

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**SIMULACIÓN ELECTROMAGNÉTICA DE UN
ARREGLO DE NANO-ANTENAS DE ORO
CONTACTADAS**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN
FÍSICA

ELABORADA POR:

IVÁN ADOLFO RAMOS PÉREZ

ASESOR

DR. LUDWIN MISAEL LEÓN HILARIO

CO-ASESOR

DR. ANDRÉS A. REYNOSO

LIMA-PERÚ

2021

DEDICATORIA

Dedicado a
mis padres

AGRADECIMIENTOS

La culminación de esta tesis, y por lo tanto de este periodo académico, fue conseguida gracias a la colaboración de varias personas. Agradezco en primer lugar, a mi asesor de tesis Dr. Misael León Hilario y a mi co-asesor Dr. Andrés Alejandro Reynoso por su paciencia y disposición hacia conmigo. Al Dr. Hector Loro, por su apoyo y su dedicación al programa de maestría de física, lo cual permitió la formación de varios profesionales. A mis padres y hermano por su gran apoyo incondicional que siempre han tenido conmigo. A mis grandes amigos Sergio Candiotti, Roy Panduro y Frank Torres por sus consejos y sobretodo por su amistad. Finalmente, al programa de becas de CONCYTEC que financió estos dos años de estudio.

RESUMEN

En el presente trabajo se realizan simulaciones de electromagnetismo enfocadas al diseño de nanoantenas ópticas para aplicaciones en detección molecular. Las nanoantenas consisten en dos nanoestructuras cilíndricas coaxiales de oro de diámetro de 360nm que se encuentran separados por una brecha o *gap*. La interacción entre la luz y los plasmones de superficie de los nanocilindros de oro permiten amplificar el campo electromagnético en la cavidad de las nanoantenas.

Los plasmones en el *gap* de la nanoantena permiten realizar mediciones de moléculas mediante espectroscopia Raman amplificada por superficie (SERS por sus siglas en inglés). El elemento más novedoso explorado en este trabajo es estudiar diseños en donde se contactan eléctricamente ambos cilindros con el fin de desarrollar detectores moleculares duales electro-ópticos. Para ello se estudió la influencia de las dimensiones geométricas, tanto de los contactos como de los nanocilindros (longitud del cilindro, espesor del contacto, largo del oro depositado, etc.), con el fin de encontrar la configuración que permita amplificar el campo eléctrico en el *gap* de forma óptima.

Los resultados obtenidos en las nanoantenas con recubrimiento (contactadas y no contactadas) muestran una notoria mejora en los máximos valores del factor de incremento electromagnético (EF) para ciertos valores de los parámetros geométricos obtenidos para una onda electromagnético incidente de 633nm. Sin embargo, también muestra una gran dependencia de estos parámetros, lo cual permite concluir que la precisión en la manufactura del contacto eléctrico y el recubrimiento tomarán un papel muy importante en el rendimiento de la nanoantena.

Índice general

Resumen	III
Índice general	IV
Índice de figuras	VI
Introducción	1
Objetivos	3
1 Fundamento Teórico	4
1.1 Electromagnetismo de los metales	4
1.1.1 Ecuaciones de Maxwell y propagación de las ondas	4
1.1.2 Función dieléctrica de un gas de electrones libres	7
1.2 Plasmón volumétrico	10
1.3 Plasmón superficial	11
1.3.1 Plasmón superficial en una interfaz	13
1.3.2 Plasmón superficial en una sistema de multicapas	16
1.3.3 Plasmón superficial en nanopartículas	18
2 Simulación electromagnética	22
2.1 Método de Aproximación de dipolos discretos	22
2.1.1 Coordenadas de dipolos	23
2.1.2 Polarizabilidad	24

2.1.3	Sistema lineal de ecuaciones	25
2.1.4	Solución de la ecuación lineal	25
3	Cálculo del campo eléctrico	28
3.1	Cálculo de EF en un solo cilindro	30
3.2	Cálculo de EF en dos cilindros enfrentados	33
3.3	Cálculo de EF en dos cilindros enfrentados y contactados	42
	Conclusiones	43
	Bibliografía	46
	Apéndice	47
	A Propiedades ópticas	47
	B Ecuación de Helmholtz	49

Lista de figuras

1.1	Función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ obtenida del modelo de Drude (línea continua) y ajustada a los valores de las propiedades dieléctricas de la plata obtenidas en la literatura [1] (puntos).	9
1.2	Función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ obtenida del modelo de Drude-Lorentz (línea continua) y el modelo de Drude (línea punteada) ajustadas a los valores de las propiedades dieléctricas del oro obtenidas en la literatura [1].	9
1.3	Oscilaciones colectivas longitudinales de los electrones de conducción de un metal: plasmón volumétrico.	10
1.4	Representación geométrica de la propagación de ondas que se propagan a lo largo de la dirección x en un sistema de coordenadas cartesianas.	11
1.5	Geometría para la propagación de plasmones superficiales con una única interfaz entre un metal y un dieléctrico.	13
1.6	Relación de dispersión del plasmón superficial (ecuación (1.32)) en la interfaz entre un metal (modelo de Drude, $\varepsilon_1(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$) y aire (curva negra) y sílice (curva azul).	15
1.7	Relación de dispersión del plasmón superficial (ecuación (1.32)) en la interfaz, expresada en la ecuación (1.32), entre plata/aire (izquierda) y oro/aire (derecha). Se considero los valores experimentales de ε_1 obtenidos de los datos de Johnson y Christy [1]	16
1.8	Geometría para un sistema de 5 capas aire/metal/aire/metal/aire.	16

1.9	Relación de dispersión del plasmón superficial para un sistema de multicapas (ecuación (1.35f)) de aire/plata/aire/plata/aire (gráfico izquierdo) y aire/oro/aire/oro/aire (gráfico derecho), para los valores geométricos de $a = 50$ nm y $b = \{75, 100, 200\}$ nm. considerando los valores de $\varepsilon_1(\omega)$ obtenidos de los datos Johnson y Christy [1]. Se comparó con los resultados para una interfaz metal/aire/metal ($b \rightarrow \infty$) desarrollado en [2].	18
1.10	Distribución de $ E_z $ en función de la coordenada z , obtenida reemplazando las ecuaciones (1.34) y (1.35f) en (1.26b), para un sistema de multicapas de aire/plata/aire/plata/aire con $a = 50$ nm y $b = 200$ nm.	18
1.11	Geometría de la nanopartícula.	19
1.12	Modos de resonancia de la carga superficial de una nanopartícula obtenidas en la ecuación (1.42b)	21
2.1	Representación de (a) los momentos dipolares y (b) distribución de $ \mathbf{E} ^2/E_0^2$ en el plano XZ.	27
3.1	Representación esquemática de los nanocilindros estudiados y sus parámetros geométricos.	29
3.2	Esquema gráfico del cálculo de EF.	30
3.3	(a) Distribución de EF para varios valores de L considerando un único nanocilindro con $e = 0$ incluyendo a una curva Lorentziana de 5 picos. (b) Distribución de los valores máximos de EF obtenidos del ajuste de curva. (c) separación entre los picos n y $n + 1$ obtenidos del ajuste de curva.	31
3.4	Distribución de EF vs. L para varios valores de e considerando un único nanocilindro y comparados con EF obtenido de para $e = 0$. (a) Caso A y (b) Caso B. . .	32
3.5	(a) Distribución de $ \mathbf{E} ^2/E_0^2$ para varios valores de longitud y separación de los cilindros. (b) Distribución de EF para varios valores de Y considerando dos nanocilindros enfrentados simétricamente.	33

3.6	(a) Distribución de EF para varios valores de L considerando dos nanocilindros de $e = 0$ enfrentados simétricamente, separados por 25nm y con un ajuste de curva Gaussiana de multipicos.(b) Distribución de los valores máximos de EF obtenidos del ajuste de curva. (c) Separación entre los picos n y $n + 1$ obtenidos del ajuste de curva.	34
3.7	Distribución de EF vs. L para varios valores de e , considerando dos cilindros enfrentados y separados 25nm. (a) Caso A y (b) Caso B	36
3.8	Distribución $ \mathbf{E} ^2/E_0^2$ calculado a 2.5nm de toda la superficie de uno de los dos cilindros que se encuentran enfrentados con $e = 200\text{nm}$ y $C = 1200\text{nm}$. (a) Caso A de $L = 1680\text{nm}$. (b) Caso A de $L = 2200\text{nm}$. (c) Caso B de $L = 1640\text{nm}$. (d) Caso B de $L = 2200\text{nm}$	37
3.9	Distribución de EF vs. L para varios valores de C , considerando dos cilindros enfrentados de Caso B y separados por 25nm y con un e constante de 200nm. .	38
3.10	Distribución de EF vs. D para varios $C = \{0, 120, 200\}\text{nm}$, considerando dos cilindros enfrentados de Caso B y separados por 25nm y con un e constante de 200nm.	38
3.11	(a) Distribución de EF en función de la parte descubierta del cilindro D para $e = 200\text{nm}$ y $C = 200\text{nm}$ ajustado a una curva Gaussiana de multipicos. (b) Distribución de los valores máximos de EF para tres familias de picos identificados. (c) Separación entre n_i y $n_i + 1$ obtenidos del ajuste para $i = 1, 2, 3$. . .	39
3.12	Distribución de EF en función de L para dos distintas direcciones de propagación de onda incidente k_1 y k_2	41
3.13	Distribución de la densidad de carga superficial de un par de cilindros enfrentados en vista frontal (imagen superior) y la densidad de carga superficial promedio en función de z . Dimensiones usadas $C = 1160\text{nm}$, $D = 440\text{nm}$ y $e = 200\text{nm}$	41
3.14	Representación gráfica de un nanocilindro contactado tipo A y sus dimensiones geométricas.	42

3.15 Distribución de EF en función de L para dos nanocilindros contactados, separados por 25nm y con dimensiones $L = 960\text{nm}$, $C = 480$, $C_y = 600$ y $e = 200\text{nm}$ 42

INTRODUCCIÓN

Actualmente, existen diversas técnicas analíticas de superficie y métodos de fabricación de materiales para construir estructuras de muchas composiciones y formas en la escala nanométrica, de los cuales algunos son descritos por Hurst et al. [3]. Estos métodos se utilizan para crear nanopartículas isotrópicas, así como nuevas nanoestructuras anisotrópicas, como discos [4–6], prismas [7], cubos [8], esferas [9] y barras [10, 11]. También se han realizado estudios de la influencia de los defectos de fabricación, como la rugosidad de las superficies de las nanoestructuras, estudiada por Banholzer [12] y Li et al. [13]. Estos nanomateriales están compuestos típicamente de metales nobles o semiconductores. Al alterar el tamaño, la composición y la forma del nanomaterial, las propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas, mecánicas e incluso químicas de un material cambian y, por lo tanto, pueden manipularse. Se encuentra que estos cambios en las propiedades son más severos a medida que las dimensiones del material llegan a alcanzar niveles inferiores a 100nm.

En particular la fabricación de estructuras unidimensionales mediante *on-wire lithography* o litografía por cable (OWL por sus siglas en ingles), donde la composición del cilindro, el grosor y la separación a lo largo del eje largo, se pueden controlar con precisión nanométrica, permite la exploración de una variedad de fenómenos químicos y físicos, incluido los plasmones de superficie excitados por una onda electromagnética incidente, generando el incremento del campo eléctrico de forma localizada alrededor del metal. Este incremento en el campo permite explorar diversas aplicaciones en este tipo de estructuras, tal como sistemas de detección con nanotampas [14], el cual es un sistema alternativo de detección de ADN capaz de detectar señales de hasta 20 veces más bajas con el doble de precisión; sistemas de detección y codificación diseñado con nanocuerdas que permiten una codificación masiva basado en la longitud y ubicación de bloques químicos [15]; estructuras con propiedades nanomecánicas con alimentación química [16],

como las llamadas nanorotores generados mediante OWL [17, 18]; entre otros.

El campo de interés a estudiar en esta tesis es el incremento del campo eléctrico de forma localizada (efecto óptico) entre un par de nanocilindros separados por un *gap* (nanoantena) y contactados eléctricamente con el fin de diseñar detectores moleculares duales electro-ópticos basados en nanoantenas cilíndricas fabricadas por OWL. Sin embargo, la dependencia del incremento del campo eléctrico con dimensiones estructurales (tal como la longitud de los nanocilindros y la distancia entre ellos) observadas para el caso de dos nanocilindros enfrentados simétricamente [13, 19], nos sugiere una dependencia geométrica a tenerse en consideración al ensamblar los nanocilindros a los conectores. Por lo tanto, en el presente trabajo se propone realizar el cálculo del factor de incremento del campo eléctrico (EF) producido en la separación de dos nanocilindros mediante el método de aproximación de dipolos discretos (DDA) variando algunos parámetros geométricos, como la longitud recubierta de cada cilindro, largo de los cilindros, espesor de los contactos, etc. Este trabajo está organizado en tres capítulos. En el capítulo 1, se desarrolla el marco teórico en el cual se describe el comportamiento electromagnético en los metales y al plasmón superficial de forma clásica. En el capítulo 2, se describe el método DDA de forma detallada el cual fue utilizado para realizar la simulación electromagnética. Finalmente en el capítulo 3, se describe la metodología utilizada y los resultados obtenidos para un solo cilindro, dos cilindros enfrentados y dos cilindros enfrentados contactados.

OBJETIVOS

Esta tesis tiene como objetivo principal diseñar, vía simulación numérica, nanoestructuras contactadas que posean la capacidad de aumentar el EF en las cavidades (*gap*) de los nanocilindros de Au. Las simulaciones numéricas fueron realizadas mediante el uso del software DDSCAT, basado en el método de DDA, considerando varios casos geométricos.

Los objetivos específicos de la presente tesis son:

- Formular matemáticamente el método de DDA, con el fin de poder comprender las ventajas y desventajas que implica.
- Simular el caso de un solo cilindro y de dos cilindros de Au enfrentados sin recubrimiento (reproducción de resultados).
- Simular los nanocilindros recubiertos sin contactos y analizar como influyen en la distribución de EF para los casos de un solo nanocilindro y dos nanocilindros enfrentados.
- Simular los nanocilindros recubiertos contactados y encontrar las geometría optimas que proporcionen buenos valores de EF calculados en el *gap*.

Capítulo 1

Fundamento Teórico

1.1 Electromagnetismo de los metales

1.1.1 Ecuaciones de Maxwell y propagación de las ondas

El comportamiento físico que se produce al interactuar los metales frente a un campo electromagnético puede ser descrito utilizando las ecuaciones de Maxwell sin necesidad de llegar a utilizar la mecánica cuántica, incluso para nuestro caso de nanoestructuras metálicas, debido a la alta densidad de electrones libres que da como resultado separaciones mínimas de los niveles de energía [2]. El comportamiento electromagnético y su interacción con un material es descrita por los vectores de campo eléctrico \mathbf{E} , campo magnético \mathbf{H} , densidad de flujo eléctrico \mathbf{D} y la intensidad magnética \mathbf{B} . Los cuales se relacionan mediante las ecuaciones de Maxwell que se expresan a continuación

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{ext} \quad (1.1a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.1b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.1c)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{ext} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (1.1d)$$

donde ρ_{ext} y \mathbf{J}_{ext} son densidad de carga externa y densidad de corriente externa respectivamente (consideramos $\rho_{total} = \rho + \rho_{ext}$ y $\mathbf{J}_{total} = \mathbf{J} + \mathbf{J}_{ext}$). También podemos incluir las expresiones que relacionan la polarización \mathbf{P} y la magnetización \mathbf{M} con las anteriores magnitudes de la siguiente manera

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (1.2a)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}, \quad (1.2b)$$

donde ε_0 y μ_0 son la permitividad eléctrica y permeabilidad magnética en el vacío respectivamente. El vector \mathbf{P} , que representa el momento dipolar en un material generado por un campo eléctrico, se relaciona con la densidad de carga eléctrica interna a través de $\nabla \cdot \mathbf{P} = -\rho$. Utilizando la conservación de la carga, $\nabla \cdot \mathbf{J} = -\partial\rho/\partial t$, podemos obtener la siguiente relación

$$\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}. \quad (1.3)$$

Las relaciones vectoriales para un material lineal, isotrópico y homogéneo se expresan mediante las siguientes relaciones lineales.

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (1.4a)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} \quad (1.4b)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}, \quad (1.4c)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, ε la constante dieléctrica relativa o permitividad eléctrica relativa y μ la permeabilidad magnética relativa (para el caso de nuestro estudio se utilizó un material no magnético $\mu = 1$). También podemos expresar la relación lineal entre \mathbf{P} y \mathbf{E} utilizando la susceptibilidad eléctrica χ .

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \mathbf{E}, \quad (1.5)$$

donde $\chi = \varepsilon - 1$.

Al considerar comúnmente campos monocromáticos, permite que al trabajar en el dominio de la frecuencia facilite una gran variedad de cálculos, donde el campo $E(\mathbf{r}, t)$ y $E(\mathbf{K}, \omega)$ se relacionan mediante la siguiente relación,

$$E(\mathbf{r}, t) = E(\mathbf{K}, \omega)e^{i(\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}. \quad (1.6)$$

Por lo tanto, es posible poner las ecuaciones (1.4b) y (1.4a) en función del vector de onda \mathbf{K} y la frecuencia ω mediante una transformada de Fourier y usando las ecuaciones (1.3) y (1.2a) en su respectivo dominio de Fourier obtenemos una relación entre la conductividad y la permitividad relativa, llamada ahora función dieléctrica.

$$\varepsilon(\mathbf{K}, \omega) = 1 + \frac{i\sigma(\mathbf{K}, \omega)}{\varepsilon_0\omega} \quad (1.7)$$

Para longitudes de onda λ significativamente más largas que la trayectoria libre media de los electrones l , se puede considerar $\varepsilon(\mathbf{K} = 0, \omega) = \varepsilon(\omega)$. Esto generalmente se cumple en los metales en el rango visible (λ en el orden de 10^3 nm). Generalmente, las funciones $\varepsilon(\omega)$ y $\sigma(\omega)$ toman valores complejos de la forma

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.8a)$$

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega). \quad (1.8b)$$

También es posible expresar ε en función del índice de refracción compleja $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$ de la siguiente manera

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (1.9a)$$

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa \quad (1.9b)$$

$$n^2 = \frac{\varepsilon_1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (1.9c)$$

$$\kappa = \frac{\varepsilon_2}{2n}, \quad (1.9d)$$

donde $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon}$.

Por otro lado, utilizando la ecuación (1.4c) y las ecuaciones de Maxwell (1.1c) y (1.1d) para $\mathbf{J}_{ext} = 0$ y $\mu = 1$ (medio no magnético) obtenemos la ecuación de onda en el tiempo.

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}. \quad (1.10)$$

Haciendo uso de la identidad $\nabla \times \nabla \times A = \nabla(\nabla \cdot A) - \nabla^2 A$, la ecuación de Maxwell (1.1a) y usando la transformada de Fourier en la ecuación (1.10) obtenemos finalmente

$$\mathbf{K}(\mathbf{K} \cdot \mathbf{E}) - K^2 \mathbf{E} = -\varepsilon(\mathbf{K}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}, \quad (1.11)$$

donde $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$ es la velocidad de luz en el vacío. Se deben distinguir dos casos, dependiendo de la dirección de polarización del vector del campo eléctrico. Para ondas transversales, $\mathbf{K} \cdot \mathbf{E} = 0$, se obtiene

$$K^2 = \varepsilon(\mathbf{K}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (1.12)$$

Y para ondas longitudinales

$$\varepsilon(\mathbf{K}, \omega) = 0, \quad (1.13)$$

lo que significa que las oscilaciones longitudinales solo pueden ocurrir en las frecuencias correspondientes en donde $\varepsilon(\omega) = 0$. Se discutirá más de este punto con relación a los plasmones volumétricos en la sección 1.2.

1.1.2 Función dieléctrica de un gas de electrones libres

Las propiedades ópticas de los metales pueden ser descritas mediante el modelo de Drude, donde un gas de electrones libres se mueve en una red cristalina, en el cual los efectos potenciales de la red y las interacciones electrón-electrón no se tienen en cuenta. Estos electrones, de masa m , oscilan por la presencia de un campo electromagnético, y su movimiento es amortiguado por la presencia de colisiones que ocurren con una frecuencia de colisión característica γ . Por lo tanto la ecuación de movimiento para un solo electrón se puede escribir de la siguiente manera

$$m \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial t^2} + m\gamma \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} = -e\mathbf{E}, \quad (1.14)$$

donde m y \mathbf{x} es la masa y el vector posición del electrón.

Si hacemos que $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, tenemos como solución particular un movimiento oscilatorio con amplitud compleja $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 e^{-i\omega t}$. Dado que $\mathbf{P} = -nex$ y, combinado con la ecuación (1.2a) se obtiene

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \mathbf{E}, \quad (1.15)$$

donde $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$ es la frecuencia plasmónica de el gas de electrones libres. Comparando esta expresión con la ecuación (1.4b) podemos definir la propiedad dieléctrica relativa en función de la frecuencia ω mediante

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (1.16)$$

También es posible expresar ε en su componente real e imaginaria de la siguiente manera

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.17a)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (1.17b)$$

donde $\varepsilon = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ y $\gamma = 1/\tau$. Para regiones de altas frecuencias ($\omega\tau \gg 1$) y próximas a los valores de ω_p , tenemos

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (1.18)$$

Se observa que en este modelo ε tiende al valor 1 para valores de la frecuencia altos ($\omega \gg \omega_p$). Sin embargo, para los metales nobles (como Au, Ag, Cu) la ecuación (1.16) es modificada, debido a la alta polarización que existe entre la banda d y la superficie de Fermi [2], de la siguiente manera

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (1.19)$$

La ecuación (1.19), llamada también modelo de Drude, se ilustra para el caso de la plata en la Figura 1.1, donde se muestran los componentes reales e imaginarios de la función dieléctrica de este tipo, ajustada a la función dieléctrica de la plata determinada experimentalmente por Johnson y Christy [1]. En la figura se muestra un ajuste bastante bueno para frecuencias menores a 3eV, teniendo como parámetros del modelo de Drude $\varepsilon_\infty = 3.7$, $\omega_p = 9.1\text{eV}$ y $\gamma = 18\text{meV}$.

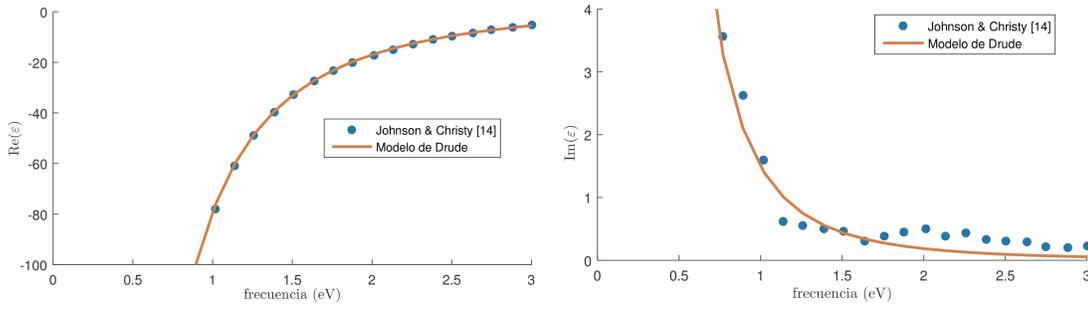


Figure 1.1: Función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ obtenida del modelo de Drude (línea continua) y ajustada a los valores de las propiedades dieléctricas de la plata obtenidas en la literatura [1] (puntos).

Los límites de validez del modelo de Drude se pueden apreciar claramente para el caso del oro, en las frecuencias visibles, debido a la aparición de transiciones entre bandas, lo que lleva a un aumento en ε_2 (ver Figura 1.2). Su insuficiencia en la descripción de las propiedades ópticas del oro se puede superar añadiendo un término adicional a la ecuación (1.19)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} - A \frac{\omega_1^2}{(\omega^2 - \omega_1^2) + i\gamma_1\omega}. \quad (1.20)$$

La ecuación (1.20), llamada modelo de Drude-Lorentz, se grafica en la Figura 1.2 para el caso del oro teniendo como parámetros del modelo $\varepsilon_\infty = 5.97$, $\omega_p = 8.7\text{eV}$, $\gamma = 67\text{meV}$, $\omega_1 = 2.68\text{eV}$, $\gamma = 0.4\text{eV}$ y $A = 1.1$.

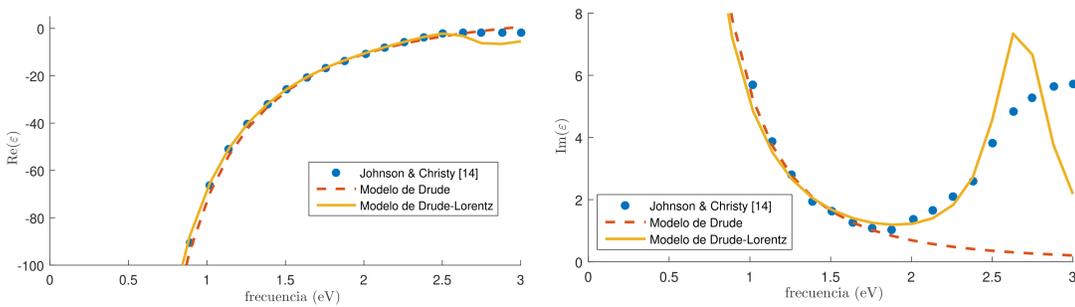


Figure 1.2: Función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ obtenida del modelo de Drude-Lorentz (línea continua) y el modelo de Drude (línea punteada) ajustadas a los valores de las propiedades dieléctricas del oro obtenidas en la literatura [1].

En nuestro caso tomamos una onda electromagnética incidente de longitud de onda de $\lambda = 633\text{nm}$ ($\approx 2\text{eV}$) en la cual la ecuación (1.20) tiene validez según la Figura 1.2.

1.2 Plasmón volumétrico

En el capítulo anterior se definió la frecuencia plasmónica ω_p , en el cual usando el modelo de Drude (1.16) en la ecuación para ondas transversales (1.12) se obtiene

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \mathbf{K}^2 c^2, \quad (1.21)$$

donde se puede observar que para $\omega < \omega_p$ la propagación de ondas electromagnéticas transversales es prohibida.

Por otro lado, considerando el caso particular de $\omega = \omega_p$ y $K = 0$ obtenemos $\varepsilon(\omega_p) = 0$, el cual corresponde a un modo longitudinal colectivo como se mostró en la discusión que conduce a la ecuación (1.13).

La importancia física de la excitación en ω_p puede entenderse como una oscilación longitudinal colectiva del gas de electrones en toda la red cristalina. Esta oscilación colectiva es llamada plasmón volumétrico. La Figura 1.3 esquematiza el desplazamiento de los electrones en una distancia u , la cual produce una carga superficial $\sigma = \pm neu$ en los límites inferior y superior produciendo un campo eléctrico homogéneo $\mathbf{E} = neu/\epsilon$.

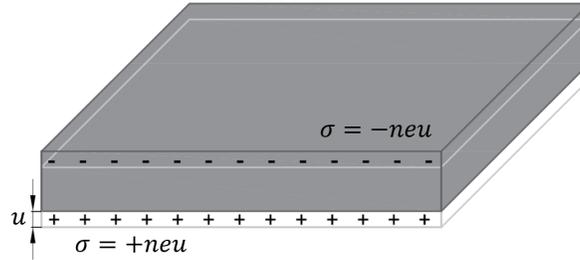


Figure 1.3: Oscilaciones colectivas longitudinales de los electrones de conducción de un metal: plasmón volumétrico.

Teniendo en cuenta el modelo de Drude de la ecuación (1.18), el movimiento electrónico puede ser descrito por la siguiente ecuación

$$\ddot{u} + \omega_p^2 u = 0, \quad (1.22)$$

donde ω_p es la frecuencia natural de una oscilación libre del mar de electrones. Los cuantos de

estas oscilaciones de carga se denominan plasmones volumétricos.

1.3 Plasmón superficial

El plasmón superficial consiste en oscilaciones colectivas de electrones localizados en la superficie, las cuales acopladas con el campo electromagnético generan ondas de superficie electromagnéticas en la interfaz.

Haciendo uso de la ecuación de onda, ecuación (1.10) obtenida en la sección 1.1.1, y suponiendo una dependencia armónica en el tiempo $\mathbf{E}(r, t) = \mathbf{E}(r)e^{-i\omega t}$ del campo eléctrico, obtenemos la siguiente expresión conocida como ecuación de Helmholtz

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k_0^2 \epsilon \mathbf{E} = 0, \quad (1.23)$$

donde $k_0 = \omega/c$ es el vector de onda de la propagación de onda en el vacío.

Se define una geometría de propagación donde el plano $z = 0$ coincide con la interfaz donde las ondas electromagnéticas se propagan en la dirección x (ver Figura 1.4) y el campo eléctrico se puede describir como $\mathbf{E}(x, y, z) = \mathbf{E}(z)e^{i\beta x}$, obteniendo la siguiente expresión derivada de la ecuación de Helmholtz (1.23)

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon - \beta^2) \mathbf{E}(z) = 0, \quad (1.24)$$

donde β es la constante de propagación de onda.

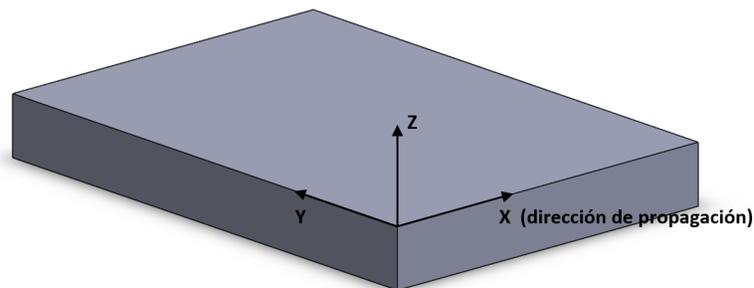


Figure 1.4: Representación geométrica de la propagación de ondas que se propagan a lo largo de la dirección x en un sistema de coordenadas cartesiano.

Utilizando las ecuaciones de Maxwell (1.1c) y (1.1d) para una dependencia armónica en el tiempo ($\frac{\partial}{\partial t} = -i\omega$) de \mathbf{E} y \mathbf{H} , junto a las relaciones constitutivas (1.4) obtenemos

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\omega\mu_0 H_x \quad (1.25a)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - i\beta E_z = i\omega\mu_0 H_y \quad (1.25b)$$

$$i\beta E_y = i\omega\mu_0 H_z \quad (1.25c)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_x \quad (1.25d)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - i\beta H_z = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_y \quad (1.25e)$$

$$i\beta H_y = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_z. \quad (1.25f)$$

El sistema de ecuaciones (1.25) acepta dos posibles conjuntos de soluciones. El primero es denominado modo magnético transversal (TM o p), en el cual las componentes E_x , E_z y H_y pueden obtener valores distintos de cero. El segundo grupo es llamado modo eléctrico transversal (TE o s), teniendo las componentes H_x y H_z y E_y distintas de cero.

Para modos TM, el sistema de ecuación (1.25) y la ecuación de onda se reducen a

$$E_x = -i\frac{1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad (1.26a)$$

$$E_z = -\frac{\beta}{\omega\varepsilon_0\varepsilon} H_y, \quad (1.26b)$$

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0^2\varepsilon - \beta^2) H_y = 0. \quad (1.26c)$$

Y para el modo TE se obtiene

$$H_x = i\frac{1}{\omega\mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial z} \quad (1.27a)$$

$$H_z = \frac{\beta}{\omega\mu_0} E_y \quad (1.27b)$$

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + (k_0^2\varepsilon - \beta^2) E_y = 0. \quad (1.27c)$$

1.3.1 Plasmón superficial en una interfaz

A continuación se trata el caso particular de plasmones superficiales con una sola interfaz ubicado en el plano XY entre un medio dieléctrico ($z > 0$) con una constante dieléctrica real positiva ε_2 y un medio metálico ($z < 0$) descrito a través de una función dieléctrica $\varepsilon_1(\omega)$ como se muestra en la Figura 1.5. Usando el conjunto de ecuaciones (1.26) en ambos medios para ondas TM, se obtiene para $z > 0$

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (1.28a)$$

$$E_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (1.28b)$$

$$E_z(z) = -A_2 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (1.28c)$$

y para $z < 0$

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (1.29a)$$

$$E_x(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (1.29b)$$

$$E_z(z) = A_1 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z}. \quad (1.29c)$$



Figure 1.5: Geometría para la propagación de plasmones superficiales con una única interfaz entre un metal y un dieléctrico.

Considerando continuidad en H_y y E_x obtenemos las siguientes relaciones

$$A_1 = A_2 \quad (1.30a)$$

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}. \quad (1.30b)$$

Haciendo que la expresión H_y cumpla con la ecuación de onda, ecuación (1.26c), se obtiene

$$k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_1 \quad (1.31a)$$

$$k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_2 \quad (1.31b)$$

Combinándolo con la ecuación (1.30b) obtenemos

$$\beta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}. \quad (1.32)$$

Esta expresión, conocida como relación de dispersión para plasmones superficiales, es la condición para la existencia de ondas electromagnéticas que se propagan en la interfaz de dos medios. También se puede demostrar que para el caso de modo TE no pueden existir plasmones superficiales. Por lo tanto, los plasmones superficiales solo pueden existir para una polarización TM.

La Figura 1.6 muestra la relación de dispersión de la ecuación (1.32) para un metal descrito por el modelo de Drude, ecuación (1.18), considerando los casos de una interfaz de aire ($\varepsilon_2 = 1$) y de sílice fundida ($\varepsilon_2 = 2.25$). Para este caso, la frecuencia ω y la constante de propagación β son normalizadas usando ω/ω_p y $\beta c/\omega_p$ respectivamente.

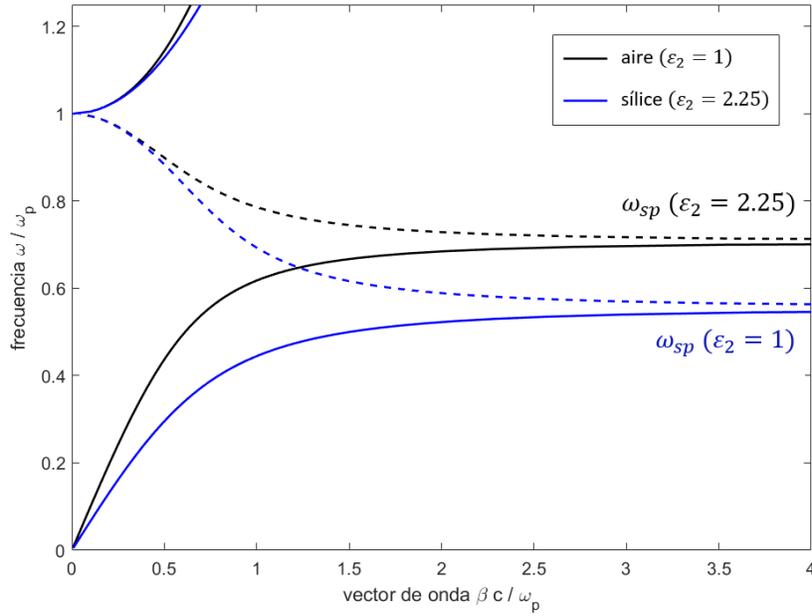


Figure 1.6: Relación de dispersión del plasmón superficial (ecuación (1.32)) en la interfaz entre un metal (modelo de Drude, $\varepsilon_1(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$) y aire (curva negra) y sílice (curva azul).

Para vectores de onda grandes que corresponden a frecuencias altas (mayores que infrarrojo medio), la constante de propagación del plasmón superficial se aproxima a la frecuencia de la superficie del plasmón característica dada por

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_2}}, \quad (1.33)$$

la cual pertenece a los valores de la frecuencia de las asíntotas. Además se observa que los valores de β son imaginarios (representadas por líneas punteadas en la figura 1.6) para los valores de la frecuencia en el rango $\omega_{sp} < \omega < \omega_p$, donde ω

La Figura 1.7 muestra las relaciones de dispersión del plasmón superficial tomando los valores de la función dieléctrica ε_1 de los datos obtenidos por Johnson y Christy [1], para los casos de plata/aire y oro/aire. Se observa que el caso plata/aire, como es de esperar, tiene un comportamiento semejante al obtenido por el modelo de Drude mostrado en la Figura 1.6. Por lo contrario, el caso oro/aire se aleja bastante del modelo de Drude para valores elevados de frecuencia.

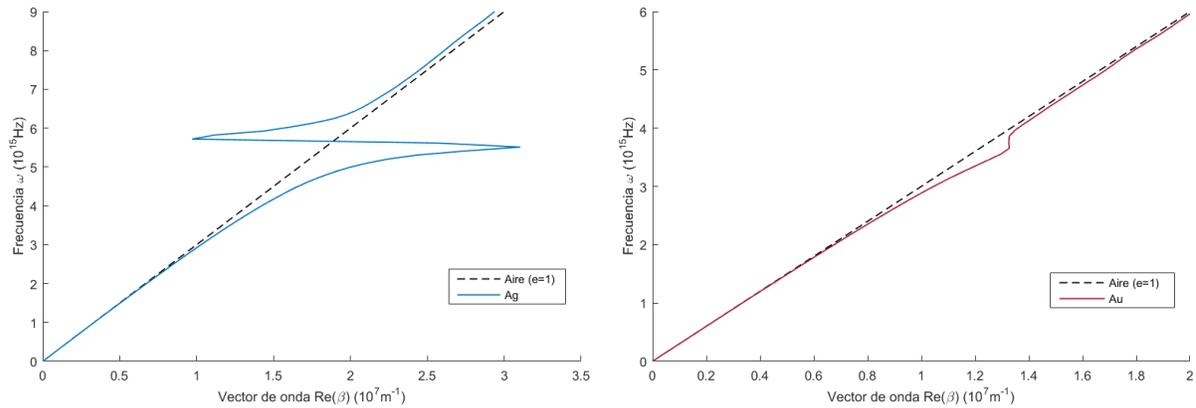


Figure 1.7: Relación de dispersión del plasmón superficial (ecuación (1.32)) en la interfaz, expresada en la ecuación (1.32), entre plata/aire (izquierda) y oro/aire (derecha). Se considero los valores experimentales de ϵ_1 obtenidos de los datos de Johnson y Christy [1]

1.3.2 Plasmón superficial en una sistema de multicapas

Para el caso de plasmones superficiales generados en las interfaces de un sistema de multicapas, nos enfocaremos en un sistema de aire/metal/aire/metal/aire, en la cual una capa de aire de espesor $2a$ separa las 2 capas metálicas de espesor $b - a$ cada una, tal como se muestra en la Figura 1.8.

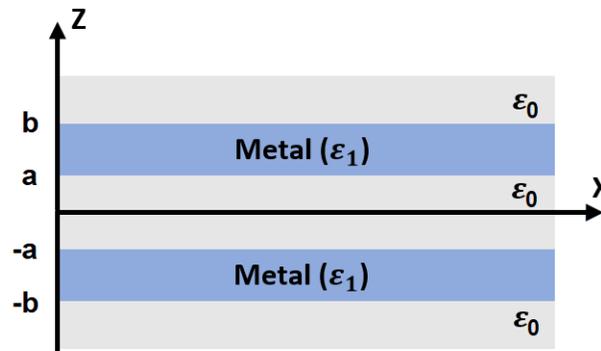


Figure 1.8: Geometría para un sistema de 5 capas aire/metal/aire/metal/aire.

Considerando ondas TM propagándose a largo del eje x obtenemos H_y en función de z

$$H_y(z) = \begin{cases} Ae^{i\beta x} e^{k_1 z}, & \text{para } z > b \\ Be^{i\beta x} e^{k_2 z} + Ce^{i\beta x} e^{-k_2 z}, & \text{para } a < z < b \\ De^{i\beta x} e^{k_3 z} + Ee^{i\beta x} e^{-k_3 z}, & \text{para } -a < z < a \\ Fe^{i\beta x} e^{k_4 z} + Ge^{i\beta x} e^{-k_4 z}, & \text{para } -b < z < -a \\ He^{i\beta x} e^{k_5 z}, & \text{para } z < -b. \end{cases} \quad (1.34)$$

Teniendo en cuenta la simetría en z , podemos ver en la ecuación (1.34) que las constantes cumplen $A = H$, $B = F$, $C = G$, $D = E$, $k_1 = k_3 = k_5$ y $k_2 = k_4$. Asimismo, utilizando el conjunto de ecuaciones (1.26) en ambos medios y las condiciones de contorno en las interfaces obtenemos las siguientes relaciones

$$Ae^{-k_1 b} = Be^{k_2 b} + Ce^{-k_2 b} \quad (1.35a)$$

$$Ae^{-k_1 b} = -\frac{Be^{k_2 b}}{\varepsilon_1} + \frac{Ce^{-k_2 b}}{\varepsilon_1} \quad (1.35b)$$

$$Be^{k_2 a} + Ce^{-k_2 a} = D(e^{k_1 a} + e^{-k_1 a}) \quad (1.35c)$$

$$\frac{Be^{k_2 b}}{\varepsilon_1} - \frac{Ce^{-k_2 b}}{\varepsilon_1} = D(e^{k_1 a} - e^{-k_1 a}) \quad (1.35d)$$

$$k_1^2 = \beta^2 - (\omega/c)^2 \varepsilon_1 \quad (1.35e)$$

$$k_2^2 = \beta^2 - (\omega/c)^2 \varepsilon_2. \quad (1.35f)$$

La Figura 1.9 muestra las relaciones de dispersión del plasmón superficial considerando los valores de función dieléctrica ε_2 obtenidos por Johnson y Christy [1], para los metales: plata (izquierda) y oro (derecha), considerando varios valores de $b = \{75, 100, 200\}$ nm y $a = 50$ nm. Además, se comparó con los resultados para $b \rightarrow \infty$ calculados en [2], mostrando tendencias muy próximas a los valores de $b = 200$ nm.

Para este tipo de estructuras es posible el confinamiento de energía, consiguiendo un incremento del campo eléctrico de forma localizada entre $-a < z < a$ (ver Figura 1.10). Sin embargo, este fenómeno cobra mayor importancia en nanoestructuras como nanocables o nanopar-

ticulas.

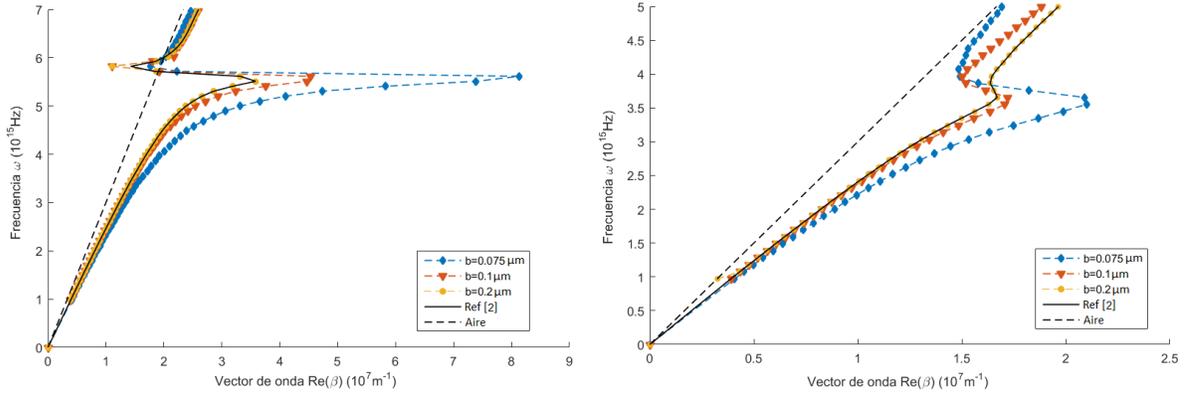


Figure 1.9: Relación de dispersión del plasmón superficial para un sistema de multicapas (ecuación (1.35f)) de aire/plata/aire/plata/aire (gráfico izquierdo) y aire/oro/aire/oro/aire (gráfico derecho), para los valores geométricos de $a = 50\text{nm}$ y $b = \{75, 100, 200\}\text{nm}$. considerando los valores de $\varepsilon_1(\omega)$ obtenidos de los datos Johnson y Christy [1]. Se comparó con los resultados para una interfaz metal/aire/metal ($b \rightarrow \infty$) desarrollado en [2].

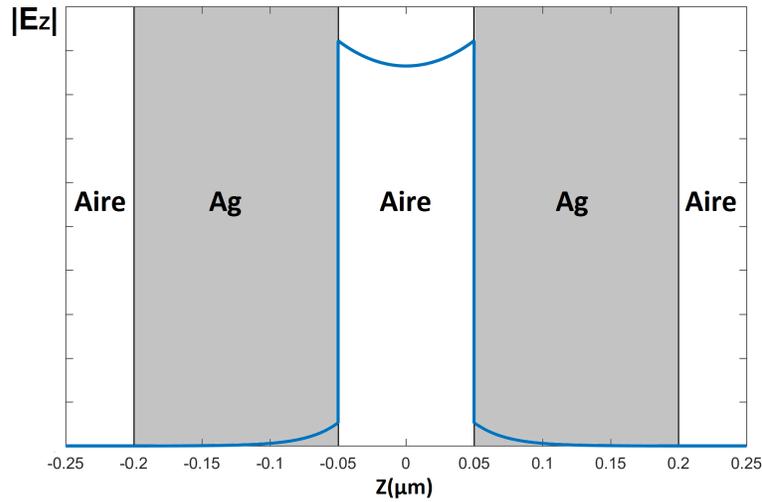


Figure 1.10: Distribución de $|E_z|$ en función de la coordenada z , obtenida reemplazando las ecuaciones (1.34) y (1.35f) en (1.26b), para un sistema de multicapas de aire/plata/aire/plata/aire con $a = 50\text{nm}$ y $b = 200\text{nm}$.

1.3.3 Plasmón superficial en nanopartículas

Así como los plasmones superficiales pueden ser originadas por la propagación de una onda electromagnética en una interfaz entre un medio dieléctrico y un conductor, también pueden

ser excitados de forma localizada (excitaciones sin propagación) en nanopartículas metálicas llamadas plasmones de superficie localizados, generando distintos modos de resonancia relacionadas con la carga superficial. El siguiente análisis se enfocará en el estudio de una pequeña partícula de dimensiones nanométricas menores a la longitud de onda (λ) del campo electromagnético oscilante. Para ello, se considera una esfera de radio R , donde $\lambda \gg 2R$. Permitiendo aproximar la ecuación de Helmholtz del potencial eléctrico escalar ($\nabla^2\phi(\mathbf{r}) + K^2\phi(\mathbf{r}) = 0$) a una ecuación Laplaciana ($\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = 0$). Esta aproximación es conocida como análisis cuasiestático.

En este análisis se resuelve las ecuaciones Laplacianas en los medios 1 y 2 considerando una nanopartícula esférica de radio R como se muestra en la Figura 1.11.

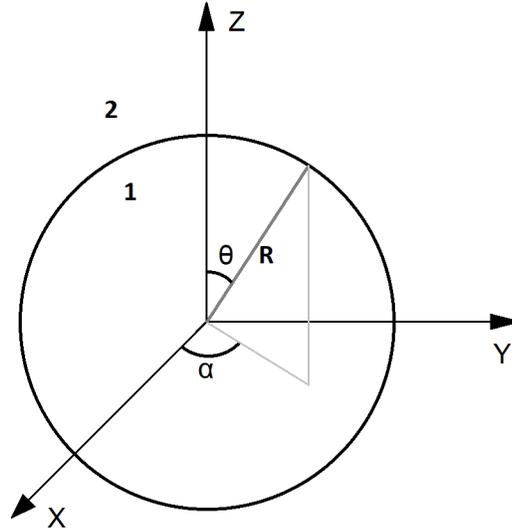


Figure 1.11: Geometría de la nanopartícula.

La solución de la ecuación de Laplace en coordenadas esféricas se puede expresar de la siguiente forma

$$\phi_i(r, \theta, \alpha) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left(\frac{A_i^{m,n}}{r^{n+1}} + B_i^{m,n} r^n \right) P_n^m(\cos\theta) e^{im\alpha} \quad (1.36)$$

donde $A_i^{m,n}$ y $B_i^{m,n}$ son constantes, y P_n^m es el polinomio asociado de Legendre. Considerando las restricciones físicas en el medio $i = 1$ (para $0 < r < R$), las constantes $A_1^{m,n}$ son anuladas dado que ϕ_1 no puede ser infinito para valores de $r \rightarrow 0$. Del mismo modo, la constante $B_2^{m,n}$

es anulada en el medio $i = 2$ (para $r > R$) al considerar que ϕ_2 debe adoptar valores finitos para $r \rightarrow \infty$. Tomando en cuenta estas consideraciones físicas, podemos expresar las ecuaciones (1.36) de la siguiente manera

$$\phi_1(r, \theta, \alpha) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_1^{m,n} r^n P_n^m(\cos\theta) e^{im\alpha} \quad (1.37a)$$

$$\phi_2(r, \theta, \alpha) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{A_2^{m,n}}{r^{n+1}} P_n^m(\cos\theta) e^{im\alpha}. \quad (1.37b)$$

Ademas, considerando las condiciones de contorno $\phi_1|_{r=R} = \phi_2|_{r=R}$ y $\varepsilon_1 \partial\phi_1/\partial r|_{r=R} = \varepsilon_2 \partial\phi_2/\partial r|_{r=R}$ para la esfera metálica de radio R , llegamos a la siguiente relación

$$B_1^{n,m} R^n = \frac{A_2^{n,m}}{R^{n+1}} \quad (1.38a)$$

$$\varepsilon_1 n B_1^{n,m} R^n = -\varepsilon_2 (n+1) \frac{A_2^{n,m}}{R^{n+1}} \quad (1.38b)$$

Con el fin obtener una solución no trivial hacemos cumplir la siguiente expresión

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = -\frac{n+1}{n}, \quad (1.39)$$

donde n puede tomar los valores enteros 1, 2, 3, ...

Considerando un modelo de Drude expresada en la ecuación (1.18) para $\varepsilon_1(\omega)$ correspondiente a la esfera metálica y tomando en cuenta $\varepsilon_2 = 1$, obtenemos de la anterior ecuación la siguiente relación para la frecuencia de resonancia ω_{res} .

$$\omega_{res} = \omega_p \sqrt{\frac{n}{2n-1}}. \quad (1.40)$$

Por otra parte, la densidad de carga superficial definida como $\sigma_s = \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}$ se puede expresar en función de $\phi(r)$ de la siguiente manera

$$\sigma_s = \varepsilon_0 (\varepsilon_1 - 1) \frac{\partial\phi_1}{\partial r}(r = R) \quad (1.41)$$

Utilizando las ecuaciones (1.37a) en (1.41) obtenemos

$$\sigma_s = \varepsilon_0(\varepsilon_1 - 1) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n n R^n B_1^{n,m} P_n^m(\cos\theta) e^{im\alpha} \quad (1.42a)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \hat{B}_{n,m} P_n^m(\cos\theta) e^{im\alpha} \quad (1.42b)$$

La Figura 1.12 muestra algunas distribuciones de ω_s para los valores de $n = \{1, 2, 3\}$, los cuales relacionados con los modos de resonancia de una nanopartícula esférica.

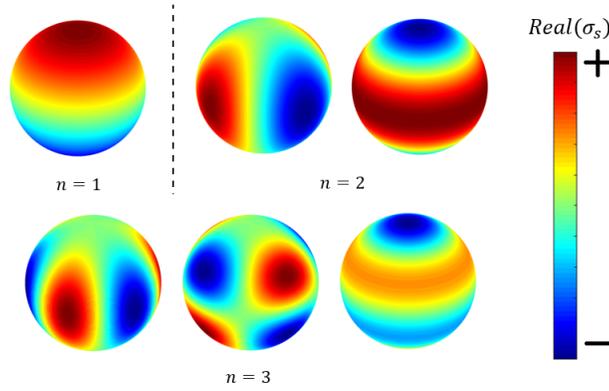


Figure 1.12: Modos de resonancia de la carga superficial de una nanopartícula obtenidas en la ecuación (1.42b)

Se observa de la ecuación (1.40) que para un valor de $n = 1$ obtenemos que $\omega_{res} = \omega_p$, el cual es correspondiente a un plasmón volumétrico. Además, para valores de $n \gg 1$ obtenemos $\omega_{res} = \omega_p/\sqrt{2}$ relacionado con la frecuencia del plasmón superficial para una interfaz infinita expresada en la ecuación (1.33), la cual se consigue por la longitud de onda del plasmón superficial presente valores bajos ($\lambda_{SPP} \ll 2R$) obtenidos para valores altos de n .

También podemos resaltar que las formas de los modos de resonancia no depende de la longitud de radio de la esfera en este caso donde $\lambda \gg 2R$, lo cual puede cambiar para $\lambda \sim 2R$ en donde el análisis cuasiestático pierde validez y nos vemos forzados a usar otro tipo de análisis como la teoría de Mie. Sin embargo, estos métodos pueden ser utilizados solo para geometrías simples como como esferas o cilindros. En la presente tesis se estudió los plasmones superficiales en geometrías más complejas mediante el uso de simulaciones computacionales electromagnéticas.

Capítulo 2

Simulación electromagnética

La dispersión electromagnética por partículas es una área de investigación activa con gran relevancia para campos tan diversos como la ciencia atmosférica, oceanografía, astronomía y ciencias de la ingeniería. Los trabajos de Mie [20] y Debye [21] consideran la dispersión electromagnética por partículas esféricas. Actualmente existen una gran cantidad de métodos para resolver este tipo de problemas para partículas no esféricas o de geometría arbitraria de forma numérica como por ejemplo el método de separación de variables (SVM), el método de dominio de tiempo de diferencia finitas (FDTD) [22, 23], el método de elemento finitos (FEM) [24, 25], el método de líneas (MoL) [26], el método de los momentos (MoM) [27], el método de aproximación discreta del dipolo (DDA) [28–31], etc. Una descripción general sobre varios de estos métodos fue realizado por Kahnert [32]. En esta tesis, se inclinó por el uso de del método de la DDA por las propiedades y ventajas que este posee, descritas a continuación.

2.1 Método de Aproximación de dipolos discretos

Las soluciones exactas a las ecuaciones de Maxwell, como se desarrolló en el capítulo 1, son conocidas para geometrías simples, por lo que usualmente se requieren métodos aproximados para problemas de investigación aplicada. La DDA es un método numérico que tiene como objetivo calcular la dispersión de radiación de partículas con geometría arbitraria. El método de DDA consta en dividir un sólido en pequeños cubos iguales o celdas cubicas, a los cuales

se le asocia un dipolo, con el fin de calcular el momento dipolar \mathbf{p}_j (en las coordenadas x , y , z) de cada dipolo encerrado en sus respectivas celdas cubicas. Esta división del solido no implica una aproximación física en el método numérico, produciendo resultados muy precisos. Sin embargo esta precisión puede consumir bastantes recursos computacionales, como memoria y procesadores, para casos de geometrías más compleja que necesiten una gran cantidad de dipolos. El cálculo del DDA implica resolver un sistema de ecuaciones lineales donde \mathbf{p}_j son las incógnitas; generalmente se realiza en los siguientes pasos [28]:

- a. Cargar o crear las coordenadas de los dipolos.
- b. Cargar o asignar la polarizabilidad α_j a cada dipolo,
- c. Calcular el campo incidente $\mathbf{E}_{inc,j}$ en cada dipolo,
- d. ensamblar la matriz de interacción \mathbf{A} y
- e. Resolver la ecuación lineal y obtener \mathbf{p}

Conociendo \mathbf{p}_j , otras cantidades como el campo disperso, la fuerza del dipolo, el vector de Poynting, etc. se pueden calcular.

2.1.1 Coordenadas de dipolos

El sólido del cual se va a realizar el estudio está definido geoméricamente por una cantidad de celdas cúbicas de arista d , las cuales están relacionados con los dipolos. Se define las coordenadas de un dipolo mediante

$$\mathbf{r}_j = (j_x \cdot d, j_y \cdot d, j_z \cdot d) + \mathbf{r}_0 \quad (2.1a)$$

$$\mathbf{j} = (j_x, j_y, j_z) \quad (2.1b)$$

donde j es el indice que identifica cada dipolo y sus componentes son $j_x \in \{1, 2, \dots, N_x\}$, $j_y \in \{1, 2, \dots, N_y\}$ y $j_z \in \{1, 2, \dots, N_z\}$, siendo $N_L = N_x N_y N_z$ el número de celdas en un volumen rectangular.

La principal ventaja del DDA es que es completamente flexible con respecto a la geometría del sistema, estando limitado solo por la necesidad de usar una separación interdipolar d lo suficientemente pequeña. También es necesario tener en cuenta la longitud de onda λ al momento de definir las coordenadas de los dipolos. Los estudios numéricos (Draine y Goodman [33]; Draine y Flatau [31]) indican que la relación entre d y λ debe satisfacer,

$$kd|m| < 1 \quad (2.2)$$

donde $m = \sqrt{\varepsilon}$ es el índice de refracción complejo del material a simularse y $k = 2\pi/\lambda$.

2.1.2 Polarizabilidad

El campo eléctrico \mathbf{E}_j , visto por el j -ésimo dipolo, causa que el dipolo se polarice o adquiera un momento dipolar \mathbf{p}_j según la expresión

$$\mathbf{p}_j = \alpha_j \mathbf{E}_j, \quad (2.3)$$

donde α_j es la polarizabilidad del j -ésimo dipolo. La implementación original de DDA, desarrollada por Purcell y Pennypacker [30], usó la polarizabilidad de Clausius-Mossotti para una celda cúbica de dimensión d ,

$$\alpha_j^{CM} = \frac{3d^3 (\varepsilon_j - 1)}{4\pi (\varepsilon_j + 2)}. \quad (2.4)$$

Actualmente se utiliza la relación de dispersión de la celda (LDR) implementada en [34]:

$$\alpha_j^{LDR} = \frac{\alpha_j^{CM}}{1 + \frac{\alpha_j^{CM}}{d^3} [(b_1 + \varepsilon_j b_2 + \varepsilon_j b_3 S)(kd)^2 - \frac{2}{3}i(kd)^3]} \quad (2.5a)$$

$$S \equiv \sum_{j=1}^3 (\hat{a}_j \hat{e}_j)^2 b_1 = -1.891 \quad (2.5b)$$

$$b_2 = 0.164 \quad (2.5c)$$

$$b_3 = -1.77 \quad (2.5d)$$

donde \hat{a} y \hat{e} son los vectores unitarios que definen la dirección y polarización de la onda electro-

magnética incidente, y los valores de las constantes b_1 , b_2 y b_3 son independientes del material.

2.1.3 Sistema lineal de ecuaciones

El sistema de ecuaciones puede ser construido inicialmente de la siguiente manera

$$\mathbf{E}_j = \mathbf{E}_{inc,j} - \sum_{k \neq j} \mathbf{A}_{jk} \cdot \mathbf{p}_k, \quad (2.6)$$

la cual se deriva de las ecuaciones de Maxwell. La matriz \mathbf{A}_{jk} , definida en Goodman y Draine [35], se obtiene de la función de Green diádica desarrollada en la sección B

$$\mathbf{A}_{jk} = \frac{e^{ikr_{jk}}}{r_{jk}} \left[k^2 (\hat{\mathbf{r}}_{jk} \hat{\mathbf{r}}_{jk} - \mathbf{I}) + \frac{ikr_{jk} - 1}{r_{jk}^2} (3\hat{\mathbf{r}}_{jk} \hat{\mathbf{r}}_{jk} - \mathbf{I}) \right], \quad j \neq k \quad (2.7)$$

donde r_{jk} es la distancia del punto \mathbf{r}_j a \mathbf{r}_k y $\hat{\mathbf{r}}_{jk}$ es el vector unitario correspondiente. De la relación de polarizabilidad tenemos

$$\mathbf{A}_{jj} = \alpha_j^{-1}, \quad (2.8)$$

entonces

$$\mathbf{E}_{inc,j} = \mathbf{A}_{jj} \cdot \mathbf{p}_j + \sum_{k \neq j} \mathbf{A}_{jk} \cdot \mathbf{p}_k \quad (2.9)$$

o de forma más simplificada

$$\sum_{k=1}^N \mathbf{A}_{jk} \cdot \mathbf{p}_k = \mathbf{E}_{inc,j}. \quad (2.10)$$

Nótese que \mathbf{A}_{jk} solo depende de la diferencia entre índices es decir que $\mathbf{A}_{jk} = \mathbf{A}'_{j-k}$.

2.1.4 Solución de la ecuación lineal

Si bien para casos simples, con pocos dipolos, la solución de estas ecuaciones es bastante simple y directa. Al aumentar el número de incógnitas con el fin de aumentar la precisión o resolver casos con geometrías complicadas, esta puede requerir una gran cantidad de memoria y por lo tanto un alto costo computacional. Para nuestra área de interés, reproducir el incremento del campo eléctrico producido por el plasmón superficial en una separación de cilindros de 5

nm a 30 nm para un diámetro de 360 nm y longitud de hasta 2000 nm conlleva un gran costo computacional. Para abordar estos tipos de casos, se utilizó el método de gradiente conjugado usando transformada rápida de Fourier (FFT) para resolver el sistema de ecuaciones lineales (2.10) desarrollada por Goodman et al. [35]. Para esto se duplica el número de índices (por ejemplo $j_x \in \{1, 2, \dots, 2N_x\}$) haciendo \mathbf{A}'_j y \mathbf{p}_j periódicos en cada dimensión ($\mathbf{p}_{(j_x \pm 2N_x, j_y, j_z)} = \mathbf{p}_{(j_x, j_y, j_z)}$), teniendo en cuenta que $\mathbf{p}_j = 0$ si $N_x < j_x \leq 2N_x$, $N_y < j_y \leq 2N_y$ o $N_z < j_z \leq 2N_z$. Entonces el producto de la ecuación (2.10) se puede expresar

$$\mathbf{E}_{inc,j} = \sum_{j_x=0}^{2N_x} \sum_{j_y=0}^{2N_y} \sum_{j_z=0}^{2N_z} \mathbf{A}'_{j-k} \cdot \mathbf{p}_j = \sum'_j \mathbf{A}'_{j-k} \cdot \mathbf{p}_j. \quad (2.11)$$

Ya que la ecuación (2.11) es una convolución, se puede aplicar la transformada de Fourier, obteniendo

$$\hat{\mathbf{E}}_{inc,n} = \hat{\mathbf{A}}'_n \cdot \hat{\mathbf{p}}_n, \quad (2.12)$$

donde $\hat{\mathbf{E}}_{inc}$, $\hat{\mathbf{A}}'$ y $\hat{\mathbf{p}}$ son las correspondientes transformadas discretas de Fourier de \mathbf{E}_{inc} , \mathbf{A}' y \mathbf{p} , de la siguiente manera

$$\hat{\mathbf{E}}_{inc,n} = \sum'_j \mathbf{E}_{inc,j} \exp \left[i \left(\frac{n_x i_x}{2N_x} + \frac{n_y i_y}{2N_y} + \frac{n_z i_z}{2N_z} \right) \right]. \quad (2.13)$$

Se puede calcular \mathbf{E}_{inc} mediante la inversa de la ecuación (2.13). La evaluación de $\hat{\mathbf{A}}'_n \cdot \hat{\mathbf{p}}_n$ para cada n implica $O(N_L)$ operaciones y las transformadas de Fourier requieren $O(N_L \ln N_L)$ operaciones con el algoritmo FFT. Por lo tanto, $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ puede evaluarse en $O(N_L \ln N_L)$ operaciones en lugar de $O(N_L^2)$ utilizando FFT para luego implementar el algoritmo del método de gradiente conjugado para resolver la ecuación lineal (2.10).

Una vez obtenido el vector \mathbf{p}_j para cada dipolo, se puede calcular la dispersión del campo eléctrico \mathbf{E}_{sca} para una posición arbitraria \mathbf{r} mediante la siguiente formula

$$\mathbf{E}_{sca}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \frac{e^{ikr_j}}{r_j} \left[k^2 (\hat{\mathbf{r}}_j \hat{\mathbf{r}}_j - \mathbf{1}_3) + \frac{ikr_j - 1}{r_j^2} (3\hat{\mathbf{r}}_j \hat{\mathbf{r}}_j - \mathbf{1}_3) \right] \cdot \mathbf{p}_j \quad (2.14)$$

donde r_j es la distancia del punto \mathbf{r} al dipolo j y $\hat{\mathbf{r}}_j$ es el vector unitario de \mathbf{r}_j y r_j .

La Figura 2.1 muestra un ejemplo, donde (a) presenta los momentos dipolares expresados mediante flechas y (b) la distribución de $|\mathbf{E}|^2/E_0^2$ obtenida mediante la ecuación (2.14), donde $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{sca} + \mathbf{E}_0$. Cabe mencionar que el calculo de \mathbf{E}_{sca} , también es calculado usando FFT en las coordenadas de los dipolos generados, debido al alto costo computacional que llevaría hacerlo de forma directa.

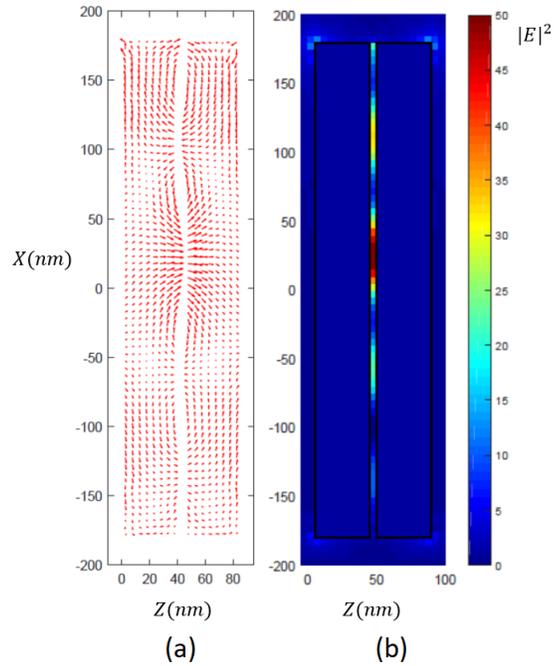


Figure 2.1: Representación de (a) los momentos dipolares y (b) distribución de $|\mathbf{E}|^2/E_0^2$ en el plano XZ.

Capítulo 3

Cálculo del campo eléctrico

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del cálculo de la dispersión del campo eléctrico. Utilizando el programa DDSCAT 7.3.3 [36], se importaron las coordenadas de cada dipolo y los parámetros de entrada. Estos últimos fueron generados para cada geometría estudiada mediante un código en FORTRAN a partir de los parámetros geométricos L , C , D y e detallados en el esquema de la Figura 3.1, donde se definen los casos A y B. El caso A representa cuando la recubierta de oro abarca hasta los extremos, mientras que el caso B es cuando el oro depositado se limita al ancho del cilindro. Para todos los casos se consideró un diámetro constante en los cilindros de oro de 360nm y un campo electromagnético incidente de longitud de onda de 633nm, polarizada en z y con una amplitud del campo eléctrico de E_0 , así como un tamaño de celdilla de 5nm. La parte real e imaginaria de la constante dieléctrica que se utilizó en la simulación fueron $\varepsilon_1 = -11.8$ y $\varepsilon_2 = -1.22$ respectivamente, las cuales se obtuvieron de [1]. Con el objetivo de cuantificar el incremento localizado del campo eléctrico para distintas configuraciones geométricas se realiza el cálculo del EF, para ello definimos primero el factor de incremento de la intensidad del campo eléctrico (IEF) a una frecuencia ω de la siguiente manera,

$$IEF(\omega) = |E(\omega)|^2 / |E_0|^2, \quad (3.1)$$

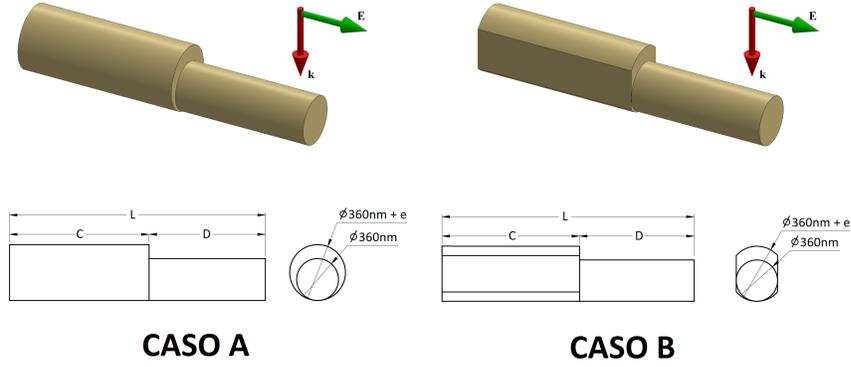


Figure 3.1: Representación esquemática de los nanocilindros estudiados y sus parámetros geométricos.

donde $E(\omega)$ es el campo eléctrico y E_0 es la amplitud del campo eléctrico incidente. Denotando las frecuencias de excitación (láser) y de Raman como ω_L y ω_R , respectivamente, EF es generalmente [37],

$$EF = IEF(\omega_L) \times IEF(\omega_R). \quad (3.2)$$

En la práctica es común aproximar $\omega_L \approx \omega_R$ con el fin de facilitar los cálculos, teniendo como expresión final

$$EF = |E(\omega_L)|^4 / |E_0|^4. \quad (3.3)$$

Para el caso de los nanocilindros se tomó un plano paralelo a una de las caras del cilindro a 2.5nm de dicha cara y se realizó el cálculo de EF promedio mediante la siguiente fórmula

$$EF = \frac{\int |E|^4 / E_0^4 dS}{\int dS}, \quad (3.4)$$

donde dS corresponde a un diferencial de área. Esta definición de EF es considerada tanto como para el caso de un solo cilindro como para el de 2 cilindros enfrentados.

La Figura 3.2 presenta esquemáticamente la metodología utilizada para el cálculo de EF, donde los parámetros de entrada son la longitud de onda incidente ($\lambda = 633\text{nm}$), dirección de la onda incidente (k), parámetro de red (5nm), las dimensiones de los cilindros (como L , C , e , etc) y la tolerancia del método iterativo (10^{-6}). Estos parámetros son leídos por el código `filescreator.f90`, el cual fue codificado en `fortran90` con el objetivo de los archivos

de entrada `ddscat.par`, `ddspostprocess.par` y `shape.dat` necesarios para el programa DDSCAT 7.3.3, el cual proporciona los valores de $|E|^2$ en cada coordenada en el archivo `VTRputput.vtr`, que a su vez es leído por el programa `readresults.f90` para calcular EF mediante la ecuación 3.4.

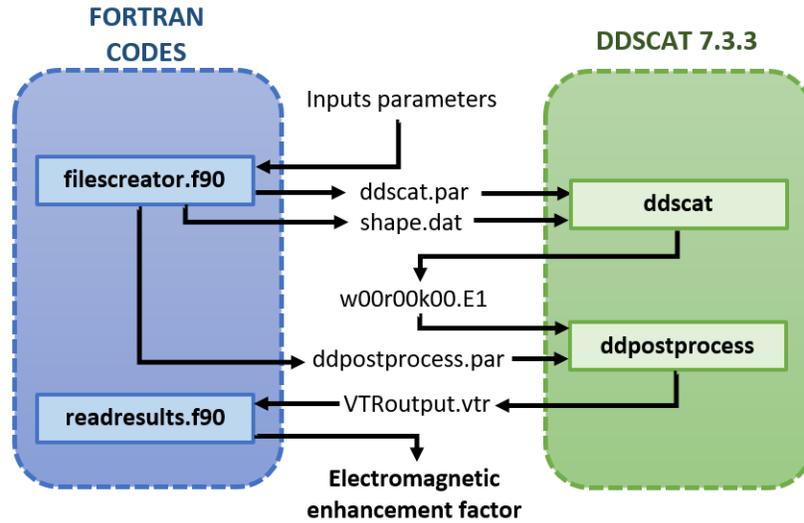


Figure 3.2: Esquema gráfico del cálculo de EF.

3.1 Cálculo de EF en un solo cilindro

Para empezar se considera un solo nanocilindro de 360nm de diámetro y con una longitud L que varía desde 40nm a 2600nm y $e = 0$. La dimensión de la celda o celdilla considerada en la DDA fue de 5nm. La Figura 3.3(a) muestra una distribución del EF en función de la longitud variable L del nanocilindro, en el cual se puede observar cierta periodicidad de EF. Adicionalmente, se realizó un ajuste de curva a una función múltiplos de Lorentz con el fin de obtener la ubicación aproximada de los picos, localizados en L igual a 187, 767, 1349, 1943 y 2543nm. En esta figura se puede observar que los picos de EF mayores valores mientras menor sea el valor de la longitud L , especialmente en el primer pico donde L es menor que la longitud de incidente de 633nm ($L < \lambda$).

La Figura 3.3(b) muestra la caída de los valores de EF en los picos obtenidos en el ajuste de curvas, siendo la diferencia entre el primer pico y el segundo la más pronunciada, para luego

obtener una caída mas suave entre los demás picos. Por otro lado, la Figura 3.3(c) muestra la separación que hay entre el pico n y $n + 1$, la cual varía de 580 a 600nm y tiende ser una constante cuanto más se separen las caras extremas del cilindro. Esto quiere decir que EF oscila periódicamente en función de la longitud del nanocilindro. Los picos de la gráfica ocurren cuando la frecuencia de la luz entra en resonancia con los modos de vibración de los plasmones de la superficie λ_{SPP} .

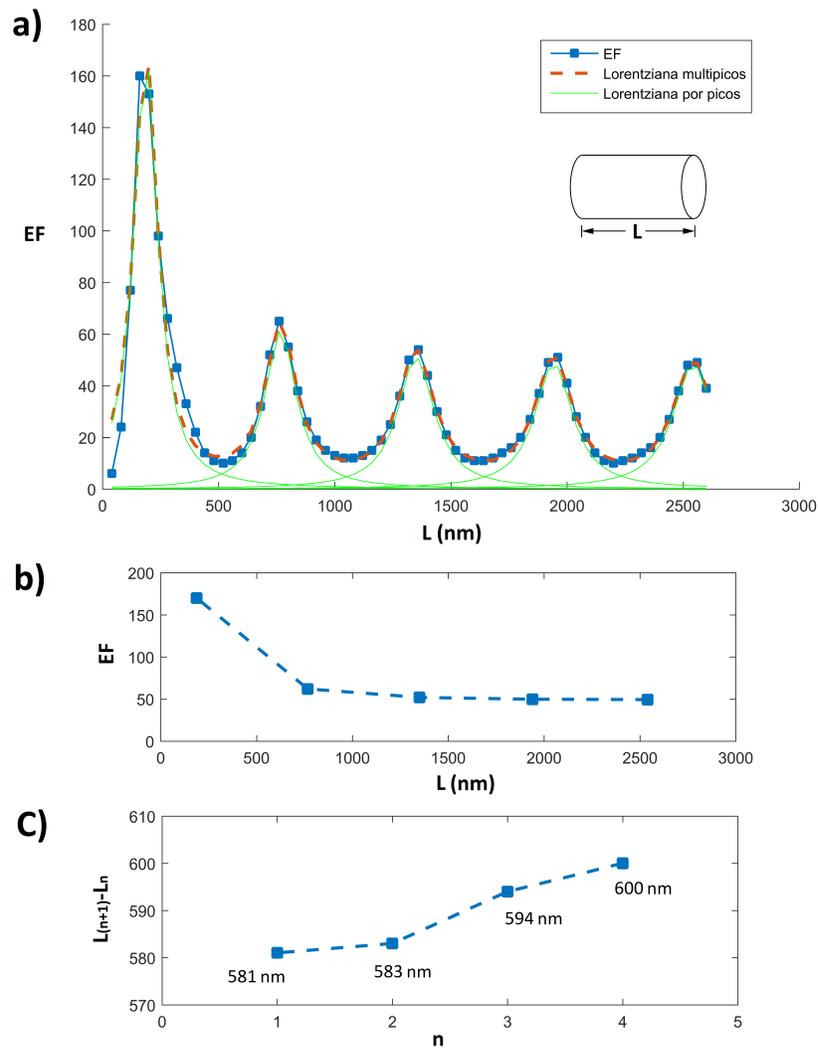


Figure 3.3: **(a)** Distribución de EF para varios valores de L considerando un único nanocilindro con $e = 0$ incluyendo a una curva Lorentziana de 5 picos. **(b)** Distribución de los valores máximos de EF obtenidos del ajuste de curva. **(c)** separación entre los picos n y $n + 1$ obtenidos del ajuste de curva.

La influencia de los nuevos parámetros geométricos (C , D , L y e) en un solo cilindro se pueden observar en la Figura 3.4 para ambos casos A y B, tomando constante $C = 1200\text{nm}$. El incremento del parámetro e permite la aparición de nuevos picos intermedios, producto del origen de nuevos plasmones superficiales, que aumentan en intensidad con e , mientras que los valores de EF en los picos originales (es decir en la posición de los picos encontrados a $e = 0$) van disminuyendo en el rango de valores de $e = \{40, 80, 120, 200, 320\}\text{nm}$.

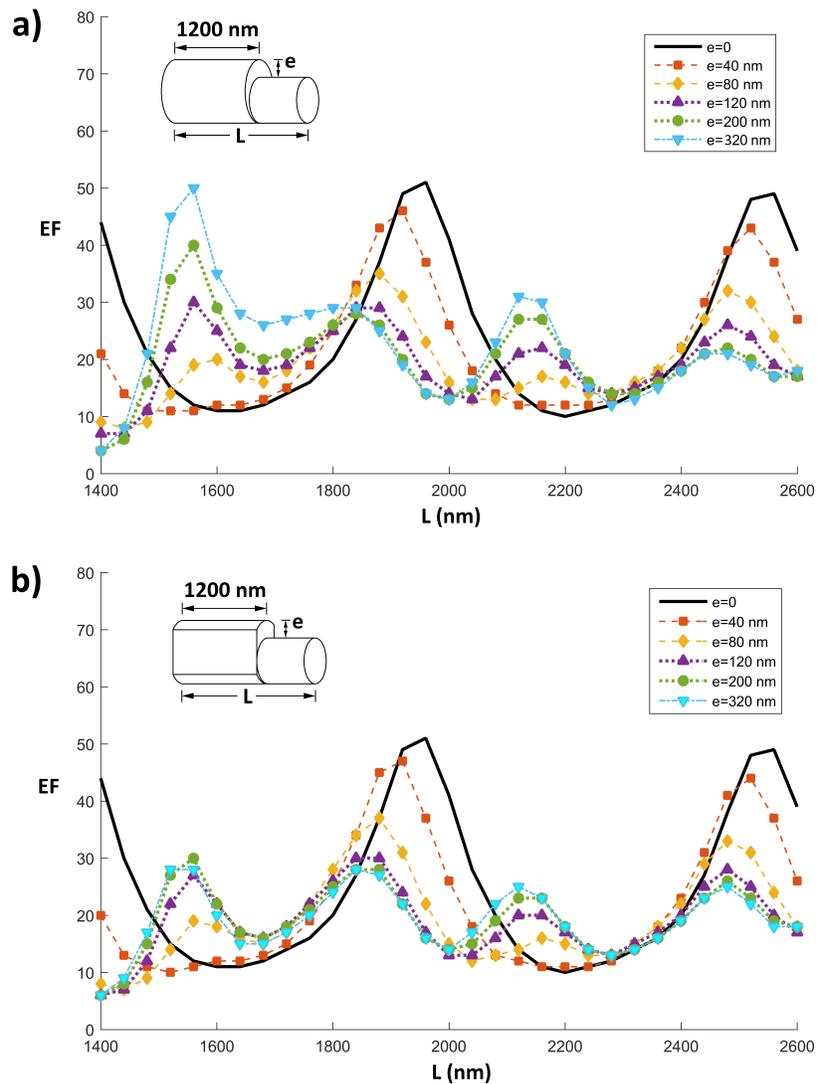


Figure 3.4: Distribución de EF vs. L para varios valores de e considerando un único nanocilindro y comparados con EF obtenido de para $e = 0$. (a) Caso A y (b) Caso B.

3.2 Cálculo de EF en dos cilindros enfrentados

El cálculo de dos cilindros separados por una cavidad y sin recubrimiento de oro fue estudiado por Qin et al. [5], donde se fijó un diámetro de 360nm y se evalúa la influencia del largo de los cilindros y la separación entre ellos en el campo eléctrico excitado en la cavidad. En la Figura 3.5(a) reproducimos el cálculo de $|\mathbf{E}|^2/E_0^2$, las cuales fueron calculadas en un plano paralelo a una de las caras enfrentadas ubicada a 2.5nm de dicha cara, siendo la de mayor intensidad 50 (rojo) y de menor 0 (azul). En esta figura se muestra que el campo eléctrico en la cavidad no necesariamente es más intenso entre menor se la separación entre cilindros. Por otra parte, el estudio de la periodicidad y de la influencia de la cavidad de EF para un amplio rango de valores de L (de 40nm hasta 2000nm) fue desarrollado por Pedano et al. [19] y Li et al. [13]. La Figura 3.5(b) grafica la distribución EF para varios tamaños de la cavidad, Y , y una longitud constante de ambos cilindros ($L = 1200\text{nm}$), donde se observa la existencia de un valor óptimo de la separación entre cilindros cercano a los 25nm.

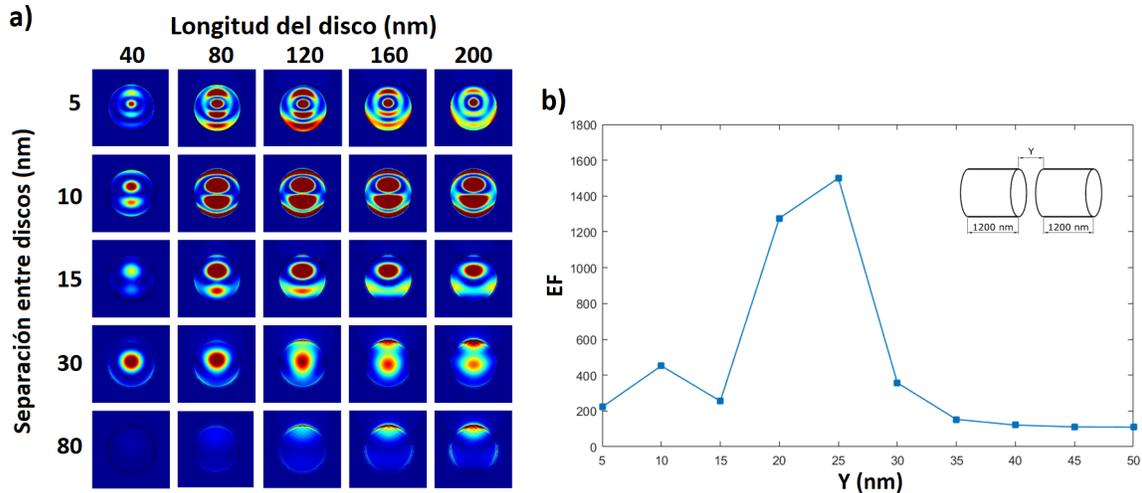


Figure 3.5: **(a)** Distribución de $|\mathbf{E}|^2/E_0^2$ para varios valores de longitud y separación de los cilindros. **(b)** Distribución de EF para varios valores de Y considerando dos nanocilindros enfrentados simétricamente.

En la Figura 3.6(a) se muestra una distribución de EF en función de la longitud L , tomando en cuenta una geometría simétrica y una separación entre cilindros constante de 25nm. Al igual que en el caso de un solo cilindro, EF muestra cierta periodicidad al variar el parámetro L ,

con un decaimiento más suave en los valores de EF en los picos (ver Figura 3.6(b)). Los picos encontrados en esta distribución mediante ajuste de curva, ubicados en L igual a 132, 624, 1182, 1743 y 2302nm; alcanzan los valores de 1890, 1782, 1728, 1610 y 1482 respectivamente. La Figura 3.6(c) muestra la separación que hay entre el pico n y $n + 1$, por cual varia de 490 a 560nm, manteniéndose constante en 560nm a medida que aumente L .

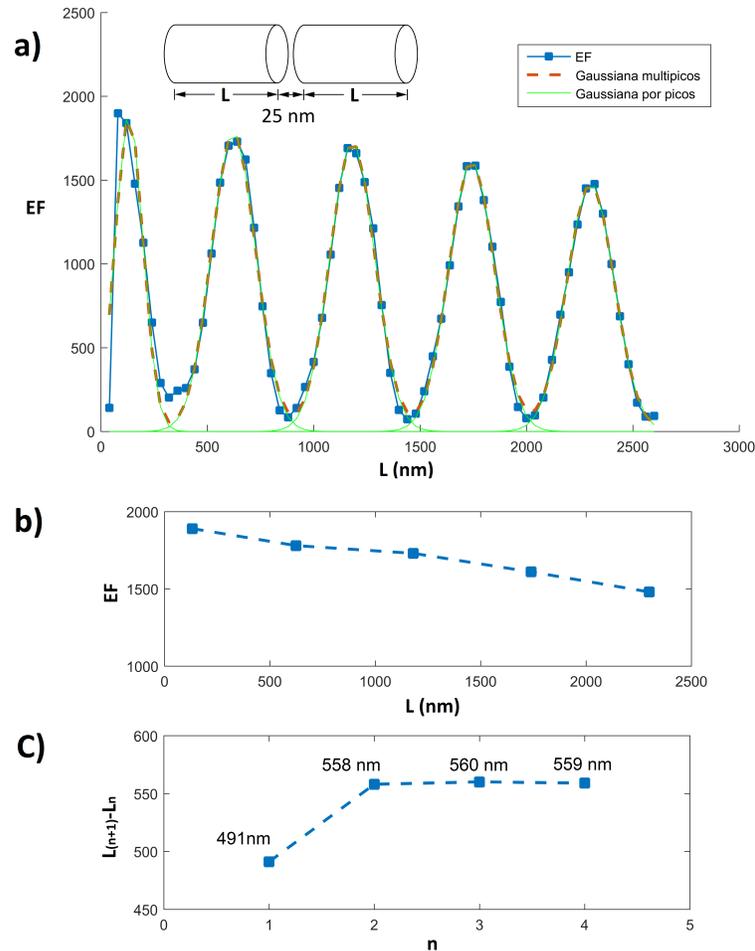


Figure 3.6: **(a)** Distribución de EF para varios valores de L considerando dos nanocilindros de $e = 0$ enfrentados simétricamente, separados por 25nm y con un ajuste de curva Gaussiana de multipicos. **(b)** Distribución de los valores máximos de EF obtenidos del ajuste de curva. **(c)** Separación entre los picos n y $n + 1$ obtenidos del ajuste de curva.

La influencia de los parámetros geométricos (D , L y e), que se presentan en la Figura 3.1 para dos cilindros enfrentados, se puede observar en la Figura 3.7 para ambos casos A y B, tomando constante $C = 1200$ nm. El incremento del parámetro e permite la aparición de nuevos

picos, producto del origen de nuevos plasmones superficiales generados en el recubrimiento de los cilindros. Ambos casos muestran una gran mejoría del campo eléctrico en comparación al caso sin recubrimiento ($e = 0$). Además, se observan picos que disminuyen en intensidad conforme aumenta e , así como otros picos que logran grandes excitaciones del campo eléctrico con valores de hasta $EF = 4378$ ($e = 120\text{nm}$, $L = 1680\text{nm}$) en el Caso A y hasta $EF = 5242$ ($e = 320\text{nm}$, $L = 2160\text{nm}$) en el Caso B.

La Figura 3.8 muestra las distribuciones de $|\mathbf{E}|^2/E_0^2$ en toda la superficie de los nanocilindros para algunas longitudes de L que presentan los mayores valores de EF para el Caso A (ver Figura 3.8(a),(b)) y para el Caso B (ver Figura 3.8(c),(d)). Los valores de $|\mathbf{E}|^2/E_0^2$ llegan a superar los 200. Se ajustó las distribuciones de colores, relacionando los valores más intensos de color rojo para valores mayores o iguales a 10, con el fin de poder observar las distribuciones de las superficies radiales del cilindro. A pesar de su leve intensidad, la estructura de las distribuciones poseen gran influencia en los valores de EF por su comportamiento ondulatorio que refleja sus propiedades periódicas.

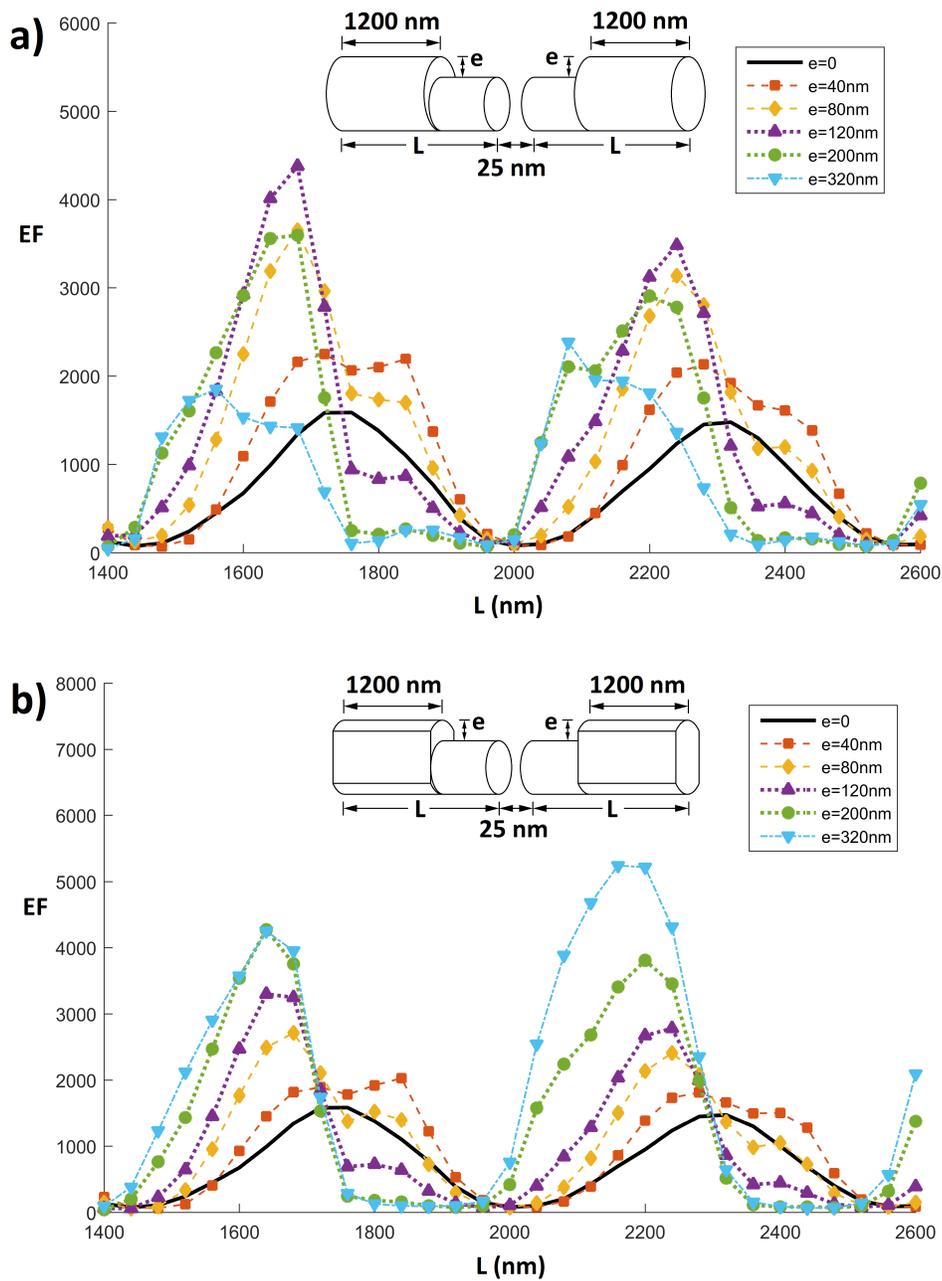


Figure 3.7: Distribución de EF vs. L para varios valores de e , considerando dos cilindros enfrentados y separados 25nm. (a) Caso A y (b) Caso B

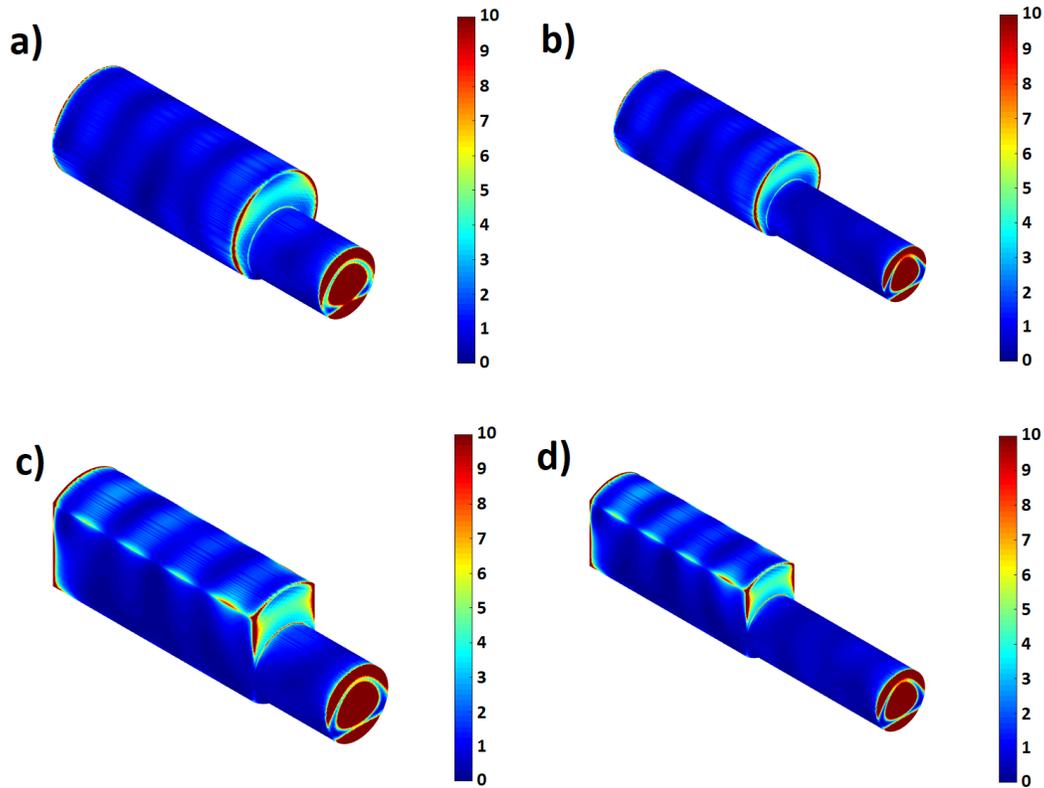


Figure 3.8: Distribución $|\mathbf{E}|^2/E_0^2$ calculado a 2.5nm de toda la superficie de uno de los dos cilindros que se encuentran enfrentados con $e = 200\text{nm}$ y $C = 1200\text{nm}$. **(a)** Caso A de $L = 1680\text{nm}$. **(b)** Caso A de $L = 2200\text{nm}$. **(c)** Caso B de $L = 1640\text{nm}$. **(d)** Caso B de $L = 2200\text{nm}$.

En la Figura 3.9 se evaluó la influencia de L para varias longitudes de la parte cubierta C fijas, manteniendo constante el parámetro $e = 200\text{nm}$ y la distancia entre cilindros de 25nm . Se observa la aparición de nuevos picos para cada valor de C con cierta periodicidad entre distribuciones, que se puede observar en las similitudes de que hay entre $C = 200\text{nm}$ con $C = 800\text{nm}$, $C = 400\text{nm}$ con $C = 1000\text{nm}$ y $C = 600\text{nm}$ con $C = 1200\text{nm}$.

La Figura 3.10 muestra la distribución de EF en función de la parte descubierta D para C igual a 0, 120 y 200nm y para un mayor rango de valores. Los picos de mayor intensidad que se muestran en $C = 120\text{nm}$ son producto de la superposición de 2 picos, los cuales van separándose lentamente mientras caen en intensidad. En cambio los picos de $C = 200\text{nm}$ se muestran más separados, haciendo fácil la identificación de los picos y sus tendencias periódicas al aumentar D .

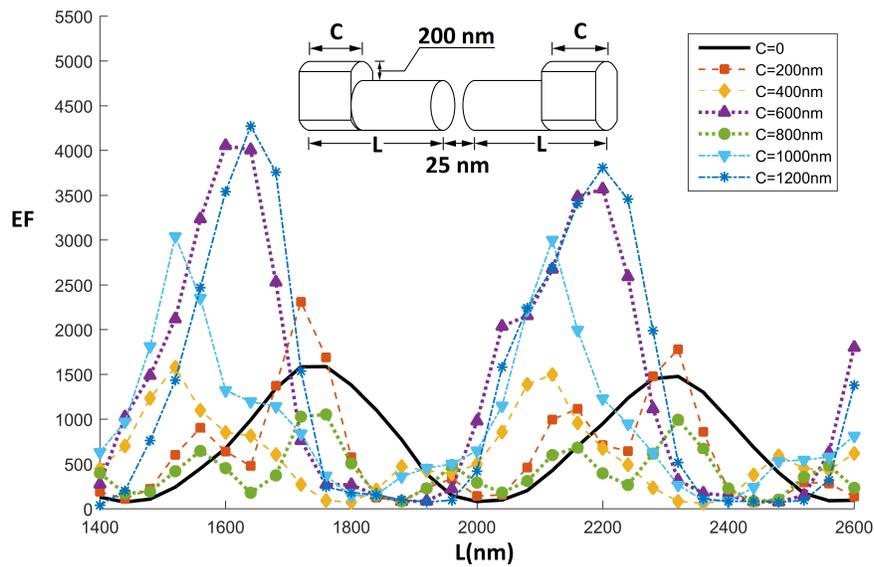


Figure 3.9: Distribución de EF vs. L para varios valores de C , considerando dos cilindros enfrentados de Caso B y separados por 25nm y con un e constante de 200nm.

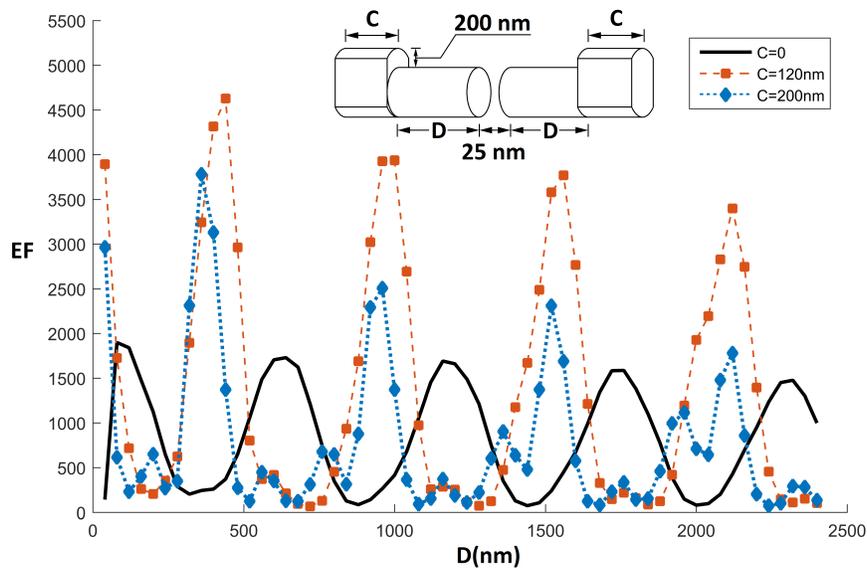


Figure 3.10: Distribución de EF vs. D para varios $C = \{0, 120, 200\}$ nm, considerando dos cilindros enfrentados de Caso B y separados por 25nm y con un e constante de 200nm.

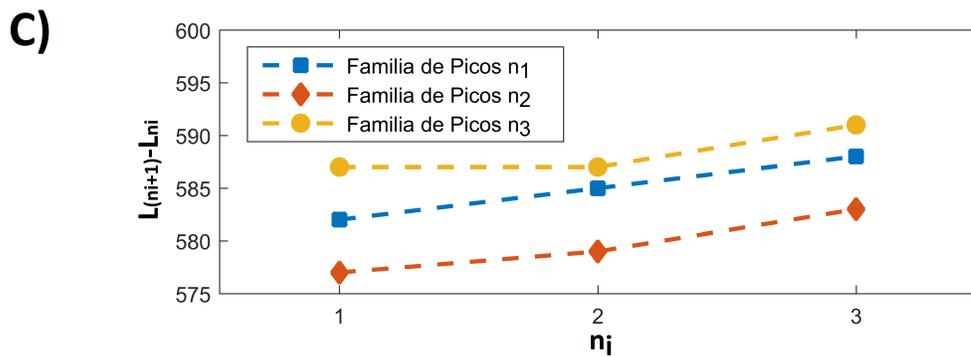
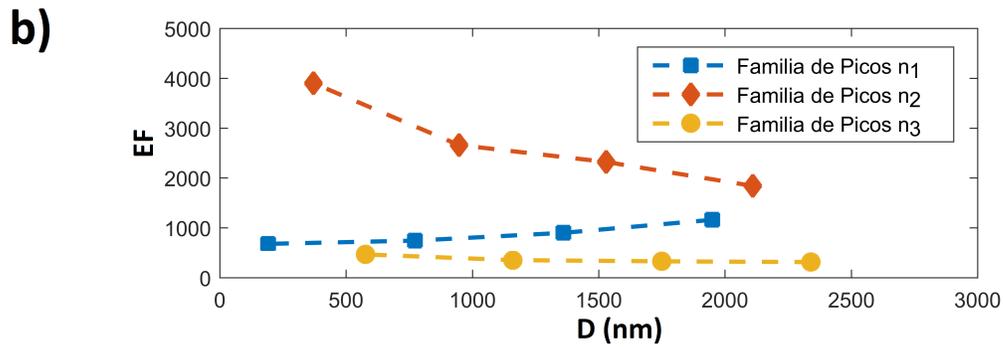
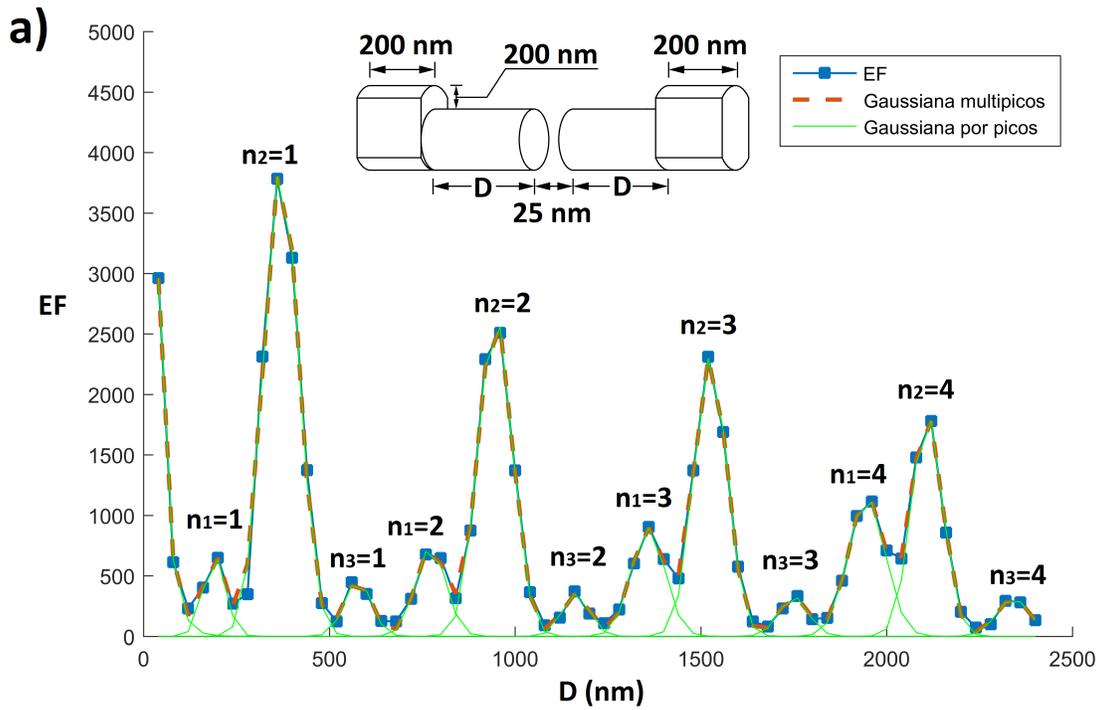


Figure 3.11: **(a)** Distribución de EF en función de la parte descubierta del cilindro D para $e = 200\text{nm}$ y $C = 200\text{nm}$ ajustado a una curva Gaussiana de multipicos. **(b)** Distribución de los valores máximos de EF para tres familias de picos identificados. **(c)** Separación entre n_i y $n_i + 1$ obtenidos del ajuste para $i = 1, 2, 3$.

El análisis de los picos creados por el recubrimiento en los nanocilindros para los parámetro constantes $C = e = 200\text{nm}$ se realizó considerando tres familias o grupos de picos (n_1 , n_2 y n_3) caracterizados mediante un ajuste de curvas Gaussianas (ver Figura 3.11(a)). La distribución de los valores máximos encontrados por el ajuste de curvas para cada familia de picos, representada en la Figura 3.11(b), muestra una caída en la intensidad de EF al aumentar D en la familia de picos n_2 y n_3 , acorde a la tendencia encontrada para el caso $e = 0$ mostrado en la Figura 3.6. Por el contrario, para los picos n_1 se produce un aumento de intensidad de EF para mayores valores de D , lo cual favorece a EF en los casos que muestran un ensanchamiento del pico debido a que los picos de las familias n_1 y n_2 más cercanos como es para el caso de $C = 120\text{nm}$ (ver Figura 3.10). Por otro lado, las distancias entre picos se muestran en la Figura 3.11(c), las cuales no presentan un gran cambio al aumentar los valores de n_i , con promedios de 585, 580 y 588nm correspondiente a la familia de picos n_1 , n_2 y n_3 respectivamente.

Adicionalmente, se realizó un estudio de la influencia de la dirección de propagación de la onda incidente \mathbf{k}_1 y \mathbf{k}_2 , donde $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$. Se observa en la Figura 3.12 cierto desfase, cambiando radicalmente las zonas de mayor interés con grandes valores de EF. Estos resultados podrían tener gran influencia en la parte experimental al incidir una onda electromagnética de dirección \mathbf{k}_1 que podría reflejarse y retornar con dirección \mathbf{k}_2 aunque con menor intensidad.

La Figura 3.13 muestra, en la parte superior, la distribución de la densidad de carga superficial calculada aproximadamente en toda la superficie mediante $\rho_s = \mathbf{n}_2 \cdot (\mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_2)$, donde $\mathbf{D}_2 = \epsilon_2 \mathbf{E}_2$ y $\mathbf{D}_1 \approx 0$, ya que $\mathbf{D}_2 \gg \mathbf{D}_1$. También se muestra en la parte inferior una distribución promedio de ρ_s en función de z (eje del cilindro), donde s puede medir con mayor facilidad la longitud de plasmón superficial ($\lambda \approx 560\text{nm}$) para longitudes grandes de D o C .

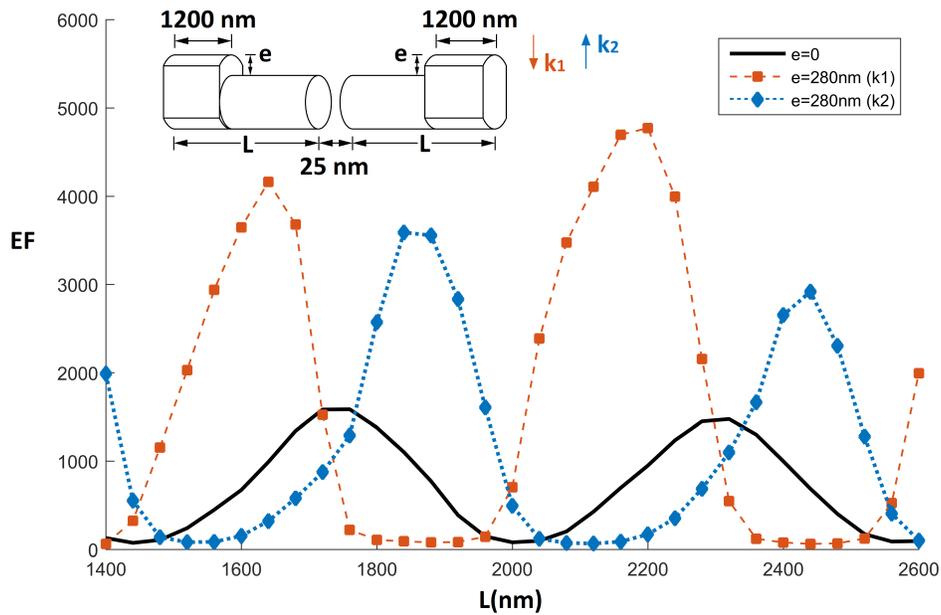


Figure 3.12: Distribución de EF en función de L para dos distintas direcciones de propagación de onda incidente k_1 y k_2 .

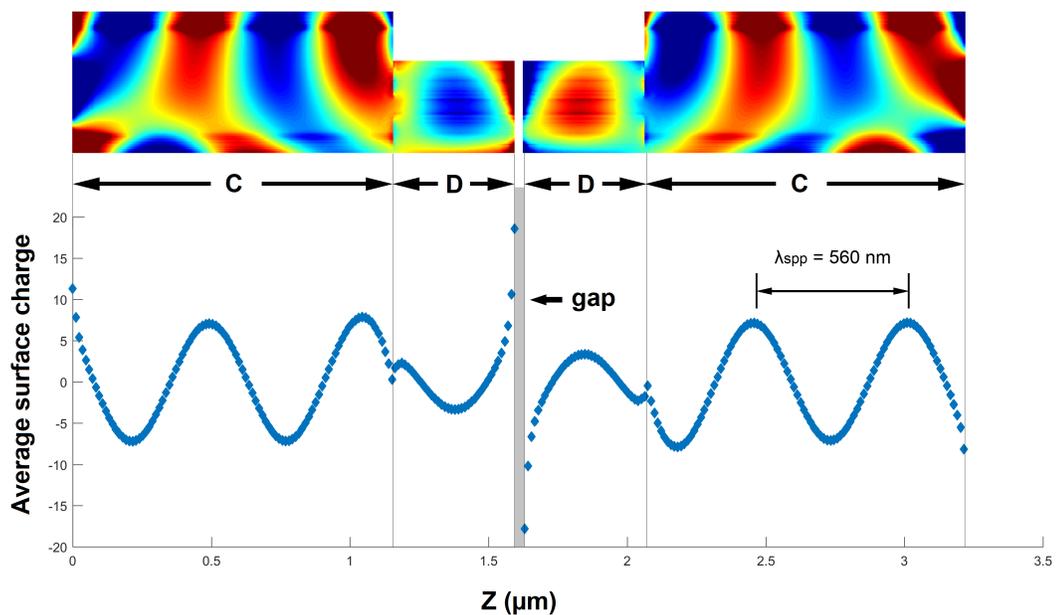


Figure 3.13: Distribución de la densidad de carga superficial de un par de cilindros enfrentados en vista frontal (imagen superior) y la densidad de carga superficial promedio en función de z . Dimensiones usadas $C = 1160\text{nm}$, $D = 440\text{nm}$ y $e = 200\text{nm}$.

3.3 Cálculo de EF en dos cilindros enfrentados y contactados

Por último, la implementación de los contactos de dimensiones C_y y C_z fue realizado para 2 cilindros de tipo A, como se muestra en la Figura 3.14. La distribución de EF en función del parámetro C_z es mostrado en la Figura 3.15, mostrando la periodicidad característica esperada para $C_z > 1000\text{nm}$. Los valores de EF ubicados en los picos de mayor importancia se ubican para C_z de 1140, 1720 y 2300nm con un $\lambda_{SPP} \approx 580\text{nm}$ aproximadamente.

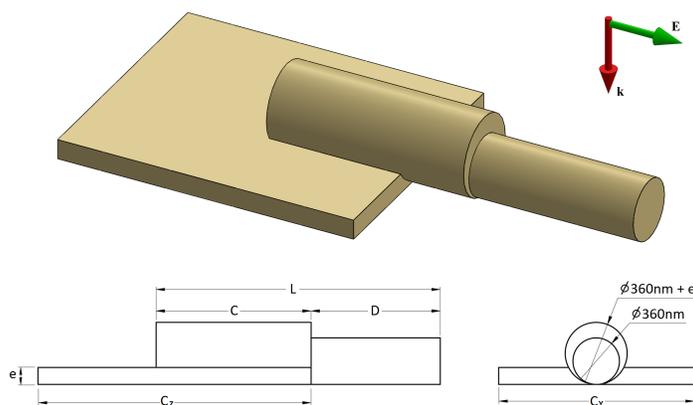


Figure 3.14: Representación gráfica de un nanocilindro contactado tipo A y sus dimensiones geométricas.

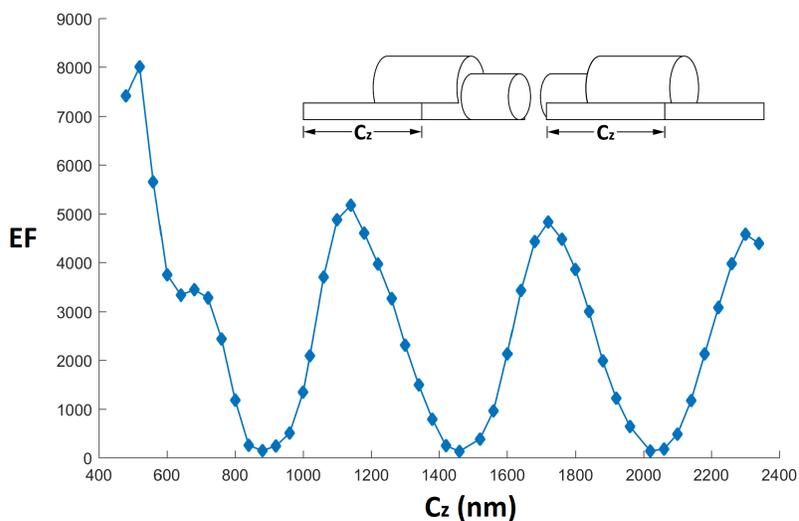


Figure 3.15: Distribución de EF en función de L para dos nanocilindros contactados, separados por 25nm y con dimensiones $L = 960\text{nm}$, $C = 480\text{nm}$, $C_y = 600\text{nm}$ y $e = 200\text{nm}$.

Conclusiones

Se realizó el cálculo de EF usando el método DDA para el caso de dos cilindros enfrentados sin recubrimiento, reproduciendo los mismos resultados que se encuentran en la literatura.

Los resultados obtenidos en cilindros recubiertos y enfrentados muestran una extraordinaria mejora en la intensidad de EF, duplicando y hasta incluso triplicando los valores obtenidos en los nanocilindros sin recubrimiento. Sin embargo, la disminución en los anchos de los picos hace que la intensidad de EF varíe sensiblemente con las longitudes de la parte cubierta C y descubierta D , lo cual constructivamente no es deseado, ya que las técnicas para recubrir no son tan precisas como las que se presentan en el diámetro, en la cavidad o en la longitud original de del cilindro L . Por otro lado, la aparición de nuevos picos con distinta periodicidad y ubicación de sus centros proporcionan, al superponerse con otros picos, un incremento en la intensidad de EF y un ensanchamiento del rango de valores deseados al encontrarse próximo a otro pico como se muestra en la Figura 3.10. Del mismo modo, se evalúa el comportamiento de EF al implementar el contacto en la estructura y su dependencia al variar las dimensiones.

De esta manera, se concluye que las dimensiones de recubrimiento y el contacto influyen de manera radical el comportamiento plasmónico en los nanocilindros, originando picos con grandes valores de EF para longitudes de L donde, para el caso de los cilindros sin recubrimiento, presentaban valores de EF muy bajos.

Es conocido que lograr diseños con elevada amplificación EF permite lograr detección por espectroscopia Raman de moléculas ubicadas en el gap [38]. Esto se demostró experimentalmente, por ejemplo, utilizando los diseños sin modificar como los medidos en [19]; por lo tanto la detección por Raman será mucho más favorable en los nuevos diseños aquí estudiados ya que estos logran valores superiores de EF en el *gap*.

Bibliografía

- [1] P. B. Johnson and R.-W. Christy, “Optical constants of the noble metals,” *Physical review B*, vol. 6, no. 12, p. 4370, 1972.
- [2] S. A. Maier, *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [3] S. J. Hurst, E. K. Payne, L. Qin, and C. A. Mirkin, “Multisegmented one-dimensional nanorods prepared by hard-template synthetic methods,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, no. 17, pp. 2672–2692, 2006.
- [4] M. Maillard, S. Giorgio, and M.-P. Pileni, “Silver nanodisks,” *Advanced Materials*, vol. 14, no. 15, pp. 1084–1086, 2002.
- [5] L. Qin, S. Zou, C. Xue, A. Atkinson, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin, “Designing, fabricating, and imaging raman hot spots,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, no. 36, pp. 13300–13303, 2006.
- [6] J. M. McMahon, S. Li, L. K. Ausman, and G. C. Schatz, “Modeling the effect of small gaps in surface-enhanced raman spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 2, pp. 1627–1637, 2011.
- [7] J. E. Millstone, S. Park, K. L. Shuford, L. Qin, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin, “Observation of a quadrupole plasmon mode for a colloidal solution of gold nanoprisms,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 15, pp. 5312–5313, 2005.
- [8] D. Yu and V. W.-W. Yam, “Controlled synthesis of monodisperse silver nanocubes in water,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 41, pp. 13200–13201, 2004.
- [9] M. B. Ross, C. A. Mirkin, and G. C. Schatz, “Optical properties of one-, two-, and three-dimensional arrays of plasmonic nanostructures,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 2, pp. 816–830, 2016.
- [10] S.-H. Yu, B. Liu, M.-S. Mo, J.-H. Huang, X.-M. Liu, and Y.-T. Qian, “General synthesis of single-crystal tungstate nanorods/nanowires: a facile, low-temperature solution approach,” *Advanced Functional Materials*, vol. 13, no. 8, pp. 639–647, 2003.
- [11] J. Hu, T. W. Odom, and C. M. Lieber, “Chemistry and physics in one dimension: synthesis and properties of nanowires and nanotubes,” *Accounts of chemical research*, vol. 32, no. 5, pp. 435–445, 1999.

- [12] M. J. Banholzer, S. Li, J. B. Ketter, D. I. Rozkiewicz, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin, "Electrochemical approach to and the physical consequences of preparing nanostructures from gold nanorods with smooth ends," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 40, pp. 15729–15734, 2008.
- [13] S. Li, M. L. Pedano, S.-H. Chang, C. A. Mirkin, and G. C. Schatz, "Gap structure effects on surface-enhanced raman scattering intensities for gold gapped rods," *Nano letters*, vol. 10, no. 5, pp. 1722–1727, 2010.
- [14] X. Chen, A. B. Braunschweig, M. J. Wiester, S. Yeganeh, M. A. Ratner, and C. A. Mirkin, "Spectroscopic tracking of molecular transport junctions generated by using click chemistry," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, no. 28, pp. 5178–5181, 2009.
- [15] S. R. Nicewarner-Pena, R. G. Freeman, B. D. Reiss, L. He, D. J. Peña, I. D. Walton, R. Cromer, C. D. Keating, and M. J. Natan, "Submicrometer metallic barcodes," *Science*, vol. 294, no. 5540, pp. 137–141, 2001.
- [16] Y. Wang, R. M. Hernandez, D. J. Bartlett, J. M. Bingham, T. R. Kline, A. Sen, and T. E. Mallouk, "Bipolar electrochemical mechanism for the propulsion of catalytic nanomotors in hydrogen peroxide solutions," *Langmuir*, vol. 22, no. 25, pp. 10451–10456, 2006.
- [17] S. Fournier-Bidoz, A. C. Arsenault, I. Manners, and G. A. Ozin, "Synthetic self-propelled nanorotors," *Chemical Communications*, no. 4, pp. 441–443, 2005.
- [18] J. M. Catchmark, S. Subramanian, and A. Sen, "Directed rotational motion of microscale objects using interfacial tension gradients continually generated via catalytic reactions," *Small*, vol. 1, no. 2, pp. 202–206, 2005.
- [19] M. L. Pedano, S. Li, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin, "Periodic electric field enhancement along gold rods with nanogaps," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 1, pp. 78–82, 2010.
- [20] G. Mie, "Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen," *Annalen der physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [21] P. Debye, "Der lichtdruck auf kugeln von beliebigem material," *Annalen der physik*, vol. 335, no. 11, pp. 57–136, 1909.
- [22] K. Yee, "Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media," *IEEE Transactions on antennas and propagation*, vol. 14, no. 3, pp. 302–307, 1966.
- [23] P. Yang and K. Liou, "Finite difference time domain method for light scattering by non-spherical and inhomogeneous particles," *Light Scattering by Nonspherical Particles: Theory, Measurements, and Applications*, vol. 1, p. 174, 2000.
- [24] M. Morgan and K. Mei, "Finite-element computation of scattering by inhomogeneous penetrable bodies of revolution," *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 27, no. 2, pp. 202–214, 1979.

- [25] P. P. Silvester and R. L. Ferrari, *Finite elements for electrical engineers*. Cambridge university press, 1996.
- [26] T. Itoh, *Numerical techniques for microwave and millimeter-wave passive structures*. Wiley-Interscience, 1989.
- [27] R. Harrington, “Feld computation by moment methods: Mc-millan. and co,” *New York*, 1968.
- [28] V. L. Loke, M. P. Mengüç, and T. A. Nieminen, “Discrete-dipole approximation with surface interaction: Computational toolbox for matlab,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 112, no. 11, pp. 1711–1725, 2011.
- [29] J. G. Fikioris, “Electromagnetic field inside a current-carrying region,” *Journal of Mathematical Physics*, vol. 6, no. 11, pp. 1617–1620, 1965.
- [30] E. M. Purcell and C. R. Pennypacker, “Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains,” *The Astrophysical Journal*, vol. 186, pp. 705–714, 1973.
- [31] B. T. Draine and P. J. Flatau, “Discrete-dipole approximation for scattering calculations,” *JOSA A*, vol. 11, no. 4, pp. 1491–1499, 1994.
- [32] F. M. Kahnert, “Numerical methods in electromagnetic scattering theory,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 79, pp. 775–824, 2003.
- [33] B. T. Draine and J. Goodman, “Beyond clausius-mossotti-wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation,” *The Astrophysical Journal*, vol. 405, pp. 685–697, 1993.
- [34] B. Draine and J. Goodman, “Wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation,” *Astrophys. J.*, 1992.
- [35] J. Goodman, B. T. Draine, and P. J. Flatau, “Application of fast-fourier-transform techniques to the discrete-dipole approximation,” *Optics Letters*, vol. 16, no. 15, pp. 1198–1200, 1991.
- [36] L. Qin, S. Park, L. Huang, and C. A. Mirkin, “On-wire lithography,” *Science*, vol. 309, no. 5731, pp. 113–115, 2005.
- [37] E. Le Ru, M. Meyer, E. Blackie, and P. Etchegoin, “Advanced aspects of electromagnetic sers enhancement factors at a hot spot,” *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, vol. 39, no. 9, pp. 1127–1134, 2008.
- [38] E. Hutter and J. H. Fendler, “Exploitation of localized surface plasmon resonance,” *Advanced materials*, vol. 16, no. 19, pp. 1685–1706, 2004.

Anexo A

Propiedades ópticas

En esta sección se muestra los valores de los índices de refracción real η y compleja κ del oro presentadas por Johnson & Christy [1] y los valores de ε_1 y ε_2 calculados mediante las ecuaciones (1.9a) y (1.9b) dadas en la sección 1.1.1.

Table A.1: Propiedades ópticas de Au y Ag obtenidas experimentales en [1].

ω (eV)	Au				Ag			
	η	κ	ε_1	ε_2	η	κ	ε_1	ε_2
0.64	0.92	13.78	-189.04	25.36	0.24	14.08	-198.19	6.76
0.77	0.56	11.21	-125.35	12.56	0.15	11.85	-140.40	3.56
0.89	0.43	9.52	-90.43	8.19	0.13	10.10	-101.99	2.63
1.02	0.35	8.15	-66.22	5.70	0.09	8.83	-77.93	1.59
1.14	0.27	7.15	-51.05	3.86	0.04	7.80	-60.76	0.62
1.26	0.22	6.35	-40.27	2.79	0.04	6.99	-48.89	0.56
1.39	0.17	5.66	-32.04	1.93	0.04	6.31	-39.84	0.50
1.51	0.16	5.08	-25.81	1.63	0.04	5.73	-32.80	0.46
1.64	0.14	4.54	-20.61	1.27	0.03	5.24	-27.48	0.31
1.76	0.13	4.10	-16.82	1.07	0.04	4.84	-23.40	0.39
1.88	0.14	3.70	-13.65	1.04	0.05	4.48	-20.09	0.45
2.01	0.21	3.27	-10.66	1.37	0.06	4.15	-17.24	0.50
2.13	0.29	2.86	-8.11	1.66	0.05	3.86	-14.88	0.39
2.26	0.43	2.46	-5.84	2.11	0.06	3.59	-12.86	0.43
2.38	0.62	2.08	-3.95	2.58	0.05	3.32	-11.05	0.33
2.50	1.04	1.83	-2.28	3.81	0.05	3.09	-9.56	0.31
2.63	1.31	1.85	-1.70	4.84	0.05	2.87	-8.23	0.29

Continúa en la siguiente página

Table A.1 – continuación de la página anterior

ω (eV)	Au				Ag			
	η	κ	ε_1	ε_2	η	κ	ε_1	ε_2
2.75	1.38	1.91	-1.76	5.28	0.04	2.66	-7.06	0.21
2.88	1.45	1.95	-1.69	5.65	0.04	2.46	-6.06	0.20
3.00	1.46	1.96	-1.70	5.72	0.05	2.28	-5.17	0.23
3.12	1.47	1.95	-1.65	5.74	0.05	2.07	-4.28	0.21
3.25	1.46	1.93	-1.6	5.64	0.05	1.86	-3.47	0.19
3.37	1.48	1.90	-1.4	5.61	0.07	1.66	-2.74	0.23
3.50	1.50	1.87	-1.23	5.60	0.10	1.42	-2.00	0.28
3.62	1.48	1.87	-1.31	5.54	0.14	1.14	-1.28	0.32
3.74	1.48	1.88	-1.36	5.57	0.17	0.83	-0.66	0.28
3.87	1.54	1.90	-1.23	5.85	0.81	0.39	0.50	0.64
3.99	1.53	1.89	-1.24	5.79	1.13	0.62	0.90	1.39
4.12	1.53	1.89	-1.23	5.78	1.34	0.96	0.87	2.58
4.24	1.49	1.88	-1.31	5.6	1.39	1.16	0.58	3.23
4.36	1.47	1.87	-1.33	5.49	1.41	1.26	0.39	3.56
4.49	1.43	1.85	-1.37	5.28	1.41	1.33	0.22	3.75
4.61	1.38	1.80	-1.35	4.98	1.38	1.37	0.02	3.79
4.74	1.35	1.75	-1.24	4.72	1.35	1.39	-0.10	3.74
4.86	1.33	1.69	-1.08	4.49	1.33	1.39	-0.17	3.71
4.98	1.33	1.63	-0.89	4.34	1.31	1.39	-0.21	3.64
5.11	1.32	1.58	-0.74	4.16	1.30	1.38	-0.21	3.58
5.23	1.32	1.54	-0.62	4.06	1.28	1.37	-0.23	3.50
5.36	1.30	1.50	-0.55	3.89	1.28	1.36	-0.20	3.47
5.48	1.31	1.46	-0.42	3.83	1.26	1.34	-0.22	3.39
5.60	1.30	1.43	-0.35	3.71	1.25	1.34	-0.24	3.36
5.73	1.30	1.39	-0.23	3.61	1.22	1.34	-0.30	3.26
5.85	1.30	1.35	-0.13	3.51	1.20	1.33	-0.32	3.18
5.98	1.30	1.30	-0.01	3.39	1.18	1.31	-0.33	3.10
6.10	1.33	1.28	0.14	3.4	1.15	1.30	-0.36	2.98
6.22	1.33	1.25	0.20	3.33	1.14	1.28	-0.33	2.91
6.35	1.34	1.23	0.29	3.29	1.12	1.26	-0.32	2.81

Anexo B

Ecuación de Helmholtz

Ecuaciones de Maxwell en función de la frecuencia

Asumiendo una dependencia armónica del tiempo es posible expresar las ecuaciones de Maxwell (1.1) en función de la frecuencia ω de la siguiente manera

$$\nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{E}) = \rho \quad (\text{B.1a})$$

$$\nabla \cdot (\mu \mathbf{H}) = 0 \quad (\text{B.1b})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega \mu \mathbf{H} \quad (\text{B.1c})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} - i\omega(\varepsilon \mathbf{E}). \quad (\text{B.1d})$$

Reemplazando la ecuación (B.1b) en (B.1a) obtenemos

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = -i\omega \mu \mathbf{J}, \quad (\text{B.2})$$

donde $k = \omega \sqrt{\mu \varepsilon}$ es el vector de onda de la propagación de onda. La ecuación (B.2) es conocida como la ecuación de onda o ecuación de Helmholtz no homogénea. Con el fin de resolver esta ecuación, se utilizará la función diádica de Green la cual es desarrollada en este anexo.

Función de Green de una ecuación de onda escalar

En general la ecuación escalar de Helmholtz ($\nabla^2\phi(r) + k^2\phi(r) = f(r)$) y considerando las funciones armónicas con frecuencia angular ω , se encuentra una solución de la forma $G(r, r')e^{-i\omega t}$. Donde la función de Green, $G(r, r')$, satisface la ecuación de Helmholtz (B.2) y cumple

$$(\nabla^2 + k^2)G(r, r') = -\delta(r - r') \quad (\text{B.3})$$

haciendo $r_1 = r - r'$ y $G(r, r') = G(r_1, 0)$ obtenemos

$$\frac{1}{r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1^2 \frac{\partial G(r_1, 0)}{\partial r_1} \right) + k^2 G(r_1, 0) = -\delta(r_1). \quad (\text{B.4})$$

Para $r_1 \neq 0$, $G(r_1, 0) = Ae^{-ikr_1}/r_1$, donde A es una constante, satisfaciendo

$$\frac{1}{r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1^2 \frac{\partial G(r_1, 0)}{\partial r_1} \right) + k^2 G(r_1, 0) = 0 \quad (\text{B.5})$$

Haciendo $r_1 \rightarrow 0$,

$$\begin{aligned} (\nabla^2 + k^2)G(r_1, 0) &\rightarrow A\nabla^2 \left(\frac{1}{r_1} \right) = -4\pi A\delta(r_1) \\ &= -\delta(r_1) \end{aligned}$$

Obtenemos que $A = 1/4\pi$, entonces

$$G(r_1, 0) = \frac{e^{ikr_1}}{4\pi r_1} \quad (\text{B.6})$$

Volviendo a reemplazar $r_1 = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, tenemos

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{B.7})$$

Por lo tanto la solución a la ecuación escalar de Helmholtz sería

$$\phi(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\text{B.8})$$

Método potencial

De la ecuación de Maxwell (1.1b) y la identidad, $\nabla \cdot \nabla \times \mathbf{A} = 0$, podemos definir

$$\mu \mathbf{H} = \nabla \mathbf{A} \quad (\text{B.9})$$

De igual manera con las ecuaciones (B.1c) y (B.9), y la identidad $\nabla \times \nabla \psi = 0$ tenemos

$$\mathbf{E} = i\omega \mathbf{A} - \nabla \psi \quad (\text{B.10})$$

Substituyendo las ecuaciones (B.9) y (B.10) en (B.1d) se obtiene

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = \mu \mathbf{J} + k^2 \mathbf{A} + i\omega \mu \epsilon \nabla \psi. \quad (\text{B.11})$$

Utilizando la condición de gauge, $\nabla \cdot \mathbf{A} = i\omega \mu \epsilon \psi$, y la identidad $\nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = -\nabla^2 \mathbf{A} + \nabla \nabla \cdot \mathbf{A}$ en la ecuación (B.11) obtenemos lo siguiente

$$\nabla^2 \mathbf{A} + k^2 \mathbf{A} = -\mu \mathbf{J}, \quad (\text{B.12})$$

donde (B.12) representa una ecuación de Helmholtz no-homogénea, teniendo como solución

$$\mathbf{A} = \mu \iiint \mathbf{J}(\mathbf{r}') G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dV', \quad (\text{B.13})$$

donde G_0 es la función de Green definida en la ecuación (B.7).

Utilizando la ecuación (B.10) y de la condición de gauge, tenemos

$$\mathbf{E} = i\omega \left(\mathbf{A} + \frac{1}{k^2} \nabla \nabla \cdot \mathbf{A} \right). \quad (\text{B.14})$$

Función de Green diádica

Con el fin de introducir el concepto de función de Green diádica a la teoría electromagnética de forma coherente, primero debemos expresar las ecuaciones de Maxwell (B.1) en su forma diádica

$$\nabla \cdot (\varepsilon \overline{\overline{E}}) = \overline{\rho} \quad (\text{B.15a})$$

$$\nabla \cdot (\mu \overline{\overline{H}}) = 0 \quad (\text{B.15b})$$

$$\nabla \times \overline{\overline{E}} = i\omega\mu \overline{\overline{H}} \quad (\text{B.15c})$$

$$\nabla \times \overline{\overline{H}} = \overline{\overline{J}} - i\omega\varepsilon \overline{\overline{E}}, \quad (\text{B.15d})$$

ademas

$$\nabla \cdot \overline{\overline{J}} = i\omega\overline{\rho}, \quad (\text{B.16})$$

donde

$$\overline{\overline{E}} = \sum_j \overline{E}_j \hat{x}_j = \sum_i \sum_j \overline{E}_{ij} \hat{x}_i \hat{x}_j \quad (\text{B.17a})$$

$$\overline{\overline{H}} = \sum_j \overline{H}_j \hat{x}_j = \sum_i \sum_j \overline{H}_{ij} \hat{x}_i \hat{x}_j \quad (\text{B.17b})$$

$$\overline{\overline{J}} = \sum_j \overline{J}_j \hat{x}_j = \sum_i \sum_j \overline{J}_{ij} \hat{x}_i \hat{x}_j \quad (\text{B.17c})$$

$$\overline{\rho} = \sum_j \rho_j \hat{x}_j. \quad (\text{B.17d})$$

Esta nomenclatura considera que la expresión diádica $\overline{\overline{E}}$ tiene tres componentes vectoriales, \overline{E}_j con $j = (1, 2, 3)$, y que el vector de densidad de carga $\overline{\rho}$ contiene tres densidades de carga distintas.

Considerando tres corriente independientes, localizados en $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$ y orientados en las direcciones \hat{x}_1 , \hat{x}_2 y \hat{x}_3 , obtenemos

$$\overline{J}_j = c_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{x}_j, j = (1, 2, 3) \quad (\text{B.18})$$

donde c_j se define como corriente del momento dipolar, tal que

$$\iiint \bar{J}_j dv = c_j \hat{x}_j = -i\omega p_j \hat{x}_j, \quad (\text{B.19})$$

donde p_j es el momento dipolar de la dirección j .

Normalizando, $i\omega\mu_0 c_j = 1$, obtenemos

$$i\omega\mu_0 \bar{J}_j = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{x}_j, \quad (\text{B.20})$$

lo cual nos permite definir las siguientes funciones diádicas

$$\bar{E} = \bar{G}_e \quad (\text{B.21a})$$

$$i\omega\mu_0 \bar{H} = \bar{G}_m \quad (\text{B.21b})$$

$$i\omega\mu_0 \bar{J} = \bar{I} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{B.21c})$$

$$\bar{\rho} = \frac{1}{i\omega} \nabla \cdot \bar{J} = \frac{-\varepsilon}{k^2} \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{B.21d})$$

donde $\bar{I} = \sum_j \hat{x}_i \hat{x}_i$. Estas funciones diádicas nos permite reescribir las ecuaciones de (B.15a) a (B.15d) de la siguiente manera

$$\nabla \cdot \bar{G}_e = -\frac{1}{k^2} \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{B.22a})$$

$$\nabla \cdot \bar{G}_m = 0 \quad (\text{B.22b})$$

$$\nabla \times \bar{G}_e = \bar{G}_m \quad (\text{B.22c})$$

$$\nabla \times \bar{G}_m = \bar{I} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + k^2 \bar{G}_e, \quad (\text{B.22d})$$

y estas a su vez se pueden expresar en las siguientes dos ecuaciones

$$\nabla \times \nabla \times \bar{G}_e - k^2 \bar{G}_e = \bar{I} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{B.23a})$$

$$\nabla \times \nabla \times \bar{G}_m - k^2 \bar{G}_m = \nabla \times [\bar{I} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')]. \quad (\text{B.23b})$$

Por otro lado, tenemos que $i\omega\mu_0 \bar{J}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{x}_1$, correspondiente a la densidad de cor-

riente de un dipolo eléctrico infinitesimal en dirección \hat{x}_1 según la ecuación (B.20), que combinado con la ecuación (B.13) tenemos

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{i\omega} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{x}_1. \quad (\text{B.24})$$

Utilizando la ecuación (B.24) en (B.14)

$$\bar{E}_1(\mathbf{r}) = \bar{G}_{e1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left(1 + \frac{1}{k^2} \nabla \nabla \cdot\right) G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{x}_1 \quad (\text{B.25})$$

donde \bar{G}_{e01} representa el vector función de Green de tipo eléctrico debido a una fuente puntual en la dirección \hat{x}_1 . Considerando las tres direcciones podemos definir

$$\begin{aligned} \bar{\bar{G}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_j \bar{G}_{e0j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{x}_j \\ &= \sum_j \left(1 + \frac{1}{k^2} \nabla \nabla \cdot\right) G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{x}_j \hat{x}_j \\ &= \left(\bar{\bar{I}} + \frac{1}{k^2} \nabla \nabla\right) G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Remplazando la ecuación (B.7) en (B.26), se obtiene

$$\bar{\bar{G}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{ikR}}{R} \left[\bar{\bar{I}} - \hat{R} \hat{R} - \frac{1 - ikR}{(kR)^2} (\bar{\bar{I}} - 3\hat{R} \hat{R}) \right], \quad (\text{B.27})$$

donde $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, $R = |\mathbf{R}|$, y $\hat{R} \hat{R}$ se define como $\hat{R} \hat{R}_{ij} = R_i R_j / R^2$.

Siendo $\bar{\bar{G}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ la función de Green de la ecuación (B.2), podemos definir el campo eléctrico como

$$E = -i\omega\mu_0 \sum_j \iiint J_j(\mathbf{r}') \bar{\bar{G}}_{e0j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \hat{x}_j \quad (\text{B.28})$$

Considerando el caso de un momento dipolar \mathbf{p} en la ubicación r'' tenemos la siguiente relación

$$J_j(\mathbf{r}) = -i\omega p_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}''). \quad (\text{B.29})$$

Reemplazando la ecuación (B.29) en (B.28) obtenemos

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= -k^2 \sum_j [\overline{G}_{e0j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') p_j] \hat{x}_j. \\
 &= -k^2 \overline{G}_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{p} \\
 &= \mathbf{A} \cdot \mathbf{p},
 \end{aligned}
 \tag{B.30}$$

donde

$$\mathbf{A} = \frac{e^{ikR}}{R} \left[k^2 (\hat{R}\hat{R} - \bar{\bar{I}}) + \frac{ikR - 1}{(kR)^2} (3\hat{R}\hat{R} - \bar{\bar{I}}) \right].
 \tag{B.31}$$