z \rangle$  para cada frecuencia. Este incremento era de esperarse, al igual que el que se presenta conforme aumenta el diámetro de la partícula, ya que al aumentar el tamaño de la zona que atraviesa la onda, también lo hará la magnitud del flujo de energía.

A continuación, en la tabla 1, se presentan los valores de la energía del pulso incidente, a los que se registraron máximos del  $\langle S_z \rangle$  los cuales están asociados a las energías de resonancia del plasmón de superficie localizado para cada una de las cinco nanoesferas de Ag de distintos tamaños.

Tabla 1. Energía de resonancia del plasmón, en función del radio de nanopartículas esféricas de plata

<b><math>D</math> [nm]</b>	<b><math>\hbar\omega_p</math> [eV]</b>
10	3.47
20	3.45
30	3.37
35	3.35
40	3.29

Los resultados obtenidos, registrados en la tabla 1, son comparables a los reportados en otros trabajos. Encina Coronado (2010) denota una resonancia del PSL a 3.49 eV para una esfera de 10 nm de radio. Por otro lado, Barreda (2013) presenta una resonancia del PSL a 3.44 eV para una esfera de 20nm de radio. Kelly, et al. (2003) obtuvieron una resonancia del PSL a 3.38 eV para una esfera de 30 nm de radio. Estos resultados presentan una diferencia porcentual relativa (DPR) del 0.57%, 0.29% y 0.074%, respectivamente, en relación a los valores registrados en la tabla 1. Como se puede observar, la DPR para todos los casos nos indica que los valores calculados mediante nuestro programa, son confiables y muy aproximados a los obtenidos por métodos numéricos distintos en otros grupos de investigación. Por este motivo, se determina que el programa está bien calibrado y por tanto se puede proceder a utilizarlo para otros análisis similares.

Es importante recalcar que para las esferas de Ag analizadas, los resultados de la tabla 1, además de ser comparables a los que existen en la literatura, permiten verificar el comportamiento antes enunciado sobre el desplazamiento de los espectros de la figura 6, es decir, la energía se desplaza hacia el rojo (hacia menores energías) al aumentar el diámetro de las esferas.



## 6.3 Nanocubos de Ag

Como se mencionó anteriormente, uno de los parámetros que modifica la energía del plasmón de superficie localizado, es el tamaño de la estructura. Sin embargo, el rompimiento de simetría con respecto a la esfera, agrega otra posible variable para realizar ese desplazamiento de energía, que es la orientación de la estructura con respecto al campo incidente. Por este motivo, se procedió a evaluar cómo se distribuye el campo eléctrico incidente sobre una nanopartícula cúbica de Ag, así como si existe y, en dado caso, la forma en que se realiza el desplazamiento de la energía de los modos resonantes plasmónicos.

### 6.3.1 Distribución del campo eléctrico

Con los datos obtenidos sobre los valores de cada una de las componentes del campo eléctrico de la radiación electromagnética y del campo eléctrico inducido en la nanopartícula cúbica de Ag, se procedió a evaluar, mediante la elaboración de mapas de colores, la distribución del campo eléctrico en las estructuras, a fin de determinar su dependencia respecto al tamaño y orientación de las partículas.

En la figura 7, se presenta la distribución del campo eléctrico en los planos, perpendiculares a la dirección de propagación del pulso, superior (más cercano a la fuente), medio (justo al centro de la estructura) e inferior (más lejano del plano donde se ubica la fuente), para nanopartículas de 20 y 30 nm con orientación "Normal", es decir, con dos de las aristas de las caras normales a la dirección de propagación del pulso electromagnético, paralelas a la dirección de polarización del campo eléctrico, tal como se presenta en la figura 5 a). Es importante mencionar que se presentan solo las imágenes obtenidas a 25 mil pasos en el tiempo ( $4.16 \times 10^{-14}$  segundos después del inicio de la simulación), ya que fueron, de entre los cinco instantes a los que se registró el valor del campo eléctrico, en las que mayor interacción se podía observar entre el campo eléctrico y la partícula. En los otros cuatro instantes ( $1.66 \times 10^{-18}$  s,  $8.33 \times 10^{-14}$  s y  $1.66 \times 10^{-13}$  s), registrados a partir del inicio de la simulación, la cual tiene una duración total de  $1.66 \times 10^{-13}$  s, la distribución de la intensidad del campo eléctrico sobre

los planos analizados no se apreciaba bien, ya que para el primer tiempo, la onda aún no interaccionaba con la partícula, mientras que para los otros tres casos, la intensidad del campo en los nanocubos era muy poca pues el pulso ya había atravesado por completo la partícula.

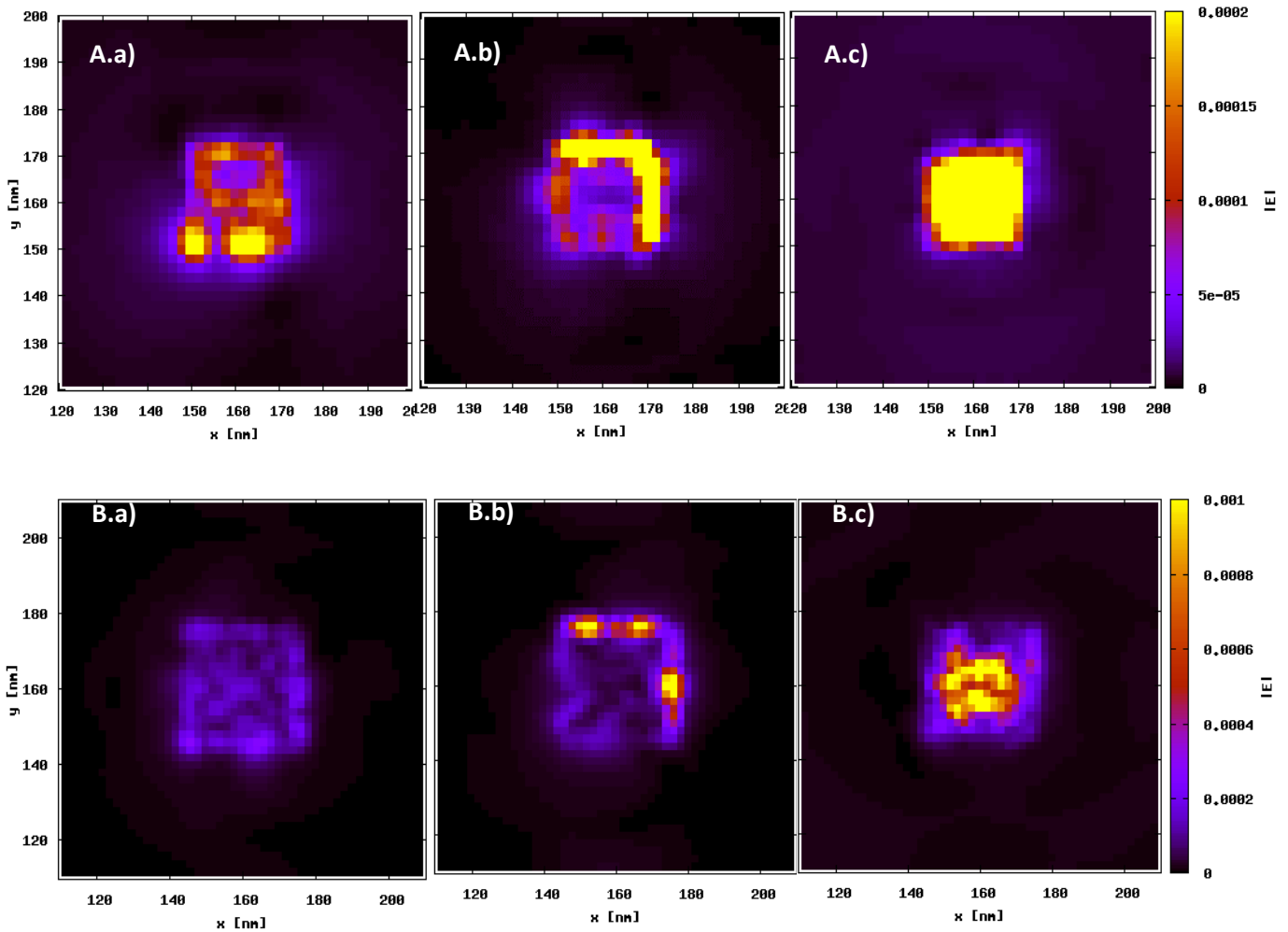


Figura 7. Distribución del campo eléctrico, a 25,000 pasos en el tiempo, en nanocubo de plata "Normal" de A) 20 nm y B) 30 nm. Planos a) inferior, b) medio y c) superior.

Como se puede observar en la figura 7, los planos superiores (A.c y B.c) son los que presentan una mayor concentración de campo eléctrico en su superficie, ya que son los más cercanos a la fuente de la radiación electromagnética, mientras que los más alejados de la fuente son los planos inferiores (A.a y B.a) los cuales denotan una menor

intensidad del campo eléctrico en su superficie, lo que puede deberse a que la intensidad de la onda incidente, decae conforme atraviesa la nanopartícula, debido a efectos de absorción o esparcimiento. Asimismo, a pesar de tener escalas diferentes para la magnitud del campo eléctrico para cada tamaño de cubo (las escalas para cada tamaño de partícula, se establecieron a fin de lograr resaltar las áreas de mayor concentración de carga), se detectó un mayor amplificación del campo eléctrico en el cubo de 30 nm en comparación a la del cubo de 20 nm.

Por otro lado, tal como se puede observar en la figura 7 A.b y B.b, en los planos medios, las zonas de mayor concentración de carga (asociada directamente con el campo eléctrico, como se observa en la ecuación 5), son las orillas del cubo. En la parte central del plano medio la intensidad del campo eléctrico disminuye considerablemente con respecto a la que se presenta en las orillas, y se distribuye de forma no homogénea, efecto que puede deberse a interferencias entre los campos concentrados en las orillas del cubo, que debido a sus dimensiones, no presenta el suficiente espacio de separación entre cargas como para evitar que estas interactúen. Las limitaciones dadas por el grado de discretización empleado en el programa, no nos permiten ahondar más en dicha no homogeneidad del campo dentro de la partícula.

En la figura 8, se presentan los mapas de la magnitud del campo eléctrico que incide sobre nanopartículas cúbicas de Ag de 40 nm de lado con orientación "Normal". En este caso, adicionalmente a los pasos en el tiempo mencionados para los que se identificó la magnitud del campo eléctrico, también se evaluó el comportamiento a 30 mil y 35 mil pasos en el tiempo ( $5.00 \times 10^{-14} s$  y  $5.83 \times 10^{-14} s$ ) a partir del inicio de la simulación. Esto es con el objeto de visualizar cómo cambia el campo eléctrico en distintos momentos en los que aún es intensa la interacción de la partícula con la radiación incidente.

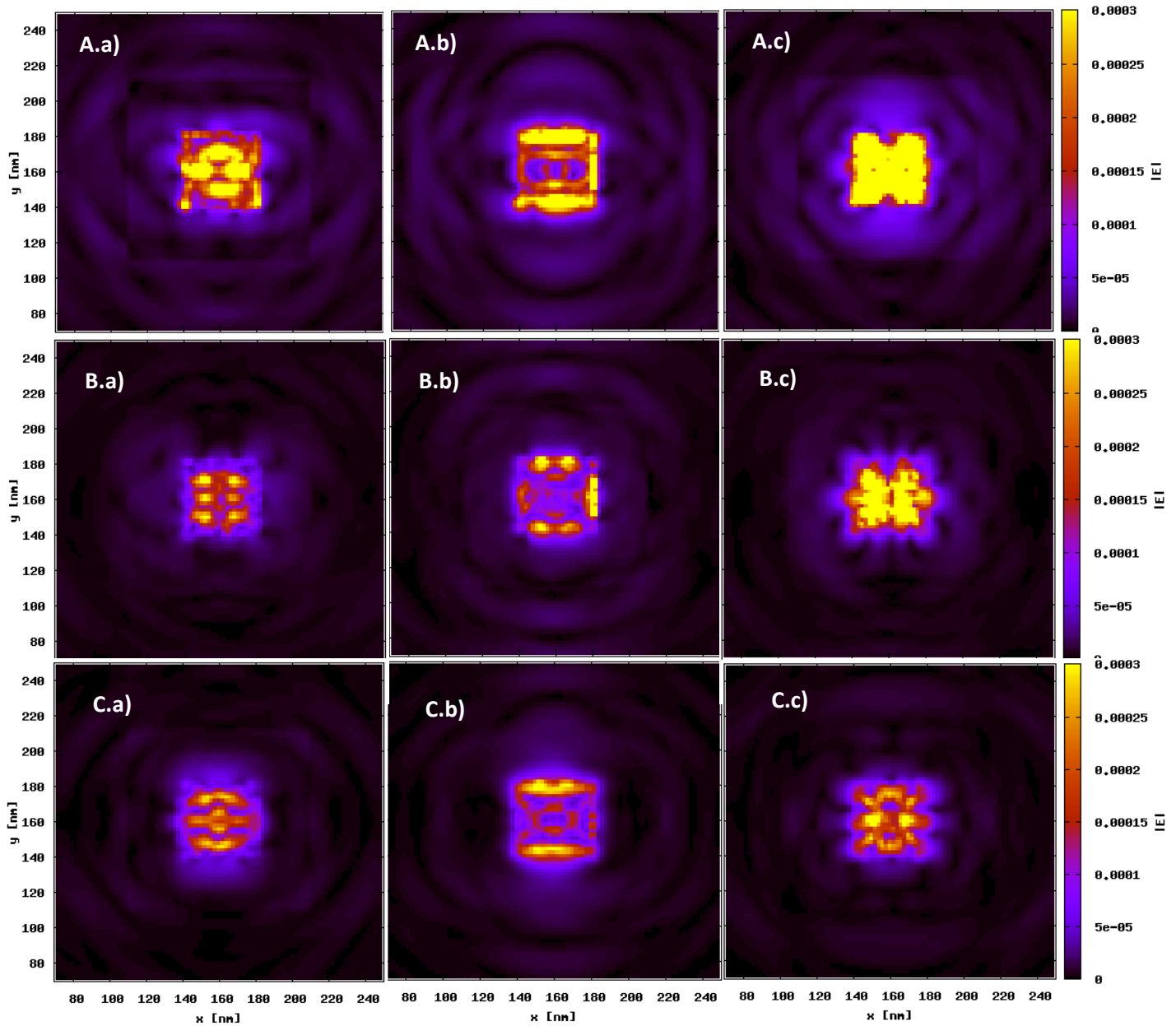


Figura 8. Distribución del campo eléctrico a A) 25 mil, B) 30 mil y C) 35 mil pasos en el tiempo, en nanocubo de plata "Normal" de 40 nm. Planos a) inferior, b) medio y c) superior.

En la figura 8 A.c, B.c y C.c, que son el plano superior del cubo, como era de esperarse, se observa un mayor campo eléctrico, debido al desplazamiento de los electrones libres de la partícula y a que es el plano más cercano a la fuente de la radiación, por lo que dicho campo aún no se atenúa a causa de su interacción con la partícula al atravesarla, tal como ocurre en el caso de los planos medio e inferior.

Al analizar la distribución de carga en el plano medio, independientemente del tiempo al que se realiza el análisis (figura 8 A.b, B.b y C.b), es posible apreciar una mayor intensidad del campo eléctrico en las orillas del cubo, mientras que al centro se observa algunos patrones en la distribución del campo, que pueden ser debidos al constante desplazamiento de las cargas, así como a efectos de esparcimiento, absorción, interferencia.

En general, no se observa mayor diferencia entre los mapas obtenidos para los diferentes tiempos, salvo la disminución en la intensidad del campo eléctrico conforme más alejado está, del inicio de la simulación, el instante en el tiempo en que se analiza la distribución del campo eléctrico. Por otro lado, aunque es un tanto complicado de distinguir con exactitud, es posible observar una distribución irregular del campo eléctrico, que podría corresponder a octupolos en la cara superior del cubo, para los tres tiempos, así como aparentes cuadrupolos en el plano medio de la estructura.

A continuación, en la figura 9, se presentan los mapas de intensidad del campo eléctrico, a 25 mil pasos en el tiempo ( $4.16 \times 10^{-14}$  s después de haber iniciado la simulación), para el nanocubo de Ag de 40 nm con orientación "Rotado". En este arreglo, el cubo se encuentra con dos de sus caras normales a la dirección de propagación del pulso electromagnético y ninguna de sus aristas paralelas al eje x, que es la dirección de polarización del campo eléctrico de la onda incidente. Sin embargo, dicha polarización está alineada, paralelamente, a una de las diagonales de las caras normales a la dirección de propagación de la onda, tal como se aprecia en la figura 5 b).

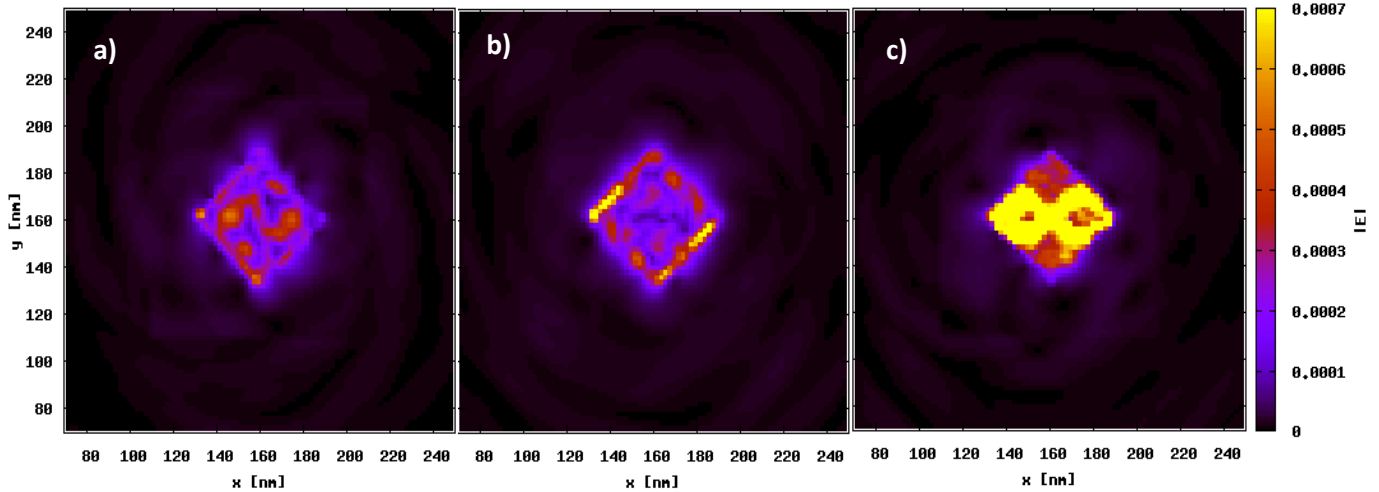


Figura 9. Distribución del campo eléctrico, a 25,000 pasos en el tiempo, en nanocubo de plata “Rotado” de 40 nm. Planos a) inferior, b) medio y c) superior.

Como se observa en la figura 9 , el campo eléctrico se concentra en mayor medida en plano superior (figura 9 c), ya que este es el más cercano a la fuente y por lo tanto, es el que recibe la mayor cantidad de radiación, en comparación a los otros dos planos (figura 9 a y b), en los que la amplitud de la onda incidente es menor por el decaimiento debido a las interacciones con los demás planos de la estructura que se encuentran más cerca de la fuente.

En general, tal como se observa en la figura 9 c), el campo eléctrico inducido en el plano más cercano a la fuente, se distribuye principalmente sobre la diagonal del cubo paralela a la dirección de polarización del campo eléctrico de la radiación electromagnética incidente. Por otro lado, en el caso de la figura 9 b), en el plano medio de la estructura se genera una mayor concentración del campo eléctrico en el área asociada a los extremos de la diagonal paralela a este, lo cual podría representar un distribución dipolar. La distribución observada principalmente en las figuras 9 b y c, se puede asociar a que los electrones tienden a concentrarse en las zonas de menor volumen de la estructura, es decir, en vértices y aristas del cubo, lo que hace que dichos puntos sean más propensos a interactuar con el campo eléctrico incidente.

Como se observa en la figura 9, existe una mayor intensidad del campo eléctrico en las zonas de menor área paralelas a la dirección del campo eléctrico de la onda incidente. Sin embargo, también existe contribución por parte de los otros vértices (aquellos en los extremos de la diagonal perpendicular a la dirección del campo eléctrico incidente), que es mayor a la del área restante de cada plano, solo que se utilizó una escala de colores tal que permitiera resaltar principalmente las zonas de mayor contribución, por lo que solo se alcanza a apreciar la intensidad en los vértices ubicados en los extremos de la diagonal paralela al campo eléctrico incidente. Asimismo, en el plano medio de la estructura (figura 9 b), se puede observar una distribución no homogénea del campo eléctrico la cual puede deberse a efectos de interferencia entre las zonas de mayor concentración de carga, tal como se observó en la orientación anterior (figuras 7 y 8).

En la figura 10 se presenta el mapa de intensidad de campo eléctrico para el cubo de 40 nm de lado con orientación "Arista x". En esta esta orientación, la radiación electromagnética incide rectamente, de forma normal, a una de las aristas del cubo. La zona más cercana y la más lejana a la fuente de la radiación electromagnética son una de las aristas del cubo, las cuales están orientadas en dirección paralela a la de la polarización del campo eléctrico de la onda incidente. Por otra parte, el plano medio de la estructura, en lugar de ser un cuadrado, como en los casos de las orientaciones "Normal" y "Rotado", es un rectángulo delimitado por las diagonales de las caras del cubo perpendiculares a la dirección del campo eléctrico y por dos aristas paralelas también a este. Un ejemplo la apariencia de la sección transversal del cubo en esta orientación, se presenta en la figura 5 c).

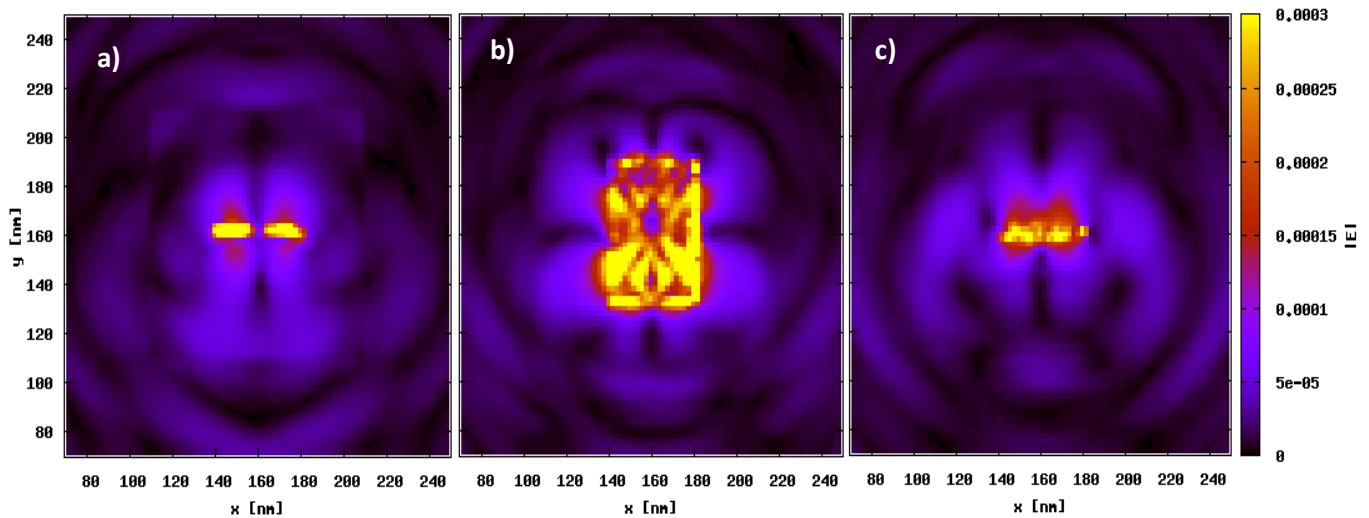


Figura 10. Distribución del campo eléctrico, a 25,000 pasos en el tiempo, en nanocubo de plata "Arista-x" de 40 nm. Planos a) inferior, b) medio y c) superior.

Como se aprecia en la figura 10, el campo eléctrico en los planos más lejano y más cercano a la fuente, solo se puede notar en una sola línea paralela al eje x, ya que en dicho plano la única parte que se toma del cubo, por su orientación con respecto a la radiación incidente, son sus aristas orientadas con la dirección de polarización del campo eléctrico. Sin embargo, se puede observar un rápido decaimiento en la intensidad del campo eléctrico conforme más nos alejamos de dichas aristas, lo cual nos puede indicar que la mayor parte del campo eléctrico se distribuye en las aristas y no es las zonas aledañas con mayor área de sección transversal.

En el plano medio (figura 10 b), existe una mayor intensidad de campo eléctrico en las orillas, con una disminución de intensidad conforme más dentro se ubica en la estructura, aunque con una distribución no homogénea, probablemente debida a las contribuciones dadas por las zonas laterales, que es donde mayor carga se concentra. De igual forma, los patrones internos que forma la distribución del campo eléctrico pueden deberse a otros factores como la interferencia de los campos de las distintas zonas del plano. Cabe mencionar que en este caso, considerando la diferencia de escalas para la magnitud del campo eléctrico con respecto a los cubos, del mismo tamaño (40 nm), con las otras orientaciones (figuras 8 y 9), pareciera que el campo



eléctrico se intensifica prácticamente en la misma medida que en el caso del cubo con orientación “Normal” y en menor medida en relación al cubo con orientación “Rotado”. Sin embargo, es en el cubo con orientación “Arista-x” en el que el plano más alejado de la fuente, presenta una mayor intensidad del campo eléctrico, en comparación a los cubos con las otras dos orientaciones.

### **6.3.2 Plasmones de superficie localizados**

Una vez observada la forma en que se distribuye el campo eléctrico, de un pulso no monocromático de radiación electromagnética, en tres de los planos de la estructura cúbica, se procedió a determinar los modos resonantes plasmónicos. En este caso, tal como lo fue para la esfera de Ag (sección 7.1.1) en la figura 6, tras la interacción del pulso con la nanoestructura cúbica de Ag, a fin de evaluar su respuesta ante una radiación monocromática, se efectuó una transformada de Fourier de los valores obtenidos de los campos eléctrico y magnético resultantes. Con estos datos, se calculó el valor promedio del vector de Poynting en la dirección  $z$  ( $\langle S_z \rangle$ ), con respecto a la energía de la radiación electromagnética (asociada directamente con la frecuencia de oscilación de la onda incidente). La relación entre ambos valores, para cada una de las orientaciones analizadas del cubo y para los cinco tamaños distintos de este (10 nm, 20 nm, 30 nm, 35 nm y 40 nm), se presentan en los espectros mostrados a lo largo de esta sección.

A continuación, en la figura 11, se presentan los espectros obtenidos para los cinco tamaños del cubo con orientación “Normal” (figura 5 a), así como los espectros normalizados con respecto al área de sección transversal y del volumen total de la partícula, con el propósito de poder comparar las intensidades entre los distintos tamaños de partícula. De igual forma, se muestra también una relación entre únicamente las energías a las que se presenta el valor máximo de  $\langle S_z \rangle$  y los tamaños de las partículas sobre las que incide la radiación electromagnética, a fin de evaluar el efecto de la variación del tamaño de la nanopartícula sobre la resonancia del plasmón de superficie localizado, asociado al valor máximo de  $\langle S_z \rangle$ .

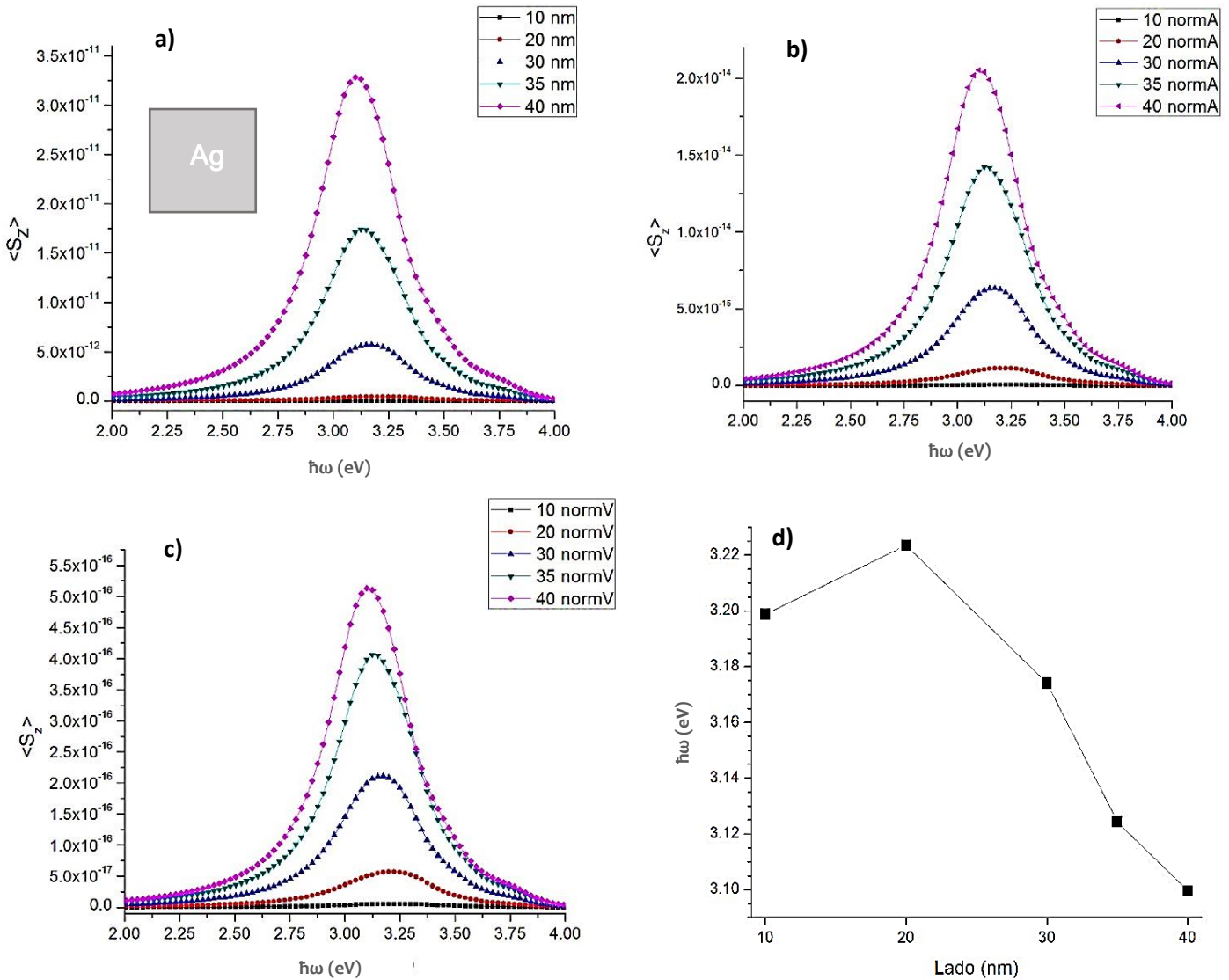


Figura 11. Espectros de nanocubos "Normal" a) sin normalizar, b) normalizados con respecto al área de la sección transversal, c) normalizados con respecto al volumen de la nanopartícula. d) Frecuencias máximas en función del tamaño de la nanopartícula.

Como se puede observar en las figuras 11 a), b) y c), se obtienen curvas bien definidas para cada uno de los espectros, aunque en la parte derecha de cada curva (zona de mayores energías), se presentan un pequeño pico no muy bien definido, que podría asociarse a un modo de resonancia de orden mayor al dipolar. Este caso será analizado con mayor detenimiento en la sección 7.2.3.

En cuanto a los espectros de la figura 11, la intensidad del  $\langle S_z \rangle$  incrementa conforme mayor es el tamaño de la nanopartícula, independientemente de la normalización realizada. Lo anterior es debido a que conforme aumenta el tamaño de la nanopartícula cúbica, mayor es el flujo de energía por unidad de tiempo que atraviesa la superficie normal a la dirección de propagación de la onda electromagnética. De igual forma, tanto la disminución del valor máximo del espectro (referente a la energía de la resonancia dipolar del plasmón), como el aparente ensanchamiento que sufren las curvas conforme disminuye el tamaño del cubo, puede ser debido a efectos de amortiguamiento dados por fenómenos de dispersión en la superficie del cubo, así como por la probable distribución no homogénea de electrones al interactuar con la radiación electromagnética. (Noguez, 2007)(Sosa et al., 2003)

Por otro lado, en la figura 11 d) es posible observar que la tendencia, en general, es un corrimiento hacia el rojo de la frecuencia de resonancia del PSL conforme incrementa el tamaño de la nanopartícula. Dicho comportamiento es el esperado debido a la relajación de la fuerza de restitución. Sin embargo, para el cubo de 10 nm, el valor de la energía es menor que el de la estructura de 20 nm, lo cual no corresponde al comportamiento antes descrito, lo cual puede deberse a efectos del grado de discretización empleado.

En la figura 12, se presentan los espectros obtenidos para el cubo con orientación "Rotado" (figura 5 b), en donde se identifica el comportamiento de  $\langle S_z \rangle$  en función de la energía de la onda incidente y del tamaño de la nanopartícula sobre la que incide. Adicionalmente, se muestra una gráfica en donde se relaciona la energía a la que se presenta el valor máximo de  $\langle S_z \rangle$  para cada uno de los tamaños de partícula, a fin de evaluar con mayor detalle el efecto de la variación del tamaño de la nanopartícula sobre la resonancia del plasmón de superficie localizado.

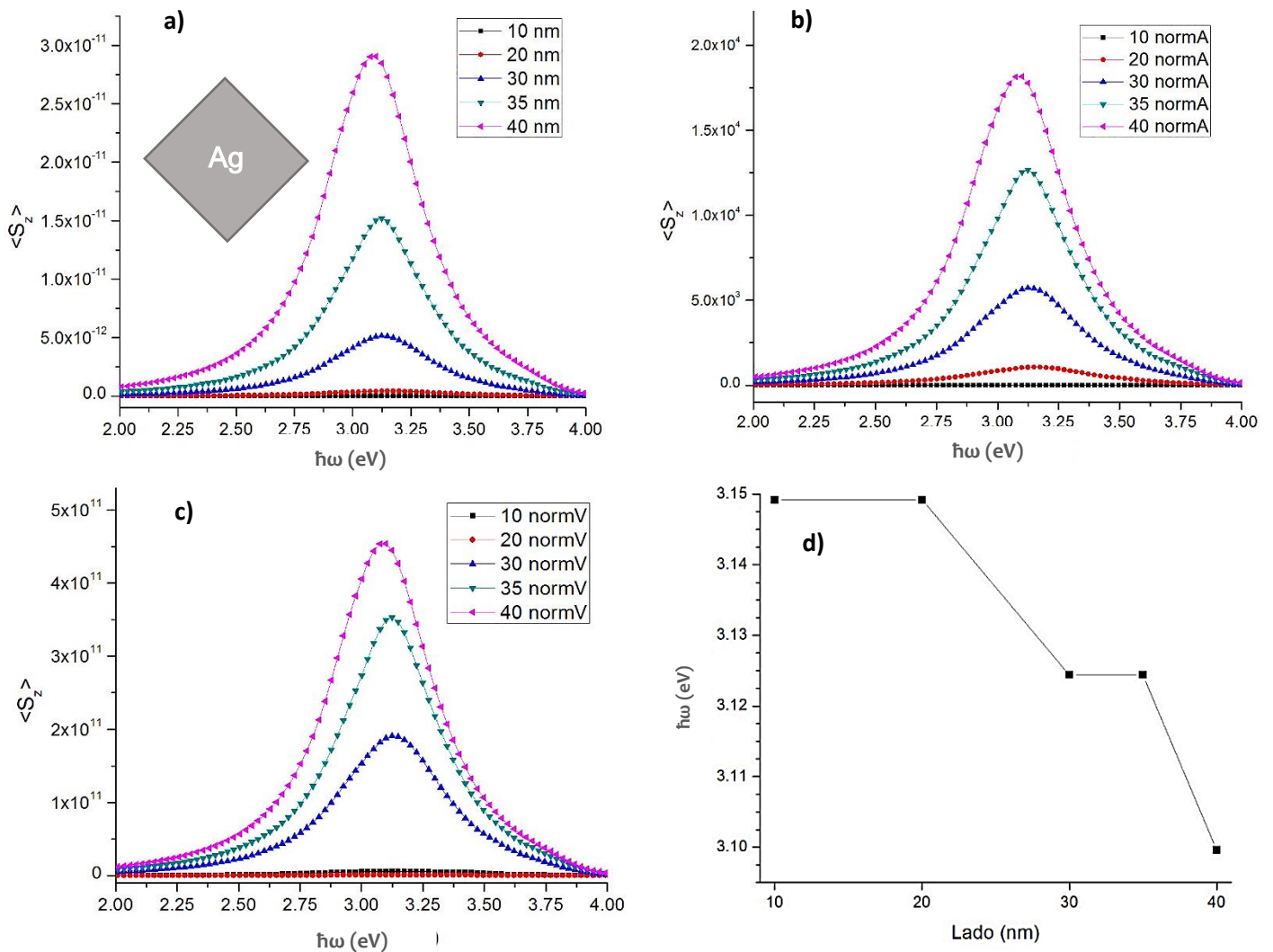


Figura 12. Espectros de nanocubos “Rotado” a) sin normalizar, b) normalizados con respecto al área de la sección transversal, c) normalizados con respecto al volumen de la nanopartícula. d) Frecuencias máximas en función del tamaño de la nanopartícula.

Como se puede observar, el comportamiento de los espectros y valores máximos en la figura 12 sigue, en general, la misma tendencia a la descrita para el cubo con orientación “Normal”. Tal como se observa en la figura 12, la intensidad del  $\langle S_z \rangle$  incrementa conforme mayor es el tamaño de la nanopartícula, independientemente de la normalización realizada. De hecho, las normalizaciones efectuadas no parecen haber hecho cambios importantes en la relación entre las curvas para los distintos tamaños de partícula, con excepción del aumento generalizado en los valores de  $\langle S_z \rangle$  para cada

energía. El comportamiento antes descrito, es debido a que conforme aumenta el tamaño de la nanopartícula cúbica, mayor es el flujo de energía por unidad de tiempo que atraviesa la superficie normal a la dirección de propagación de la onda electromagnética.

Por otro lado, al igual que el cubo con orientación “Normal”, existe una disminución del valor máximo del espectro (referente a la energía de la resonancia dipolar del plasmón) y un ensanchamiento de las curvas a medida que disminuye el tamaño del cubo que interactúa con la radiación electromagnética. Esto puede deberse a efectos de amortiguamiento dados por fenómenos de dispersión en la superficie del cubo, así como por la probable distribución no homogénea de electrones al interactuar con el pulso incidente. (Noguez, 2007; Sosa et al., 2003)

En la figura 12 d) es posible observar que la tendencia, en general, es un corrimiento hacia el rojo de la frecuencia de resonancia del PSL conforme incrementa el tamaño de la nanopartícula. Dicho comportamiento es el esperado debido a la relajación de la fuerza de restitución. Adicionalmente, en los espectros de la figura 12, se identificó un pequeño pico, no muy bien definido, a energías mayores a las de la resonancia dipolar. Este pico es aún más difícil de identificar, en comparación con el de la figura 11, pero su análisis se deja para la sección 7.2.3.

A continuación, en la figura 13 se presentan los espectros obtenidos para el cubo con orientación “Arista-x” (figura 5 c). Al igual que en los casos de los cubos con orientación “Normal” y “Rotado”, en los espectros de la figura 13, se observa el comportamiento de  $\langle S_z \rangle$  en función de la energía de la onda incidente y del tamaño de la nanopartícula sobre la que incide. Además, se muestra una gráfica en donde se relaciona únicamente la energía a la que se presenta el valor máximo de  $\langle S_z \rangle$  para cada uno de los tamaños de partícula, a fin de evaluar con mayor detalle el efecto de la variación del tamaño de la nanopartícula sobre la resonancia del plasmón de superficie localizado, asociado al valor máximo de  $\langle S_z \rangle$ .

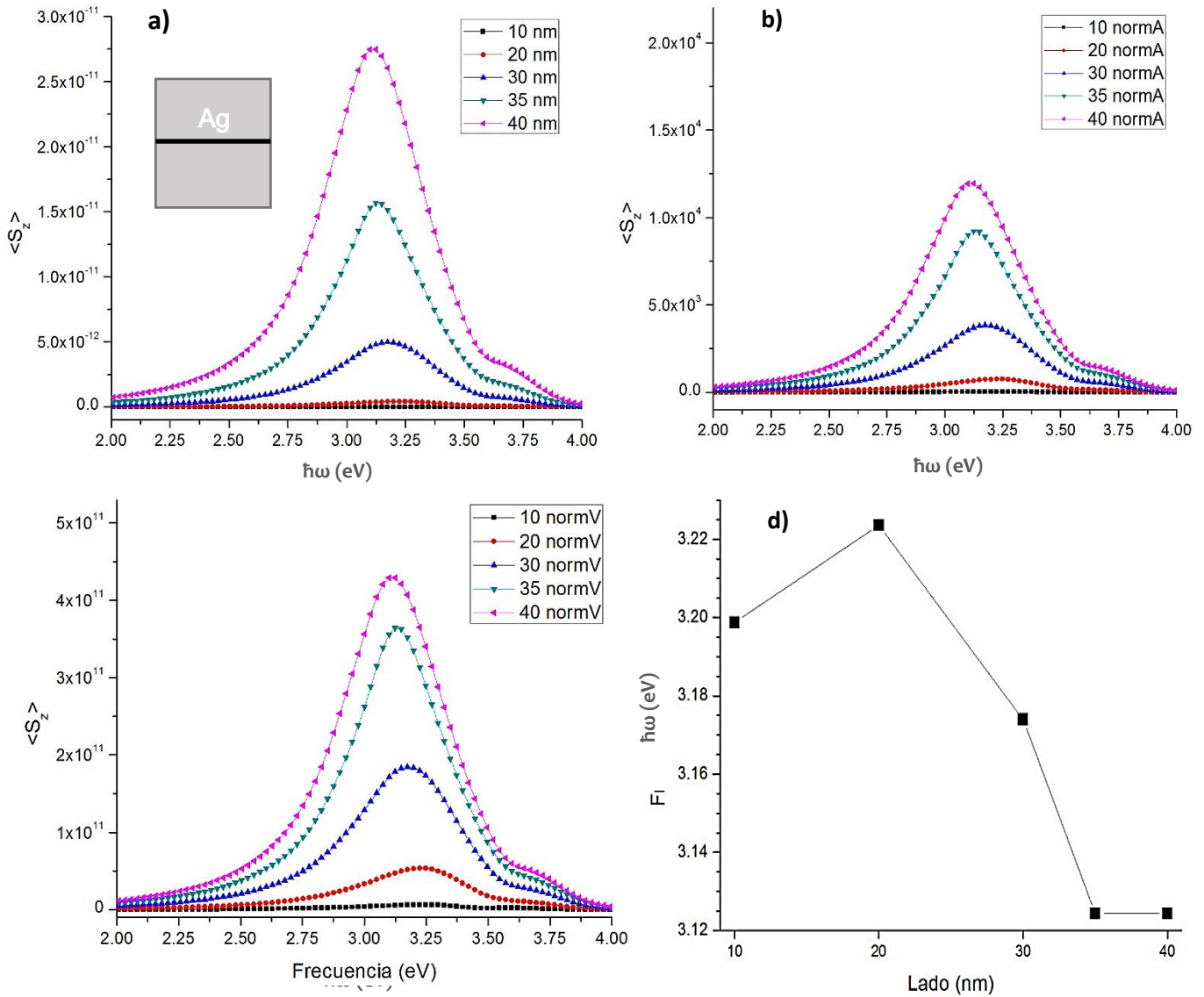


Figura 13. Espectros de nanocubos "Arista-x" a) sin normalizar, b) normalizados con respecto al área de la sección transversal, c) normalizados con respecto al volumen de la nanopartícula. d) Frecuencias máximas en función del tamaño de la nanopartícula.

Tal como se observa en la figura 13, el comportamiento del valor promedio del vector de Poynting con respecto a la energía de la radiación electromagnética, decrece conforme disminuye el tamaño de la nanopartícula independientemente de la normalización empleada, al igual que en los cubos con orientación "Normal" y "Rotado", debido a posibles efectos dados por esparcimiento de la radiación incidente o a una distribución no homogénea de los electrones que interactúan con dicha radiación, los

cuales se concentran de forma preferencial, tal como se analizó en la sección 7.2.1, en las aristas y vértices de la estructura.

Asimismo, los espectros de la figura 13, presentan un corrimiento hacia menores energías conforme aumenta el tamaño de la nanopartícula, lo cual se muestra con mayor detalle en la figura 13 d). Este comportamiento es consecuencia de la disminución de la fuerza de restitución conforme mayor es la separación entre las cargas en la nanopartícula, es decir, mientras mayor sea el tamaño de la arista del cubo.

Es importante destacar que los espectros de la figura 13, presentan picos secundarios muchos más marcados que los de las figuras 11 y 12. Sin embargo, su análisis, se retomará en la sección 7.2.3. Cabe resaltar que la orientación “Arista-x” fue en la que el cubo presentó menores valores de  $\langle S_z \rangle$  en comparación a los obtenidos para las otras dos orientaciones del cubo, en donde la de mayor  $\langle S_z \rangle$  fue del cubo con orientación “Normal”.

Recapitulando sobre los resultados obtenidos en la sección 7.2.1, la orientación a la que se obtuvo una aparente mayor intensificación del campo fue la “Rotado”, mientras que en las otras orientaciones (“Normal” y “Arista-x”), se observa un comportamiento similar entre ellas, pero menor a la de “Rotado”.

En el caso de los resultados obtenidos a partir de los espectros, se observa que la orientación con mayores valores de  $\langle S_z \rangle$  (que se asocia con el flujo de energía), es “Normal”, seguida de “Rotado” y de “Arista-x”, tal como se muestra en la tabla 2. Estos valores no coinciden del todo porque es importante recordar que en la sección 7.2.1, se realizó un análisis para una onda no monocromática, por lo que las contribuciones al campo eléctrico pueden estar dadas por efectos presentes a mayores o menores energías de las que se registran en los espectros de esta sección (sección 7.2.2).

Tabla 2. Comparación entre máximos para la energía de resonancia del PSL es función del tamaño y orientación de la estructura.

**Energía de la resonancia del PSL según orientación  
(eV)**

Lado (nm)	Normal	Arista-x	Rotado
10	3.20	3.20	3.15
20	3.22	3.22	3.15
30	3.17	3.17	3.12
35	3.12	3.12	3.12
40	3.10	3.12	3.10

A continuación, en la figura 14, se presentan gráficamente los valores de la energía a los cuales se registraron los máximos de  $\langle S_z \rangle$  (asociado a la resonancia dipolar del plasmón de superficie localizado) para cada una de las estructuras estudiadas. A partir de esta representación, se puede visualizar de forma más práctica la relación entre dichos valores en función del tamaño y orientación de las nanopartículas.

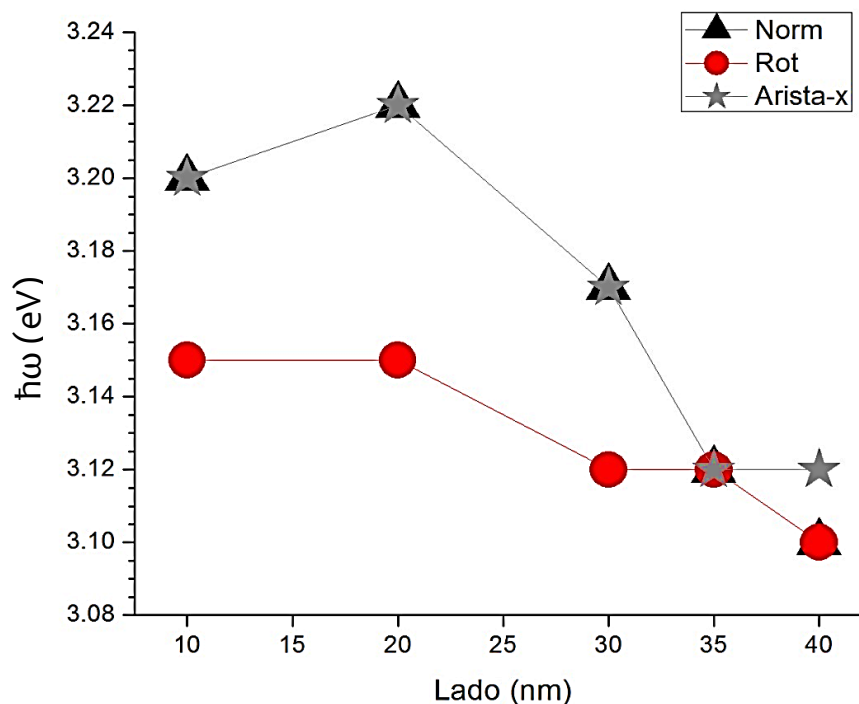


Figura 14. Comparación entre energías de resonancia del PSL para las nanopartículas cúbicas en tres orientaciones distintas y cinco tamaños diferentes.



Como se puede observar en la figura 14, las partículas con orientación “Normal” y “Arista-x”, presentan las mismas energías para los tamaños 10, 20, 30 y 35 nm. Por otro lado, los nanocubos con orientación “Rotado”, de los primeros tres tamaños, presentan menores energías en comparación a las otras dos orientaciones. Existe un punto de convergencia cuando las estructuras son de 30 nm de lado, para las tres orientaciones. Finalmente, en el nanocubo de 40 nm, la energía de la resonancia del PSL para la orientación “normal”, se separa de la “Arista-x” y coincide, a menos energía que la “Normal”, con la orientación “Rotado”.

Asimismo, tal como se observa en la figura 14, el valor de la energía de la resonancia del PSL para estructuras de 10 nm con orientaciones “Normal” y “Arista-x”, es menor que aquél para las estructuras de 20 nm. De acuerdo al análisis previamente realizado, este es un comportamiento no esperado, ya que al ser más grande la estructura, la energía a la cual se presenta la resonancia dipolar debería ser menor que la de estructuras de menor tamaño, debido esencialmente a una disminución en la fuerza de restitución. Sin embargo, al estudiar detalladamente los valores arrojados tras el cálculo, fue posible observar que los máximos para las estructuras de 10 y 20 nm en realidad se encuentran uno junto al otro y, dado que se obtienen valores discretos, son solo aproximaciones. Este es también el caso para todas aquellas estructuras que presentan las mismas energías y cuya diferencia de tamaños es mínima. Por otro lado, en el caso de las estructuras de 10 nm y 20 nm con orientaciones “Normal” y “Arista-x”, al ser tan evidente este comportamiento anómalo, podría ser indicativo de una limitación en la descripción del sistema por efecto de la discretización.

En general, tal como se observa en la figura 14, se obtuvo que la energía de la resonancia del PSL para la estructura “Rotado” fue menor a la de las otras dos orientaciones. Lo anterior se asocia a la mayor longitud que presenta el cubo en la dirección  $x$  ( $\sqrt{2}L$ , donde  $L$  es la longitud de la arista del cubo), que es la misma en la que está polarizado el campo eléctrico, en comparación a la que presentan las otras dos orientaciones para esa misma dirección. Debido a esta mayor distancia, la fuerza de restitución debida a los iones positivos en la estructura, es menor y, por ende, la frecuencia a la que oscila el plasmón, también decrece.

### 6.3.3 Análisis de picos secundarios

Es importante notar que en las gráficas de los espectros de las tres orientaciones (figuras 11, 12 y 13), se presentan pequeños hombros en el pico de la resonancia dipolar del plasmón, los cuales podrían hacer referencias a resonancias cuadrupolares o de orden mayor. En la tabla 2, después de efectuar un análisis más detallado sobre cada espectro, se presentan los valores registrados para dichos picos secundarios.

Tabla 3. Valor de energía al que se presentan los máximos de picos secundarios.

Energía según orientación (eV)			
Lado (nm)	Normal	Arista-x	Rotado
10	3.62	3.57	3.40
20	3.72	3.60	-
30	3.65	3.62	-
35	3.67	3.62	-
40	3.60	3.62	-

Si bien los valores máximos de dichas aparentes resonancias, se encuentran a menores energías, no fue posible identificarlos claramente en todas las estructuras. Además, la diferencia existente entre las intensidades del pico asociado a la resonancia dipolar y del pico secundario, incrementó notablemente. Por ejemplo, en el caso del cubo “Normal”, la diferencia entre el pico principal y el secundario para la estructura de 10 nm, fue de  $3.81 \times 10^{-15}$ , mientras que para la estructura de 40 nm, fue de  $2.86 \times 10^{-11}$ . Este comportamiento no coincide con el esperado ni con el reportado en otros trabajos (Noguez, 2005, 2007; Sosa et al., 2003). En general, conforme más grande es el tamaño de una partícula, las resonancias multipolares, deben adquirir mayor relevancia con respecto a la resonancia dipolar, ya que la distribución de la nube electrónica al interactuar con el campo eléctrico de la radiación incidente, será menos homogénea.

Por los motivos enunciados anteriormente, se puede inferir que los hombros encontrados en los espectros, se deben a ciertas limitaciones en el programa, debidas

probablemente al espaciado de la malla empleada para hacer los cálculos, lo cual afecta en mayor medida a las estructuras de menor tamaño.

#### **6.4 Comparación cualitativa entre esfera y cubo**

Tal como se mencionó en secciones previas, uno de los sistemas entorno a los cuales se ha realizado una gran cantidad de investigación son las nanopartículas con simetría esférica. Existe abundante literatura referente a su respuesta a la interacción con campos electromagnéticos. Para efectos del presente trabajo, es de especial interés la resonancia del plasmón de superficie localizado que denotan estas partículas.

Experimentalmente, hasta hace algunos años, los métodos de síntesis no se habían desarrollado al grado de poder obtener nanopartículas con una amplia gama de geometrías, por lo que el sistema más común eran los de simetría esférica. Por otro lado, en trabajos de teoría, las soluciones analíticas viables para el problema de la interacción de la luz con nanopartículas metálicas, solo se presentaban para sistemas esféricos o elipsoidales. Cabe resaltar que, aunque existían métodos numéricos para resolver el problema en sistemas de geometrías distintas, no se contaba con la capacidad de cómputo suficiente para llevarlos a cabo. Por estas razones, la interacción de la luz con nanopartículas esféricas ha sido ampliamente estudiado y este tipo de partículas ya han sido empleadas repetidamente en trabajos experimentales, pues se conoce la respuesta que tendrán al ser excitadas con luz.

En la actualidad, tanto los sistemas de síntesis como la capacidad de cómputo han evolucionado de tal forma que es factible estudiar la respuesta óptica de nanopartículas con geometrías muy complejas. Con estos análisis, se busca identificar el tipo de respuesta óptica de la partícula en función de su geometría, a fin de poder comprender el mecanismo mediante el cual dicha respuesta pueda ser modificada a voluntad, con base en los requerimientos de las aplicaciones a las que sean destinadas.

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo para nanopartículas cúbicas de plata, podemos establecer una comparación con los resultados registrados para la

esfera (sistema empleado para la calibración del programa empleado en el presente trabajo), de tal forma que identifiquemos la modificación en el comportamiento de la energía del plasmón de superficie localizado al cambiar la simetría del sistema analizado. A continuación, en la figura 15, se comparan los valores, registrados en la tabla 1 (esferas) y en la figura 14 (cubos), para las energía del plasmón de superficie localizado en función del tamaño (para las partículas esféricas, el eje x representa la magnitud del diámetro, mientras que para los cubos, hace referencia a la longitud de su arista), geometría y orientación con respecto al pulso incidente de radiación electromagnética, de las partículas.

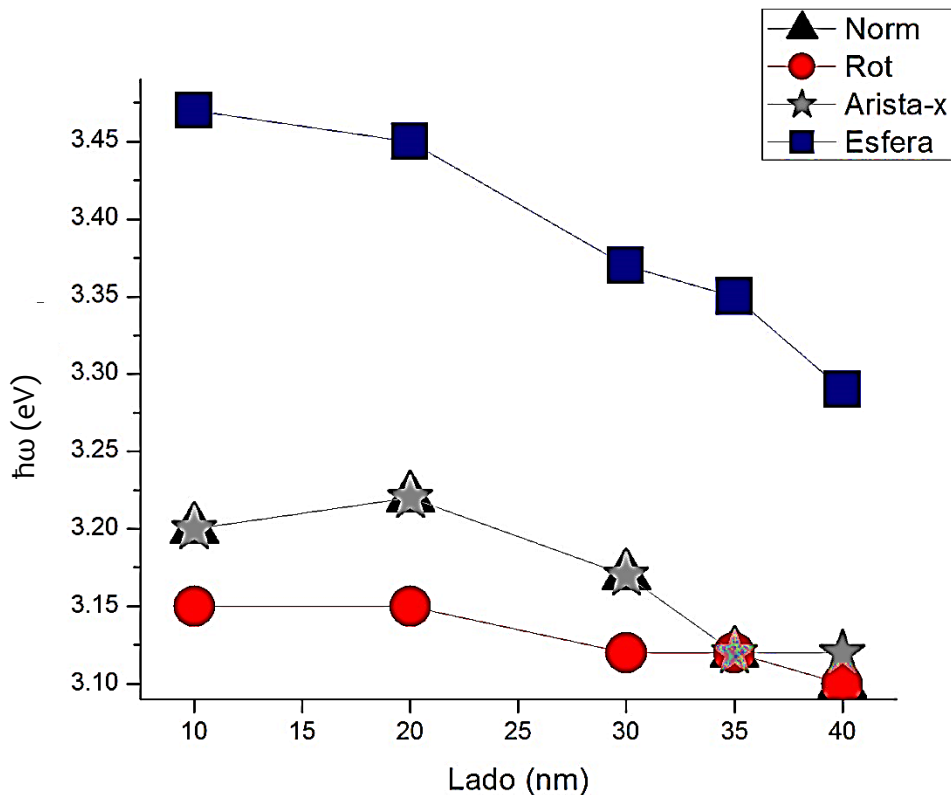


Figura 15. Comparación entre energías de resonancia del PSL para las nanopartículas cúbicas y nanopartículas esféricas.

Como se puede observar en la figura 15, todos los valores para la energía del plasmón de superficie localizado, independientemente de la orientación con respecto al pulso incidente de radiación electromagnética, son menores para las nanopartículas

cúbicas de Ag, en comparación a los de partículas esféricas del mismo material y con tamaños de diámetro iguales a los de las aristas de los cubos.

En general, se observa que para excitar un plasmón de superficie localizado de una nanopartícula cúbica, se requerirán pulsos de radiación electromagnética con energías menores a las necesarias para nanopartículas esféricas, lo cual puede deberse principalmente a que, en el caso de las nanopartículas cúbicas, el campo eléctrico se distribuye de forma no homogénea en la partícula. Como se pudo notar en la sección 7.2.1, la carga en las estructuras cúbica, se concentra principalmente en las zonas de menor volumen, es decir, en vértices y aristas, lo que provoca que, en comparación a los sistemas con simetría esférica del mismo tamaño, la fuerza de restitución sea menor.

## **7 Conclusiones**

A partir de los datos obtenidos como resultado de la interacción de un pulso de radiación electromagnética con nanopartículas cúbicas de Ag con cinco tamaños diferentes (10 nm, 20 nm, 30 nm, 35 nm y 40 nm), mediante una aproximación numérica por el método FDTD, se observó que el campo eléctrico, al incidir sobre partículas, se distribuye de forma no homogénea en toda la estructura y se amplifica primordialmente en la superficie y en las zonas de menor volumen del cubo, es decir, en sus vértices y aristas. Dentro del cubo, el campo eléctrico no fue constante para los planos analizados, lo cual pudo deberse a efectos de interferencia entre las zonas de mayor concentración de carga.

En los espectros obtenidos, en los que se compara el valor promedio de la componente z del vector de Poynting como función de la frecuencia de la radiación incidente, para las tres orientaciones establecidas del cubo, se observó un corrimiento hacia menores energías del modo plasmónico dipolar conforme aumentó el tamaño de la nanopartícula. Este comportamiento es derivado de la disminución en la fuerza de restitución conforme mayor es la separación entre las cargas en el nanocubo, es decir, mientras mayor sea el tamaño de sus aristas.

Por otro lado, se identificó un ensanchamiento de las curvas de los espectros, en las tres orientaciones analizadas, a medida que disminuyó el tamaño del cubo. Esto puede deberse a efectos de amortiguamiento dados por fenómenos de dispersión en la superficie del cubo, así como por la probable distribución no homogénea de electrones al interactuar con el pulso incidente.

Se registró que la energía de la resonancia del PSL para la estructura “Rotado” fue menor a la de las otras dos orientaciones. Lo anterior se asocia a la mayor longitud que presenta el cubo en la dirección  $x$  ( $\sqrt{2}L$ , donde  $L$  es la longitud de la arista del cubo), que es la misma en la que está polarizado el campo eléctrico, en comparación a la que presentan las otras dos orientaciones para esa misma dirección. Debido a esta mayor distancia, la fuerza de restitución debida a los iones positivos en la estructura, es menor y, por ende, la frecuencia a la que oscila el plasmón, también decrece.

En general, tras analizar las distribuciones del campo eléctrico sobre las nanopartículas cúbicas, se observó una aparente mayor intensificación del campo para las estructuras con orientación “Rotado”, mientras que en las otras orientaciones (“Normal” y “Arista-x”), se observa un comportamiento similar entre ellas, pero menor a la de “Rotado”. Por otro lado, en los espectros obtenidos, se observó que los cubos con mayores valores de  $\langle S_z \rangle$  (que se asocia con el flujo de energía), fueron los que se orientaron de forma “Normal”, seguida de los “Rotado” y de los “Arista-x”. Como se puede notar, resultados obtenidos a partir del análisis de la distribución del campo eléctrico y los de los espectros, no coinciden del todo ya que es importante recordar que, en el primer caso, el análisis se efectuó para un pulso no monocromático, por lo que las contribuciones al campo eléctrico pueden deberse a efectos dados a mayores o menores energías de las que se registran en los espectros para los modos de resonancia plasmónicos.

Asimismo, después de analizar el comportamiento de los pequeños hombros encontrados en los diferentes espectros, se concluyó que estos no se deben a resonancias multipolares, sino a ciertas limitaciones en el programa, debidas probablemente al espaciado de la malla empleada para hacer los cálculos, lo cual afecta en mayor medida a las estructuras de menor tamaño.

Finalmente, tras comparar los espectros de los cubos con los obtenidos al calibrar el programa de cálculo, para nanopartículas esféricas de Ag, fue posible observar que los valores de energía del plasmón de superficie localizado, independientemente de la orientación con respecto al pulso incidente de radiación electromagnética, son menores para las nanopartículas cúbicas de Ag que los de las nanopartículas esféricas del mismo material (plata) y con mismo tamaño de diámetro al de las aristas de los cubos.

## **8 Trabajo a futuro**

A fin de poder describir de una manera más completa y profunda la respuesta plasmónica de las nanopartículas cúbicas, un paso importante a efectuar, sería el de analizar la interacción de la radiación electromagnética con nanocubos en muchas más orientaciones distintas, así como en tamaños mayores. Por otro lado, dado que usualmente en la práctica no se tienen partículas aisladas, el presente trabajo se enriquecería al añadir el estudio de la respuesta plasmónica entre dímeros de nanopartículas cúbicas, así como los efectos de la adición de un sustrato sobre el cual se depositen una o más nanopartículas.

## 9 Bibliografía

- Anikeena, P. O., Halpert, J. E., Bawendi, M. G., & Bulovic, V. (2009). Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum. *Nano Lett.*, 9, 2532–2536. <https://doi.org/10.1021/nl9002969>
- Ashcroft, N., & Mermin, N. (1976). *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers.
- Barnes, W. L. (2016). Particle plasmons: Why shape matters, (3), 1–10. <https://doi.org/10.1119/1.4948402>
- Barreda, Á. (2013). *Electromagnetic behavior of nanoparticle dimers*. Universidad de Cantabria.
- Beyond the diffraction limit. (2009). *Nature Photonics*, 3(7), 361. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.100>
- Bohren, C. F., & Huffman, D. R. (1983). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*.
- Cela, C. J., Nagel, J., & Byregowda, N. (2014). *The Finite-Difference Time-Domain Method (FDTD)*. Utah. Recuperado a partir de <http://www.ece.utah.edu/~ece6340/>
- Edwards, P. R., Sleith, D., Wark, A. W., & Martin, R. W. (2011). Mapping localized surface plasmons within silver nanocubes using cathodoluminescence hyperspectral imaging. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(29), 14031–14035. <https://doi.org/10.1021/jp202083p>
- Encina, E. R., & Coronado, E. A. (2010). Plasmon coupling in silver nanosphere pairs. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(9), 3918–3923. <https://doi.org/10.1021/jp912096v>
- Fuchs, R. (1975). Theory of the optical properties of ionic crystal cubes. *Physical Review B*, 11(4), 1732–1740. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.1732>
- Gallagher, L. (2015, marzo). Research into plasmonics receives £4.8 million boost. Recuperado a partir de <https://www.imperial.ac.uk/news/164576/research-into-plasmonics-receives-48-million/>
- Gray, S. K., & Kupka, T. (2003). Propagation of light in metallic nanowire arrays: Finite-difference time-domain studies of silver cylinders. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 68(4), 454151–454151. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.045415>
- Hao, Y., & Mittra, R. (2009). *FDTD Modeling of Metamaterials: Theory and Applications*. Artech House.
- Hartland, G. V. (2011). Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)*, 111(6), 3858–3887. <https://doi.org/10.1021/cr1002547>
- Horvath, H. (2009). Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(11), 787–799. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.02.022>
- Johnson, P. B., & Christy, R. W. (1972). Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, 6(12), 4370–4379.
- Kawata, S., Inoué, Y., & Verma, P. (2009). Plasmonics for near-field nano-imaging and superlensing. *Nature Photonics*, 3(7), 388–394. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.111>
- Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 668–677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>
- Laakso, I. (2015). *Introduction to the FDTD Method*. Universidad Aalto. Department of Electrical Engineering and Automation. [https://doi.org/10.1049/SBPC502E\\_ch1](https://doi.org/10.1049/SBPC502E_ch1)
- Li, M., Cushing, S. K., & Wu, N. (2015). Plasmon-enhanced optical sensors: a review. *The Analyst*, 140(2), 386–406. <https://doi.org/10.1039/C4AN01079E>



- Maier, S. a. (2004). *Fundamentals and Applications Plasmonics : Fundamentals and Applications. Physics* (Vol. 677). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.06.020>
- Mazzucco, S., Geuquet, N., Ye, J., Stéphan, O., Van Roy, W., Van Dorpe, P., ... Kociak, M. (2012). Ultralocal modification of surface plasmons properties in silver nanocubes. *Nano Letters*, 12(3), 1288–1294. <https://doi.org/10.1021/nl2037672>
- McMahon, J. M., Wang, Y., Sherry, L. J., Van Duyne, R. P., Marks, L. D., Gray, S. K., & Schatz, G. C. (2009). Correlating the Structure, Optical Spectra, and Electrodynamics of Single Silver Nanocubes. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(7), 2731–2735. <https://doi.org/10.1021/jp8098736>
- Noguez, C. (2005). Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles. *Optical Materials*, 27(7), 1204–1211. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.012>
- Noguez, C. (2007). Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment. *Journal of Physical Chemistry C*. <https://doi.org/10.1021/jp066539m>
- Novotny, L., & Hecht, B. (2006). *Principles of nano-optics. Principles of Nano-Optics* (Vol. 9781107005). Cambridge, UK. Recuperado a partir de [www.cambridge.org/9780521832243](http://www.cambridge.org/9780521832243)
- Ringe, E., & Zhang, J. (2010). Effect of Size, Shape, Composition, and Support Film on Localized Surface Plasmon Resonance Frequency: A Single Particle Approach Applied to Silver Bipyramids. *Materials Research SO*, 1208. Recuperado a partir de <http://journals.cambridge.org/production/action/cjoGetFulltext?fulltextid=7970878>
- Rumpf, R. (2017). *Maxwell's Equations on a Yee Grid*. Computational Electromagnetics (CEM). Recuperado a partir de [http://emlab.utep.edu/ee5390cem/Lecture 11 -- Maxwell's Equations on a Yee Grid.pdf](http://emlab.utep.edu/ee5390cem/Lecture%2011%20--%20Maxwell's%20Equations%20on%20a%20Yee%20Grid.pdf)
- Ruppin, R. (1996). Plasmon frequencies of cube shaped metal clusters. *Zeitschrift fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters*. <https://doi.org/10.1007/BF01437423>
- Sacks, Z., Kingsland, D., Lee, R., & Lee, J.-F. (1995). A perfectly matched anisotropic absorber for use as an absorbing boundary condition. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 43(12), 1460–1463. Recuperado a partir de <http://ieeexplore.ieee.org/iel4/8/10144/00477075.pdf?arnumber=477075>
- Schneider, J. B. (2017). *Understanding the Finite-Difference Time-Domain Method*. School of electrical engineering and computer science Washington State University.
- Sherry, L. J., Chang, S.-H. H., Schatz, G. C., Van Duyne, R. P., Wiley, B. J., & Xia, Y. (2005). Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Nanocubes. *Nano Letters*, 5(10), 2034–2038. <https://doi.org/10.1021/nl0515753>
- Sosa, I., Noguez, C., & Barrera, R. G. (2003). Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes, 6269–6275. <https://doi.org/10.1021/jp0274076>
- Subcommittee on Nanoscale Science, Engineering, and T., Committee on Technology, & National Science and Technology Council. (2018). *THE NATIONAL NANOTECHNOLOGY INITIATIVE Supplement to the President's 2019 Budget*. *Supplement to the President's 2019 Budget*. Recuperado a partir de <http://www.thenational.ae/business/industry-insights/economics/destination-dubai-conference-to-lay-expo-2020-investment-groundwork>
- Sudip, S. (2018). *Surface Plasmon Resonance Market: North America to Remain Dominant Regional Market Throughout the Forecast Period: Global Industry Analysis (2012 - 2016) & Opportunity Assessment (2017 - 2027)*. *Future Market Insights*. Recuperado a partir de <https://www.futuremarketinsights.com/reports/surface-plasmon-resonance-spr-systems-market>
- Sukharev, M. (2016). Finite-Difference Time-Domain Technique. En *Encyclopedia of Nanotechnology* (pp. 1207–1216). Springer Science. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9780-1>

- Sukharev, M., & Seideman, T. (2007). Light trapping and guidance in plasmonic nanocrystals. *Journal of Chemical Physics*. <https://doi.org/10.1063/1.2739537>
- Sullivan, D. (2000). *Electromagnetic simulation using the FDTD method*. (R. Pollard & R. Booton, Eds.). Nueva Jersey: IEEE Press.
- Sung, J., Sukharev, M., Hicks, E. M., Van Duyne, R. P., Seideman, T., & Spears, K. G. (2008). Nanoparticle spectroscopy: Birefringence in two-dimensional arrays of L-shaped silver nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*. <https://doi.org/10.1021/jp077389y>
- Tao, A., Sinsermsuksakul, P., & Yang, P. (2006). Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures. *Angewandte Chemie - International Edition*, 45(28), 4597–4601. <https://doi.org/10.1002/anie.200601277>
- The FDTD Method: Computation and Analysis*. (2005). Recuperado a partir de [http://www.astrosen.unam.mx/~aceves/verano/libros/fdtd\\_analysis.pdf](http://www.astrosen.unam.mx/~aceves/verano/libros/fdtd_analysis.pdf)
- Veenkamp, R. J., & Ye, W. N. (2014). Plasmonic metal nanocubes for broadband light absorption enhancement in thin-film a-Si solar cells. *Journal of Applied Physics*. <https://doi.org/10.1063/1.4869785>
- Yee, K. (1966). Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell's Equations in Isotropic Media. *IEEE transactions onj antennas and propagation*, 14(3), 302–307. <https://doi.org/10.1109/TAP.1966.1138693>

## Apéndice A

### A.1 Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo (FDTD)

La dinámica de la radiación electromagnética, en el vacío, es correctamente descrita por las ecuaciones de Maxwell dependientes del tiempo (ecuaciones A.1 y A.2).

$$\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \times \vec{E} \quad [\text{A.1}]$$

$$\varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \vec{\nabla} \times \vec{H} \quad [\text{A.2}]$$

Trabajar con el sistema completo de las ecuaciones en 3D, empleadas en el método FDTD, puede ser muy engorroso, así que, para representar el mecanismo de la evolución del algoritmo propuesto por Yee, se trabajará primero en una sola dimensión, aprovechando la similitud en el tratamiento de datos al pasar a dimensiones mayores. Consideraremos que el campo eléctrico viaja en la dirección  $z$ , y oscila únicamente en el plano  $xz$ . De esta forma, podemos determinar que  $E_y$ ,  $E_z$ ,  $H_x$  y  $H_z$ , son cero. Así, las ecuaciones A.1 y A.2, se transforman en las ecuaciones A.3 y A.4. (Sullivan, 2000)

$$\mu_0 \frac{\partial H_y}{\partial t} = -\frac{\partial E_x}{\partial z} \quad [\text{A.3}]$$

$$\varepsilon_0 \frac{\partial E_x}{\partial t} = -\frac{\partial H_y}{\partial z} \quad [\text{A.4}]$$

Estas ecuaciones denotan una onda plana que viaja en la dirección  $z$ , cuyo campo eléctrico está orientado en la dirección  $x$  y con campo magnético orientado en la dirección  $y$ , tal como se muestra en la figura a1.

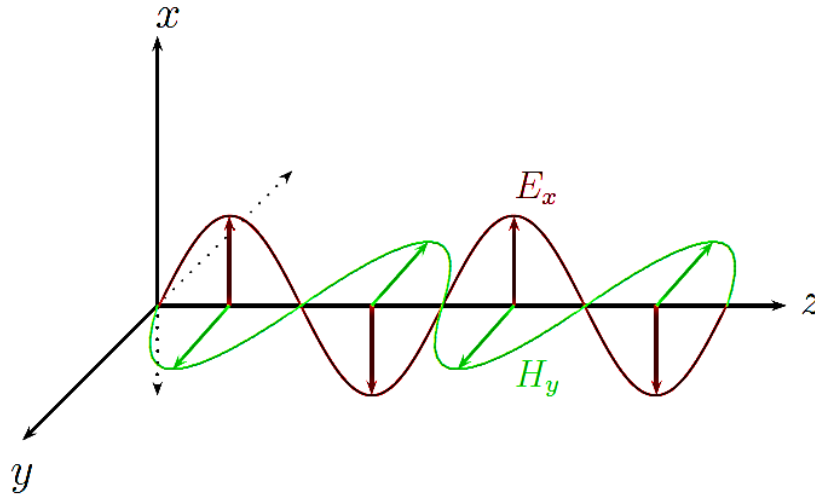


Figura a1. Onda plana propagándose en z, con campo eléctrico polarizado en x y campo magnético polarizado en y. (The FDTD Method: Computation and Analysis, 2005)

Una vez definido el sistema de ecuaciones, se procede a realizar las aproximaciones para obtener ambos campos, para lo cual, se emplea el método de diferencias centrales, tanto en el espacio como en el tiempo. De esta forma, llegamos a las ecuaciones A.5 y A.6, en las que se emplea el método de *salto de rana*, para evolucionar, uno a la vez, los campos eléctrico y magnético.

$$\frac{E_x^{n+\frac{1}{2}}(k) - E_x^{n-\frac{1}{2}}(k)}{\Delta t} = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{H_y^n(k+1/2) - H_y^n(k-1/2)}{\Delta x} \quad [\text{A.5}]$$

$$\frac{H_y^{n+1}(k+1/2) - H_y^n(k+1/2)}{\Delta t} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{E_x^{n+1/2}(k+1) - E_x^{n+1/2}(k)}{\Delta x} \quad [\text{A.6}]$$

en donde  $n$  representa el tiempo  $t = \Delta t \cdot n$ , mientras que  $k$  se refiere a la distancia  $z = \Delta x \cdot k$  (se utiliza, por comodidad,  $\Delta x$  para representar incrementos en la distancia a lo largo de  $z$ ).

Mediante las ecuaciones A.5 y A.6, se asume que los campos E y H están intercalados tanto en el espacio como en el tiempo. En la figura a2, se presenta el esquema bajo el cual se realiza el intercalamiento de los campos.

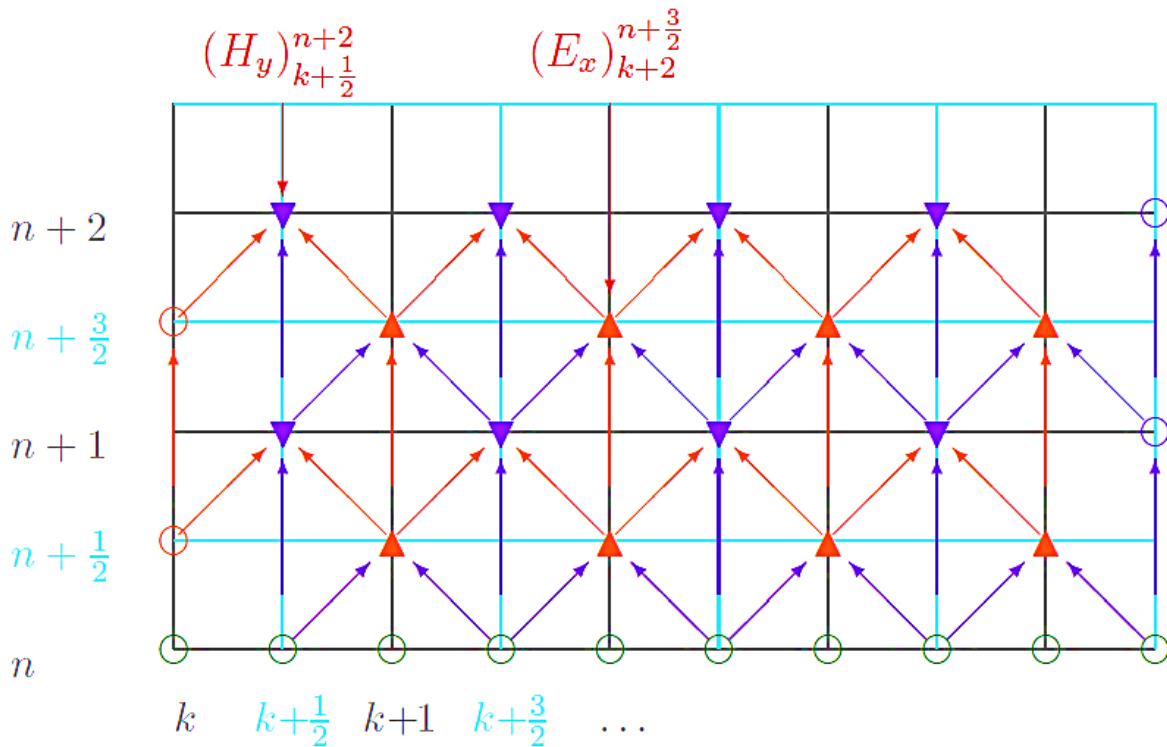


Figura a2. Esquema para la construcción del algoritmo para FDTD. (The FDTD Method: Computation and Analysis, 2005)

En la figura a2, los triángulos naranjas y morados representan los campos eléctrico y magnético, respectivamente. Las filas en la malla, representan un momento en el tiempo, así como las columnas denotan un punto en el espacio a través del tiempo. Es importante notar que cada cuadro de la malla representa medio paso en el tiempo y en el espacio, según la dirección en que se analice la progresión. Como se puede observar, existen tres flechas apuntando a cada uno de los triángulos. Una de las flechas parte del paso previo en el tiempo, mientras que las otras dos flechas provienen de medio paso en el tiempo hacia atrás y de medio paso, en la malla, desde la izquierda y desde la derecha.

Es importante considerar que las ecuaciones A.5 y A.6, son muy similares; sin embargo, difieren en varios órdenes de magnitud debido a  $\epsilon_0$  y a  $\mu_0$ , por lo que se realiza

un cambio de variable ( $\vec{\bar{E}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \vec{E}$ ), para solucionar dicha discrepancia. Ahora, podemos expresar las ecuaciones A.5 y A.6 como se presenta a continuación (ecuaciones A.7 y A.5).

$$\bar{E}_x^{n+\frac{1}{2}}(k) = \bar{E}_x^{n-\frac{1}{2}}(k) - \frac{\Delta t}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \frac{H_y^n(k+1/2) - H_y^n(k-1/2)}{\Delta x} \quad [\text{A.7}]$$

$$H_y^{n+1}(k+1/2) = H_y^n(k+1/2) - \frac{\Delta t}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \frac{\bar{E}_x^{n+1/2}(k+1) - \bar{E}_x^{n+1/2}(k)}{\Delta x} \quad [\text{A.8}]$$

En adelante, por comodidad, se prescindirá de la notación  $\bar{E}$  y se continuará usando solo la  $E$ .

Con el fin de satisfacer la condición de convergencia CFL (Courant-Friedrichs-Lewy), el tiempo que toma a la onda electromagnética para desplazarse de una celda a otra, se tomará como  $\Delta t = \frac{\Delta x}{2c_0}$ . De esta forma, al sustituir dicha condición en las ecuaciones A.7 y A.8, y saber que  $c_0 = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$  obtenemos las ecuaciones A.9 y A.10.

$$E_x^{n+\frac{1}{2}}(k) = E_x^{n-\frac{1}{2}}(k) - \frac{1}{2} H_y^n(k+1/2) - H_y^n(k-1/2) \quad [\text{A.9}]$$

$$H_y^{n+1}(k+1/2) = H_y^n(k+1/2) - \frac{1}{2} \left[ E_x^{n+\frac{1}{2}}(k+1) - E_x^{n+\frac{1}{2}}(k) \right] \quad [\text{A.10}]$$

Es importante considerar que, al desarrollar el algoritmo en lenguaje computacional, la dependencia espacial es explícita, mientras que la dependencia temporal ya está implícita, por lo que se puede prescindir de los superíndices.

Si ahora analizamos la interacción y propagación de una onda electromagnética en un medio cuya constante dieléctrica sea distinta de uno y que presente pérdidas debidas a la conductividad (tal es el caso para la interacción con materiales metálicos, como el que se estudia en el presente trabajo), se debe agregar la permitividad relativa de dicho medio, que multiplicará a la permitividad en el vacío ( $\epsilon_0$ ) en la ecuación A.2, así

como la conductividad del material. Por consiguiente, la ecuación A.2, toma la forma de la ecuación A.11, que se presentan a continuación.

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \vec{\nabla} \times \vec{H} - \vec{J} \quad [\text{A.11}]$$

En donde  $\varepsilon_r$  es la permitividad relativa (función dieléctrica) del material y  $\vec{J}$  es la densidad de corriente, que es igual al producto de la conductividad del material ( $\sigma$ ) y el campo eléctrico ( $\vec{E}$ ). Al considerar dicha igualdad, que nuestro análisis es una dimensión, el cambio de variable propuesto en las ecuaciones A.7 y A.8, la condición CFL, así como la formulación de diferencias finitas centrales, llegamos a la ecuación A.12.

$$E_x^{n+\frac{1}{2}}(k) = E_x^{n-\frac{1}{2}}(k) - \frac{1}{2\varepsilon_r} \left[ H_y^n \left( k + \frac{1}{2} \right) - H_y^n \left( k - \frac{1}{2} \right) \right] - \frac{\sigma \Delta t}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{E_x^{n+\frac{1}{2}}(k) + E_x^{n-\frac{1}{2}}(k)}{2} \quad [\text{A.12}]$$

en donde, el último término del lado derecho de la ecuación A.11, se aproxima como el valor promedio del campo eléctrico en dos tiempos para un mismo punto en el espacio.

Los términos de la ecuación A.12 se pueden agrupar, a fin de facilitar su escritura para el código computacional (ecuación A.13).

$$E_x^{n+\frac{1}{2}}(k) = \frac{\left(1 - \frac{\sigma \Delta t}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r}\right)}{\left(1 + \frac{\sigma \Delta t}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r}\right)} E_x^{n-\frac{1}{2}}(k) - \frac{1}{2\varepsilon_r \left(1 + \frac{\sigma \Delta t}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r}\right)} \left[ H_y^n \left( k + \frac{1}{2} \right) - H_y^n \left( k - \frac{1}{2} \right) \right] \quad [\text{A.13}]$$

Un factor importante de notar en el desarrollo antes descrito, es que se emplean los campos  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$ , pero el análisis se puede efectuar de una forma más general al integrar la densidad de flujo eléctrico ( $\vec{D}$ ). Con este cambio, las ecuaciones de Maxwell quedan definidas como se presenta en las ecuaciones A.14, A.15 y A.16.

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{\nabla} \times \vec{H} - \vec{J} \quad [\text{A.14}]$$

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_r^*(\omega) \cdot \vec{E}(\omega) \quad [\text{A.15}]$$

$$\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \vec{\nabla} \times \vec{E} \quad [\text{A.16}]$$

Al normalizar las ecuaciones A.14-A.16, tal como se hizo con anterioridad, obtenemos las ecuaciones A.17, A.18 y A.19, mostradas a continuación.

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} (\vec{\nabla} \times \vec{H} - \vec{J}) \quad [\text{A.17}]$$

$$\vec{D}(\omega) = \epsilon^*(\omega) \cdot \vec{E}(\omega) \quad [\text{A.18}]$$

$$\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \vec{\nabla} \times \vec{E} \quad [\text{A.19}]$$

donde  $\epsilon^*(\omega)$  es igual a la función dieléctrica compleja del material. Cabe mencionar que, para proceder con el desarrollo de este método, es necesario llevar la densidad del flujo eléctrico (ecuación A.18) del espacio de las frecuencias al espacio y tiempo reales.

Una vez definida y descrita la forma en cómo se obtiene la estructura básica de las ecuaciones empleadas para el cálculo de los campos tanto eléctrico como magnético, mediante el método de diferencias finitas en una dimensión, analizar el sistema en tres dimensiones (espacio en el que se desarrolla el análisis efectuado en este trabajo), será más sencillo, ya que el mecanismo para obtener las ecuaciones es muy similar al llevado a cabo en una dimensión. A fin de poder resolver el problema de la interacción de campos electromagnéticos en tres dimensiones, Kane Yee propuso, en 1966, un nuevo enfoque que se volvió la base para el desarrollo del método FDTD. Su análisis propone la integración de un cubo (celda de Yee) para establecer las posiciones que debían tener los campos eléctricos respecto de los magnéticos. En esta celda, cada componente espacial de los campos electromagnéticos, se encuentra desfasado medio paso en el espacio, tal como se observa en la figura a3. (Sukharev, 2016)



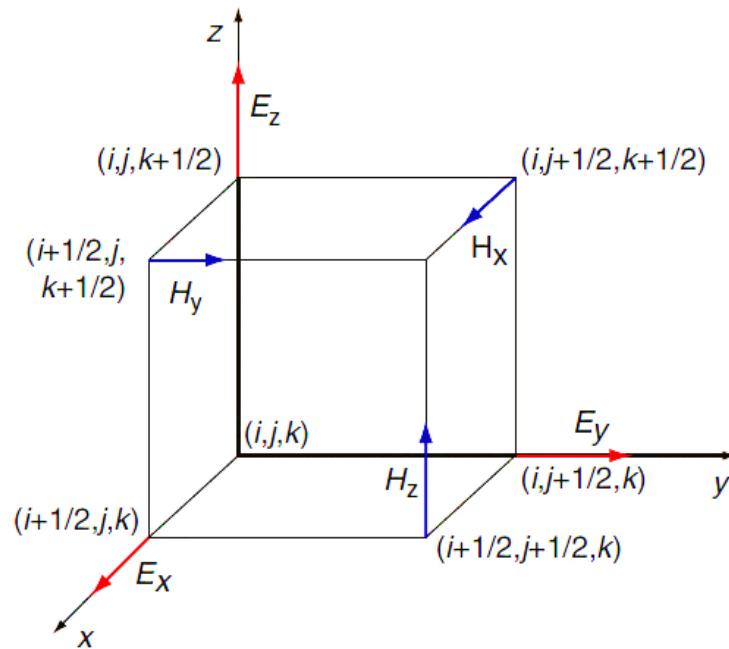


Figura a3. Celda de Yee. (Sukharev, 2016)

Como se puede observar en la figura a3, cada componente del campo  $\vec{E}$  se ubica a medio paso de distancia con respecto al origen, en la dirección de su orientación. Por otro lado, los componentes del campo  $\vec{H}$  se ubican a medio paso con respecto del origen, en cada dirección del espacio, excepto en la de su orientación. De esta forma, se puede notar que se satisfacen automáticamente las ecuaciones de Gauss para campo eléctrico y para campo magnético. Así mismo, con el arreglo de la celda de Yee, se cumple de forma natural la característica rotacional de los campos electromagnéticos, tal como se presenta en la figura a4.

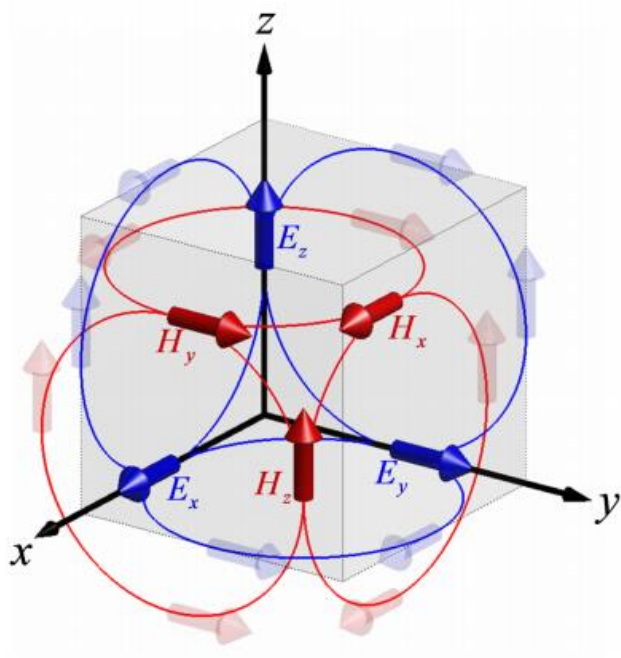


Figura a4. Celda de Yee. (Rumpf, 2017)

Al desarrollar las ecuaciones A.17, A.18 y A.19 para un sistema en tres dimensiones, se obtiene el siguiente grupo de seis ecuaciones, a partir de las cuales, se establecerán las diferencias finitas.

$$\frac{\partial D_x}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \left( \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right) - \frac{\sigma}{\epsilon_0} E_x \quad [\text{A.20}]$$

$$\frac{\partial D_y}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \left( \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right) - \frac{\sigma}{\epsilon_0} E_y \quad [\text{A.21}]$$

$$\frac{\partial D_z}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \left( \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) - \frac{\sigma}{\epsilon_0} E_z \quad [\text{A.22}]$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = -\frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \left( \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} \right) \quad [\text{A.23}]$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial t} = -\frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \left( \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} \right) \quad [\text{A.24}]$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial t} = -\frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \left( \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \right) \quad [\text{A.25}]$$

en donde un punto de la red en el espacio, está definido como  $p(i, j, k) = p(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z)$ , mientras que una función en el tiempo y el espacio, será determinada como  $F(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t) = F^n(i, j, k)$ . Con esta notación, las ecuaciones de diferencias finitas, quedan tal como se presenta a continuación. (Sullivan, 2000)(Laakso, 2015)(Yee, 1966)

$$\begin{aligned} E_x^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j, k \right) &= \frac{\left(1 - \frac{\sigma\Delta t}{2\epsilon_0\epsilon_r}\right)}{\left(1 + \frac{\sigma\Delta t}{2\epsilon_0\epsilon_r}\right)} E_x^{n-\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j, k \right) + \frac{1}{2\epsilon_r \left(1 + \frac{\sigma\Delta t}{2\epsilon_0\epsilon_r}\right)} \left[ H_z^n \left( i + \frac{1}{2}, j + \right. \right. \\ &\left. \left. \frac{1}{2}, k \right) - H_z^n \left( i + \frac{1}{2}, j - \frac{1}{2}, k \right) + H_y^n \left( i + \frac{1}{2}, j, k - \frac{1}{2} \right) - H_y^n \left( i + \frac{1}{2}, j, k + \frac{1}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad [\text{A.26}]$$

$$\begin{aligned} E_y^{n+\frac{1}{2}} \left( i, j + \frac{1}{2}, k \right) &= \frac{\left(1 - \frac{\sigma\Delta t}{2\epsilon_0\epsilon_r}\right)}{\left(1 + \frac{\sigma\Delta t}{2\epsilon_0\epsilon_r}\right)} E_y^{n-\frac{1}{2}} \left( i, j + \frac{1}{2}, k \right) + \frac{1}{2\epsilon_r \left(1 + \frac{\sigma\Delta t}{2\epsilon_0\epsilon_r}\right)} \left[ H_x^n \left( i, j + \frac{1}{2}, k + \right. \right. \\ &\left. \left. \frac{1}{2} \right) - H_x^n \left( i, j + \frac{1}{2}, k - \frac{1}{2} \right) + H_z^n \left( i - \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k \right) - H_z^n \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k \right) \right] \end{aligned} \quad [\text{A.27}]$$

$$\begin{aligned} E_z^{n+\frac{1}{2}} \left( i, j, k + \frac{1}{2} \right) &= \frac{\left(1 - \frac{\sigma\Delta t}{2\epsilon_0\epsilon_r}\right)}{\left(1 + \frac{\sigma\Delta t}{2\epsilon_0\epsilon_r}\right)} E_z^{n-\frac{1}{2}} \left( i, j, k + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2\epsilon_r \left(1 + \frac{\sigma\Delta t}{2\epsilon_0\epsilon_r}\right)} \left[ H_y^n \left( i + \frac{1}{2}, j, k + \right. \right. \\ &\left. \left. \frac{1}{2} \right) - H_y^n \left( i - \frac{1}{2}, j, k + \frac{1}{2} \right) + H_x^n \left( i, j - \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) - H_x^n \left( i, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad [\text{A.28}]$$

$$\begin{aligned} H_x^{n+1} \left( i, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) &= H_x^n \left( i, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \left[ E_z^{n+\frac{1}{2}} \left( i, j + 1, k + \frac{1}{2} \right) - \right. \\ &\left. E_z^{n+\frac{1}{2}} \left( i, j, k + \frac{1}{2} \right) + E_y^{n+\frac{1}{2}} \left( i, j + \frac{1}{2}, k + 1 \right) - E_y^{n+\frac{1}{2}} \left( i, j + \frac{1}{2}, k \right) \right] \end{aligned} \quad [\text{A.29}]$$

$$\begin{aligned} H_y^{n+1} \left( i + \frac{1}{2}, j, k + \frac{1}{2} \right) &= H_y^n \left( i + \frac{1}{2}, j, k + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \left[ E_x^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j, k + 1 \right) - \right. \\ &\left. E_x^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j, k \right) + E_z^{n+\frac{1}{2}} \left( i + 1, j, k + \frac{1}{2} \right) - E_z^{n+\frac{1}{2}} \left( i, j, k + \frac{1}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad [\text{A.30}]$$

$$H_z^{n+1} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k \right) = H_z^n \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k \right) - \frac{1}{2} \left[ E_y^{n+\frac{1}{2}} \left( i + 1, j + \frac{1}{2}, k \right) - E_y^{n+\frac{1}{2}} \left( i, j + \frac{1}{2}, k \right) + E_x^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + 1, k \right) - E_z^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j, k \right) \right] \quad [A.31]$$

## A.2 Condiciones absorbentes de frontera

Debido a las limitaciones del almacenamiento computacional de datos, no es viable trabajar con un espacio abierto o infinito para hacer los cálculos mediante FDTD. Por este motivo es importante especificar las fronteras de nuestro sistema. Sin embargo, uno de los principales problemas que presenta el realizar cálculos mediante el método FDTD, es la definición de los componentes de los campos en la zona límite del espacio de trabajo. (Cela et al., 2014; Hao & Mittra, 2009)(Cela et al., 2014)

Al efectuar un análisis en espacio abierto, es necesario “simular” dicha apertura, por lo que es necesario establecer fronteras compuestas por materiales absorbentes, que eviten la reflexión de las ondas electromagnéticas hacia el espacio de trabajo. Existen diversos enfoques para efectuar dicha condición, entre los que resalta el uso de capas perfectamente acopladas (PML, por sus siglas en inglés de *Perfectly Matched Layers*), propuesto por Berenger, en 1994 (Hao & Mittra, 2009) , el cual reduce a  $\sim 10^{-8}$  el coeficiente de reflexión de las ondas que llegan a la frontera del espacio de trabajo. En esencia, este método consiste en capas delgadas, de un material no físico, que rodean el límite del espacio de trabajo y que de forma eficaz absorben la radiación independientemente de su frecuencia, polarización y ángulo de incidencia. (Cela et al., 2014; Sacks et al., 1995; Sukharev, 2016)