



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas
Posgrado en Ciencias Física Aplicada

**SECRETARIA DE INVESTIGACION Y ESTUDIOS DE
POSGRADO**

**Estudio teórico y preparación de nanopartículas de
plata autoensambladas mediante evaporación térmica
sobre líquidos iónicos para aplicaciones
plasmónicas**

Tesis

Para obtener el grado de Maestro en Ciencias

Física Aplicada

presenta

Rafael Villamil Carreón

Asesorado por

**Dr. José Juan Gervacio
Arciniega**

Dr. Siva Kumar Krishnan

Puebla, Puebla, Agosto 2021

**ESTUDIO TEORICO Y PREPARACION DE NANOPARTÍCULAS DE
PLATA AUTOENSAMBLADAS MEDIANTE EVAPORACION TÉRMICA
SOBRE LIQUIDOS IONICOS PARA APLICACIONES PLASMONICAS**

RAFAEL VILLAMIL CARREON

COMITÉ

Dr. Miller Toledo Solano (FCFM-BUAP)

Presidente

Dr. Salvador Carmona Téllez (FCFM-BUAP)

Secretario

Dr. Ulises Salazar Kuri (IFUAP)

Vocal

Dr. José Juan Gervacio Arciniega (FCFM)

Asesor

Dr. Siva Kumar Krishnan (IFUAP)

Co-asesor

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico que me brindo sin el cual no hubiera sido posible realizar esta investigar ni muchos menos concluir mis estudios mis estudios de maestría, gracias por el apoyo brindado.

*Dedicado con todo el amor y cariño a mis padres
Margarito y Margarita por todo el apoyo que me han
brindado durante todo este tiempo.*

Agradecimientos

Mi agradecimiento a todos, mi familia, mis amigos que de una u otra manera me brindaron su colaboración y se involucraron en este proyecto.

A mis asesores Dr. José Juan Gervacio Arciniega y el Dr. Siva Kumar Krishnan, gracias por la paciencia, orientación y guiarme en el desarrollo de esta investigación.

Agradezco a los integrantes de mi jurado el Dr. Miller Toledo Solano, Dr. Salvador Carmona Téllez y al Dr. Ulises Salazar Kuri del IFUAP por su tiempo en la revisión y comentarios sobre la escritura de tesis.

CONTENIDO

1.INTRODUCCIÓN	7
2.ANTECEDENTES.....	9
OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVOS ESPECIFICOS	12
3.CRECIMIENTO Y NUCLEACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN SUPERFICIES LIQUIDAS	14
4.DISPERSIÓN RAMAN	17
5. ESPECTROSCOPIA RAMAN DE SUPERFICIE MEJORADA (SERS).....	19
5.1. EL PUNTO DE VISTA ANALITICO	20
6.APROXIMACION E_4	22
6.1 MEJORA DE CAMPO LOCAL	23
6.2 EL PROBLEMA ELECTROMAGNETICO EN UN LENGUAJE SENCILLO.....	25
6.4 PRINCIPALES FACTORES QUE AFECTAN LA MEJORA DE SERS Y SU DETERMINACION EXPERIMENTAL	27
6.5 SERS “HOTSPOTS”	30
7. EL MÉTODO TRIDIMENSIONAL DE DIFERENCIA FINITA EN EL DOMINIO DEL TIEMPO (3D-FDTD).....	33
7.1 ECUACIONES DE ACTUALIZACION FDTD PARA PROBLEMAS TRIDIMENSIONALES	35
7.2 CAPA PERFECTAMENTE EMPAREJADA (PML)	43
7.3 CONFIGURACION DE SIMULACION	43
8. RESULTADOS	45
8.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS POR EVAPORACION TERMICA SOBRE DES (CLORURO DE COLINA: UREA, 1:2).....	45
8.2 RESPUESTA ÓPTICA	49
8.3 DISTRIBUCION DE CAMPO ELECTROMAGNETICO (EM)	51
8.4 FACTOR DE MEJORA ELECTROMAGNETICO.....	52
8.5 MÉTODO FDTD EN EL DISEÑO Y LA FABRICACION DE SUSTRATOS SERS ...	53
9. CONCLUSIONES.....	61
REFERENCIAS	63

RESUMEN

En esta tesis se presenta el procedimiento para generar nanopartículas plasmónicas de plata depositadas por evaporación térmica sobre superficies de solventes eutécticos profundos (DES del inglés Deep Eutectic Solvents), para ser aplicadas como plataforma de espectroscopia Raman de superficie mejorada (SERS). Para caracterizar las nanopartículas se utilizarán las técnicas de caracterización como microscopia de fuerza atómica (AFM) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Mediante las imágenes de AFM y SEM se determinará que existe una morfología uniforme y un autoensamblado de las nanopartículas que forman islas y agregados ramificados de clusters de plata que depende de la cantidad de material que se deposita sobre la superficie líquida, el tiempo que se mantiene el sustrato en la cámara de vacío después de la evaporación y la presión son factores importantes que afectan la morfología y la forma de los agregados.

La actividad del factor de mejora SERS se obtuvo de las imágenes SEM y AFM con las cuales se realizó una digitalización de la imagen a 3D para poder introducirlas en el software FDTD soluciones que se basa en el método de diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD por sus siglas en inglés) para poder simular el factor de mejora SERS con la aproximación $|E|^4$ mediante la implementación de las condiciones adecuadas en cuanto a la configuración del espacio de simulación, los materiales y los monitores de campo. Esta técnica resulta ser muy simple de implementar para poder predecir los resultados de mejora electromagnética y la respuesta óptica de distintas nanoestructuras.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años las nanopartículas metálicas han atraído considerablemente el interés de los científicos debido a sus fascinantes propiedades ópticas, electrónicas, catalíticas y magnéticas, especialmente Au, Ag, y sus formas bimetalicas se usan ampliamente en SERS. Es bien conocido que la dispersión Raman aumenta cuando una molécula hace contacto con una superficie cubierta de nanopartículas metálicas. Aunque existe un debate considerable sobre el mecanismo de SERS, generalmente se argumenta que la base de la mejora de la superficie es la formación de resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR) en el campo cercano debido a las oscilaciones coherentes de los electrones metálicos excitados con la interacción de excitación y luz dispersa. Este acoplamiento de campo cercano mejora en gran medida las señales espectroscópicas Raman de moléculas orgánicas en la proximidad de las nanopartículas. La mejora SERS se correlaciona con el material, la forma, el tamaño y el estado de agregación de la superficie nanoestructurada. Por lo tanto, la mayor parte de la investigación se ha dirigido a la fabricación de nanoestructuras para lograr la mejora máxima de la señal Raman [1]. La fabricación de ensamblajes plasmónicos nanoestructurados es el factor clave para comprender y aplicar la espectroscopia Raman de superficie mejorada, que es una herramienta potencialmente importante en la detección rápida y precisa de bacterias patógenas en fluidos biológicos [2]. Sin embargo, para la aplicación diagnóstica de esta técnica, es necesario desarrollar un sustrato SERS activo altamente sensible, estable, biocompatible y reproducible. Las ventajas de la técnica SERS en la identificación bacteriana son numerosas no hay necesidad de cultivo, diagnóstico rápido, fácil de manejar, así como la disponibilidad de espectrómetros Raman compactos y portátiles para el análisis directo en cualquier lugar.

La excitación de la resonancia de plasmón de superficie localizada (LSPR) en nanopartículas de plata y oro produce fuertes espectros de extinción y dispersión que en los últimos años se han utilizado para la mejora importante de SERS. Se ha encontrado que la señal SERS, normalmente tiene un efecto muy débil el cual se ve reforzado por el orden de 10^{11} en presencia de "hot spots" de plata de tamaño nanométrico, lo que permite la posibilidad de estudiar la dispersión Raman incluso a nivel de una única molécula [3,4].

Por otro lado, los líquidos eutécticos profundos (DES) han demostrado ser prometedores como un medio eficiente para la síntesis controlada y funcionalización de una gran variedad de nanoestructuras debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas que conducen a la formación de mezclas eutécticas con bajos puntos de fusión en estado líquido a temperatura ambiente. Entre las principales ventajas del DES resalta su origen natural, baja toxicidad, alta biocompatibilidad, biodegradabilidad y bajo costo además de que juega un doble papel como solvente y plantilla para la síntesis de nanoestructuras metálicas [5,6]. La estrategia simple asistida por DES para la fabricación no acuosa de nanopartículas bimetalicas es de gran importancia debido a que los comportamientos de campo lejano (LSPR) y campo cercano de las nanoestructuras plasmónicas depende de la superficie y la distancia entre partículas en sus ensamblajes. Es por ello que se debe tener un control preciso sobre su morfología. Las nanoestructuras de metales nobles como plata, oro y cobre han llamado mucho la atención en los últimos años debido a su intenso LSPR, sintonizable desde la región visible al infrarrojo cercano (NIR) y las mejoras de campo cercano [7]. El mecanismo exacto de mejora

electromagnética detrás de SERS es uno de los temas en los que se centra el estudio de la espectroscopia Raman mejorada. El método tridimensional de diferencia finita en el dominio del tiempo (3D-FDTD), que se utiliza ampliamente en simulaciones nanoplásmicas, no solo nos proporciona una poderosa herramienta numérica para estudios teóricos del mecanismo de mejora electromagnética SERS, sino que también sirve como una herramienta útil para el diseño de sistemas SERS-activos con mayor sensibilidad y resolución espacial espectral [38].

Existen diversos sustratos SERS desarrollados en la actualidad sin embargo los métodos de síntesis de los mismos resultan ser caros, además de que no se cuenta con una buena reproducibilidad. Por lo que es necesario desarrollar una metodología que resulte ser barata y reproducible.

Es este trabajo de tesis se propone una síntesis verde de sustratos SERS mediante la evaporación térmica de plata sobre líquidos eutécticos profundos (DES) para formar películas delgadas autoensambladas. Además, se desarrolló un estudio teórico mediante el método tridimensional de diferencia finita en el dominio del tiempo para calcular el campo eléctrico generado por los hot-spots de las nanopartículas autoensambladas y el factor de mejora que se obtiene. Estos estudios sirven para diseñar un prototipo de sustrato SERS reproducible y de bajo costo que puede servir para la detección de moléculas.

2. ANTECEDENTES

Existen dos enfoques extremos para la fabricación de sustratos SERS, el primer enfoque implica el uso de la técnica de litografía, este método es el más preciso ya que permite la formación de nanopartículas altamente ordenadas con ciertas dimensiones idénticas y ciertas distancias entre ellos. Naturalmente, tales estructuras tienen una aplicación en SERS alta y la mejor reproducibilidad de los resultados de medición, el único inconveniente de tales sustratos es la alta laboriosidad de fabricación e inevitablemente el costo es muy alto. El segundo enfoque es formar las nanopartículas a partir de soluciones por métodos químicos, este es el método más simple y económico que permite controlar el tamaño de partícula lo suficientemente bien, sin embargo, la transferencia de estas partículas a la superficie de un sustrato para formar una matriz es poco reproducible y presenta una baja adherencia al sustrato. A menudo, las partículas se acumulan de forma incontrolable al azar en aglomerados, lo que hace que sea imposible reproducir los resultados de las mediciones en dichas superficies. Las matrices de nanopartículas en sustratos se pueden formar por el método de evaporación térmica en vacío. Las partículas en tales matrices son de diferentes tamaños, pero su distribución de tamaño es gaussiana, el tamaño medio de partícula queda bien controlado y es reproducible. La distancia entre las partículas también se produce bien, pero su variación es limitada ya que se correlaciona con el tamaño de partícula. Este método ocupa una posición intermedia en comparación con los dos métodos mencionados anteriormente. Es más barato y menos laborioso en comparación con el método litográfico además de ser más preciso y reproducible que el método químico [8]. La influencia de diferentes parámetros como el tamaño de nanopartículas, morfología, composición, así como la longitud de onda de resonancia de plasmón superficial en SERS requiere un estudio experimental y teórico de sustratos con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas para fabricar sustratos con factores de mejora de SERS máximos.

Los experimentos que se han llevado a cabo principalmente por deposición de átomos en sustratos conlleva al mecanismo de crecimiento que puede ser interpretado por la teoría de nucleación, mediante la deposición de vapor de átomos metálicos se presenta un enfoque factible para fabricar películas metálicas en superficies líquidas, a pesar de los extensos estudios que incluyen abundantes investigaciones sobre el comportamiento de nucleación y agregación de átomos metálicos en superficies líquidas, hasta la fecha se han propuesto y demostrado pocas aplicaciones de películas delgadas finas preparadas sobre superficies líquidas. La evaporación térmica es una forma alternativa de preparar películas de nanopartículas en un sustrato con un alto rendimiento y un costo relativamente bajo, considerando que tales películas de nanopartículas son muy densas y con bajo rendimiento en SERS a diferencia del mecanismo de crecimiento en un sustrato sólido, los átomos metálicos pueden definirse en la superficie del líquido para formar agregados ramificados en tiempos cortos de depósito de nanopartículas y en tiempos largos formar películas delgadas. Por lo tanto, la evaporación térmica en una superficie líquida puede producir películas delgadas de nanopartículas con grietas superficiales que pueden comportarse como "hotspots". Sin embargo, todavía no hay un estudio sobre la fabricación de sustratos SERS de alto rendimiento utilizando evaporación térmica en una superficie líquida [9]. Se ha reportado la formación de grandes agregados de plata ramificada después de la deposición de Ag sobre aceite de silicona, el origen de estos agregados ramificados se remonta a un proceso de dos

etapas, la primera involucra la nucleación y el segundo el crecimiento de grupos de Ag en forma de disco durante la deposición, los mecanismos de formación de estas estructuras pueden entenderse con la ayuda de experimentos que comparan diferentes tasas de crecimiento y espesores de película así como en comparación con modelos de crecimiento, difusión y agregación con el fin de preparar películas delgadas de nanopartículas con espesores bien definidos sobre superficies líquidas [10] Basado en la formación y en la comprensión del mecanismo de crecimiento de películas de nanopartículas de oro durante la evaporación térmica sobre aceite de silicona, se obtuvieron las condiciones óptimas para crear sustrato SERS con un rendimiento sobresaliente además de buena estabilidad y una excelente reproducibilidad, estos factores sugieren que la evaporación térmica sobre aceite de silicona es una forma prometedora de fabricar sustratos SERS para aplicaciones prácticas [9,10].

Los líquidos iónicos han recibido considerable atención en los últimos años debido a sus propiedades inherentes, como en la mayoría de los casos, presiones de vapor insignificantes, amplios rangos de síntesis de líquidos, buenas estabilidades térmicas, conductividades eléctricas considerables y amplias ventajas electroquímicas para una gran cantidad de aplicaciones. El simple uso de líquidos iónicos con una presión de vapor insignificante en lugar de disolventes orgánicos convencionales o agentes estabilizadores con una presión significativa hace posible trabajar a temperatura ambiente bajo alto vacío. Recientemente se ha informado sobre la deposición física de vapor por pulverización de objetos metálicos en líquidos iónicos. Sin embargo, las presiones sustancialmente más altas conducen a la formación de películas delgadas metálicas en la superficie de los líquidos iónicos [11]. En los últimos años, los fenómenos inusuales que se encuentran en películas metálicas en la superficie de líquidos han despertado el interés en la difusión y condensación de los grupos metálicos. Las evidencias experimentales demuestran que la estructura y el mecanismo de crecimiento de este tipo de sistemas de película son bastante diferentes de los de las películas metálicas depositadas sobre sustratos sólidos [12]. Se ha demostrado que las matrices de nanopartículas de metales nobles con un tamaño promedio dado podrían obtenerse de forma reproducible por evaporación térmica al vacío de pequeñas cantidades de material. Teóricamente, los átomos que se evaporan al vacío desde una fuente puntual retienen una temperatura alta porque sus trayectorias divergen y su concentración en el vacío es pequeña, esto hace que el intercambio de energía entre ellos sea poco probable durante la condensación, por lo cual se trata con el impacto del vapor caliente en la superficie de deposición [13].

Los solventes eutécticos profundos (DES) representan una clase alternativa de fluidos iónicos muy parecido a los líquidos iónicos a temperatura ambiente. En términos prácticos los DES son alternativas atractivas para los líquidos iónicos ya que comparten la mayoría de sus cualidades notables, por ejemplo, tolerancia a la humedad, presión de vapor insignificante, termo estabilidad, amplias ventanas de potencial electroquímico, capacidad de ajuste además de superar varias limitaciones asociadas con los líquidos iónicos. En particular los DES son típicamente menos costosos, más accesibles, fáciles de sintetizar, no tóxicos y biodegradables. Este tipo de líquidos ofrecen enormes oportunidades y perspectivas abiertas e intrigantes para generar nanoestructuras sofisticadas de un medio anhidro o con poca agua [14]. Se ha demostrado que los DES son efectivos para guiar la formación de materiales funcionales con propiedades y estructuras únicas. En otras palabras, la formación de materiales nanoestructurados con propiedades funcionales mejoradas necesita un buen

control de la cinética de reacción, por lo tanto la propiedad solvente es fundamental para la síntesis exitosa de materiales con alta actividad superficial, debido a que los DES tienen una alta viscosidad y alta fuerza iónica, pueden ser diseñados y controlarse de forma elaborada para guiar el crecimiento de partículas funcionales de tamaño nanométrico con morfología y propiedades especiales [15]. Actualmente las principales aplicaciones para los DES implican la incorporación de iones metálicos en solución para la deposición de metales. La formación de una película relativamente inerte sobre la superficie de un material es a menudo un problema en soluciones acuosas debido a la formación de óxidos no solubles en la superficie del electrodo que inhibe la deposición del metal y puede causar problemas cuando se necesitan depositar películas metálicas gruesas. La morfología de los depósitos metálicos también se puede ajustar variando la composición del DES. Estos líquidos están emergiendo como medios adecuados para la síntesis de nanopartículas de forma controlada que podrían ser clave en aplicaciones como electrocatalizadores, sensores, baterías de aire y celdas de combustibles [16]. Está bien establecido que el control de la morfología de nanopartículas es de considerable importancia e interés ya que conduce a materiales con diferentes propiedades y funciones fisicoquímicas. Por lo tanto, la fabricación a gran escala de nanopartículas con un tamaño y funcionalidad bien definidos es un gran desafío en la investigación nanoscópica contemporánea [17].

En este trabajo, proponemos una aplicación de los DES para la síntesis de nanopartículas metálicas de plata autoensambladas mediante evaporación térmica y además la aplicación del método tridimensional en el dominio del tiempo de diferencia finita (3D-FDTD) a SERS. El 3D-FDTD ha demostrado estar bien adaptado para estudios espectroscópicos. Además, dado que permite el modelado de matrices de partículas infinitas utilizando condiciones de contorno periódicas, los resultados obtenidos de las simulaciones numéricas concuerdan con los experimentales. La versatilidad y flexibilidad del 3D-FDTD sugiere su posible aplicación no solo al estudio de la resonancia de plasmón superficial localizado (LSPR), los espectros de extinción y la ganancia promedio de SERS de varios tipos de matrices regulares de nanopartículas de plata, sino también la influencia de diferentes parámetros como el tamaño y la forma de las nanopartículas en la posición del LSPR en comparación con la posición del máximo de la intensidad SERS [38].

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar películas delgadas formadas por nanopartículas de plata autoensambladas mediante evaporación térmica para su aplicación como sustratos SERS

Estudiar teóricamente las propiedades ópticas y electromagnéticas de las nanopartículas sintetizadas por este método para aplicaciones en SERS

OBJETIVOS ESPECÍFICOS Y METAS

- Establecer un protocolo experimental para la síntesis y adherencia de nanopartículas de plata autoensambladas sobre sustratos de vidrio
- Estudiar los procesos de crecimiento y nucleación de nanopartículas en superficies líquidas
- Obtener diferentes nanoestructuras para estudiar su desempeño como sustratos SERS
- Sintetizar solvente eutéctico profundo (DES) a base de cloruro de colina y urea
- Estudiar la estructura, forma, tamaño de las nanopartículas ensambladas variando los parámetros de síntesis como la distancia de deposición y la presión
- Implementar el análisis teórico de SERS mediante FDTD
- Definir los parámetros necesarios para realizar una buena simulación FDTD en el análisis de SERS
- Comparar propiedades ópticas de nanopartículas mediante Uv-Vis, FDTD y Teoría de Mie
- Estudiar las mejoras de campo en las distribuciones de nanopartículas sobre el sustrato mediante FDTD
- Realizar un análisis teórico de la aproximación $|E|^4$ aplicada en el cálculo de los factores de mejora teóricos de SERS
- Estudiar las propiedades de mejora de campo eléctrico en dímeros de nanopartículas de oro y plata

JUSTIFICACIÓN

Sintetizar sustratos SERS con buena uniformidad en cuanto a control de distribución, forma, tamaño y autoensamblaje de nanopartículas metálicas ha exhibido grandes retos y evidentemente costos muy alto, por lo cual proponemos el método de síntesis anteriormente mencionado, además debido a la existe variación de mediciones experimentales se propone el estudio teórico para calcular el factor de mejora de SERS y ha así tener una mejor idea

de cómo interactúan las ondas electromagnéticas cuando inciden sobre nanopartículas metálicas.

Por otro lado la funcionalización de sustratos SERS aún es un reto e indudablemente presenta costos muy altos a la hora de obtener un sustrato con buena uniformidad y reproductividad por lo tanto el método de síntesis aquí propuesto evita las complicaciones de equipos costosos y reactivos de alto riesgo, mediante la evaporación térmica y la utilización de DES podemos obtener sustratos con buena uniformidad que sean reproducibles y presenten un alta sensibilidad en cuanto a la cuantificación del factor de mejora.

3. CRECIMIENTO Y NUCLEACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN SUPERFICIES LÍQUIDAS

Las películas delgadas metálicas sobre sustratos sólidos han atraído la atención durante muchos años y todavía lo hacen debido a sus inusuales propiedades físicas y químicas. Estas propiedades están determinadas, en gran medida, por la microestructura y la morfología, que dependen en gran medida del método de deposición y de las propiedades de los sustratos. Los fenómenos presentados en varios artículos indican que las propiedades físicas de sustratos líquidos, como la tensión superficial, la energía superficial y la energía cinética de las moléculas del líquido, afectan considerablemente la morfología, la microestructura y los mecanismos de formación de los agregados en películas de metales como la plata que es el metal más utilizado en este tipo de estudios [18]. La comprensión cada vez mayor de la formación de núcleos y patrones permite explotar las leyes de la naturaleza con el objetivo de diseñar estructuras bien definidas a pequeña escala sobre superficies. Además del crecimiento autoorganizado, existen diferentes enfoques para la nano estructuración de superficies, cada uno con ventajas y limitaciones específicas. En primer lugar, se pueden crear racimos con tamaños bien definidos en la fase gaseosa y, posteriormente, depositarlos sobre un sustrato de forma controlada y no destructiva. En el crecimiento de películas delgadas a partir de la fase de vapor, la migración superficial de átomos individuales es el más fundamental de todos los procesos de difusión dando lugar a la nucleación de islas en sustratos. Se distingue el coeficiente de difusión colectivo de un conjunto de partículas que interactúan mutuamente, este coeficiente de difusión describe el desplazamiento cuadrático medio de un caminante aleatorio aislado [19]. Generalmente, los procesos de nucleación y agregación de átomos metálicos en superficies líquidas siguen el modelo de crecimiento de dos etapas. Dado que las superficies líquidas pueden considerarse como sustratos, los átomos metálicos en los sustratos líquidos pueden difundirse aleatoriamente con grandes coeficientes de difusión, en comparación con los sustratos sólidos. Por tanto, los átomos metálicos tienden siempre a formar racimos compactos y agregados ramificados con microestructuras amorfas o policristalinas. En general, las superficies líquidas poseen una característica isotrópica y todos los átomos de deposición pueden difundirse en la superficie bidimensional aleatoriamente debido a las colisiones estadísticas con las moléculas líquidas. El desplazamiento de difusión cuadrático medio $\langle \Delta r^2 \rangle$ viene dado por $\langle \Delta r^2 \rangle = 4D\Delta t$, donde D es el coeficiente de difusión y Δt es el tiempo. Por lo tanto, los racimos compactos y agregados ramificados con microestructuras amorfas o policristalinas suelen formarse sobre superficies líquidas. En principio, las ventajas de hacer crecer cristales en superficies líquidas son obvias, una de las más importantes es que la interacción entre los átomos depositados y las moléculas de líquido es débil y, por lo tanto, los átomos pueden difundirse libremente sobre las superficies del líquido. En este caso, el área media que los átomos pueden visitar en el tiempo Δt , es decir, $\langle \Delta r^2 \rangle$, es grande en comparación con la de los sustratos sólidos. Por ejemplo, el proceso de crecimiento de nanovarillas de Zn sobre aceite de silicona se puede representar de la siguiente manera, primero, los átomos de Zn se nuclean en la superficie del aceite y forman un nanocristal semilla. En la etapa siguiente, el nanocristal semilla se difunde en el área $\langle \Delta r^2 \rangle$ durante el tiempo Δt . Cuando el nanocristal semilla se encuentra con otros

átomos de Zn, pueden adherirse irreversiblemente entre sí. Después de eso, los átomos de Zn pueden difundirse a lo largo de la superficie del nanocrystal hasta que alcancen las energías superficiales más bajas. Cabe destacar que el crecimiento del nanocrystal aumentará el área $< \Delta r^2 >$, lo que da como resultado la agregación de más átomos de Zn a lo largo de la dirección de crecimiento preferencial. Finalmente, se forma una nanovarilla de cristal de Zn uniforme en la superficie líquida (ver Fig.4.1 o consultar Ref. [20]).

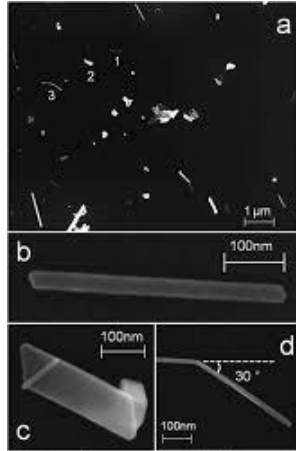


Figura 3.1. Imágenes SEM de nanobarras de Zn cultivadas en superficies de aceite de silicona. (a) descripción general de las nanovarillas de Zn en un área de $10.0 \times 7.8 \mu\text{m}^2$ y (b – d) correspondientes a las nanovarillas de Zn marcadas con 1, 2 y 3 en (a), respectivamente.

Los mecanismos de formación de distintas estructuras pueden entenderse con la ayuda de experimentos que comparen diferentes tasas de crecimiento y espesores de película, así como mediante la comparación con modelos de crecimiento, difusión y agregación, por ejemplo, usando una tasa de deposición baja de 0.03 nm/s, la primera imagen tomada 1 h después de la deposición exhibe solo grupos de Ag compactos con un diámetro típico de $2.5 \mu\text{m}$ (ver Fig. 4.2 o consultar Ref. [21]). Sin embargo, a lo largo del tiempo, se encuentra que los grupos individuales se mueven de forma aleatoria entre sí. Cuando dos grupos se tocan, se adhieren irreversiblemente entre sí y de ahí en adelante se mueven como una sola unidad. Estas unidades no se fusionan en una forma más compacta. Después de 30 h, todos los grupos compactos individuales se agregan a grandes islas ramificadas.

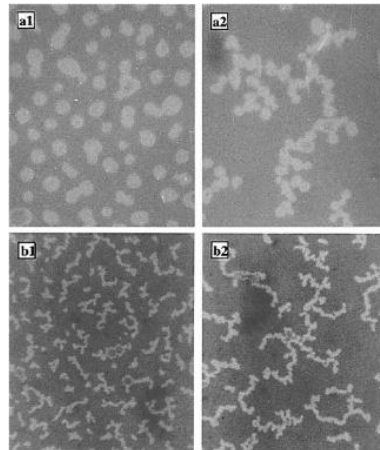


Figura 3.2. Tasa de deposición y dependencia temporal de la morfología. En (a1) y (a2) la velocidad de deposición fue de 0.03 nm/s, y en (b1) y (b2) fue de 0.1 nm/s. (a1) y (a2) se tomaron 1 y 30 h después del depósito, respectivamente. (b1) y (b2) se tomaron 1 y 3 h después del depósito, respectivamente. El tamaño de la imagen es $50 \times 42 \mu m^2$.

Con base en estas observaciones, se sugiere una descripción de la formación de agregados en dos etapas. De manera esquemática, se puede subdividir en el crecimiento de grupos en forma de disco durante la deposición (etapa I) y la posterior agregación de grupos (etapa II). Se supone que para ambas etapas los átomos de plata, los grupos de varios tamaños y los agregados de grupos migran sobre la superficie del aceite mediante un movimiento de camino aleatorio, debido a las fluctuaciones estadísticas en su momento por colisiones con moléculas de líquido. Para discutir la etapa I, se define un clúster estable como uno que probablemente crece y luego se contrae. En el caso presente de movilidad dependiente del tamaño de los conglomerados, la estabilidad de un conglomerado implica (i) que la tasa de disociación de material del conglomerado es menor que la tasa de incorporación de material y (ii) que la probabilidad de que el conglomerado móvil se incorpore en un grupo aún mayor es insignificante. Al comienzo de la etapa I, debido a la deposición, la concentración de átomos de Ag aumenta con el tiempo. Estos átomos migran rápidamente sobre la superficie del líquido formando pequeños grupos de Ag al encontrarse. Posteriormente, se forman grupos de Ag más grandes, más lentos y estables a expensas de los átomos de Ag móviles y los grupos de Ag pequeños e inestables. La tasa de deposición establece el tiempo y, por tanto, la distancia disponible para la difusión de pequeños átomos y cúmulos inestables. Por lo tanto, la densidad numérica de grupos estables aumentará con la tasa de deposición. Los cúmulos estables agotan eficientemente su entorno de átomos y cúmulos pequeños y, por tanto, después de una breve fase de nucleación, no se forman más cúmulos estables. Como la difusión de grandes conglomerados es lenta, el encuentro de dos conglomerados estables es un evento raro y la densidad numérica de conglomerados estables permanece casi constante durante su crecimiento posterior. Como los grupos estables se comunican a través de sus campos de difusión y crecen durante tiempos similares desde la nucleación hasta el final de la deposición, en este momento se espera una distribución de tamaño relativamente estrecha de los grupos. La etapa II comienza al final de la deposición e implica un cambio en las escalas de tiempo. Si bien la etapa I se completa después de unos segundos, esos cambios en la densidad, tamaño y forma de la isla, que son característicos de la etapa II, se observan en una escala de tiempo de horas o incluso días. Los grupos grandes migran y, si dos grupos se tocan, se adhieren entre sí. No se fusionan porque el transporte de material de la superficie es demasiado pequeño en esta escala de tamaño [4]. Aunque la segunda etapa ha sido bien estudiada, centrándose en el comportamiento de difusión de las islas y el mecanismo de formación de las películas delgadas, aún se desconoce el detalle del mecanismo atómico que ocurre en la primera etapa, lo cual es resultado de la complejidad del tipo de líquido que se utilice [22].

4. DISPERSIÒN RAMAN

La dispersiòn es la desviaciòn de luz de su direcciòn original de incidencia. La interacciòn del vector de campo elèctrico de una onda electromagnètica con los electrones del sistema con el que interactúa da lugar a la dispersiòn de la luz incidente. Tales interacciones inducen oscilaciones periòdicas en los electrones del compuesto; por lo tanto, produce momentos elèctricos oscilantes. Esto lleva a tener nuevas fuentes emisoras de radiaciòn, es decir, fuentes que reemiten radiaciòn en todas las direcciones (la luz dispersada). Existen dos tipos básiacos de dispersiòn: Elàstica. Misma frecuencia (longitud de onda) que la luz incidente, llamada dispersiòn Rayleigh. Inelàstica. Dentro de la inelàstica existen dos tipos, una que tiene frecuencia más baja (longitud de onda mayor) y, la que tiene frecuencia más alta (longitud de onda más corta) que la luz incidente. Es a la luz dispersada inelàsticamente a la que se le llama dispersiòn Raman y, por lo tanto, existen dos tipos de ella: en uno de ellos la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente (la que tiene menor frecuencia) y el efecto se llama dispersiòn Raman-Stokes. En el otro, la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, es decir tiene mayor frecuencia que la luz incidente, y se le llama dispersiòn Raman anti-Stokes. En la dispersiòn Rayleigh (misma frecuencia) no hay cambio en la energía de la luz incidente. La dispersiòn Rayleigh es la más comùn y los objetos se pueden ver debido a este efecto. Se ha demostrado que la eficiencia de dispersiòn es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda. La luz del sol está compuesta por diferentes longitudes de onda y como la longitud de onda de la luz azul es menor que la de la luz roja, se dispersa más que esta última, y es por esta razòn que normalmente vemos el cielo azul. Al mirar directamente hacia un amanecer o un atardecer, la luz que recibimos es la que ha sufrido menor dispersiòn, lo cual percibimos de coloraciòn rojiza. La intensidad depende de la posiciòn desde la cual se observe este fenómeno. Comparada con la dispersiòn Rayleigh, la dispersiòn Raman es menos comùn en la vida diaria; sin embargo, es importante para quien esté interesado en los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas. En el proceso Raman intervienen dos fotones de diferentes energías. Esta diferencia de energía es debida a un cambio de estado, rotacional o vibracional de la molécula, causado por la interacciòn con los fotones. En consecuencia, el análisis de los espectros Raman provee informaciòn acerca de propiedades moleculares tales como los modos y tipos de vibraciones [23].

Consideremos la dispersiòn Raman Stokes a partir de un modo vibratorio específico de energía ω_v . La radiaciòn dispersa tiene una frecuencia $\omega_R = \omega_L - \omega_v$, diferente de la frecuencia del campo incidente ω_L . Por lo tanto, el dipolo inducido, llamado dipolo Raman, debe oscilar a la frecuencia radiada ω_R y se denota $P_R(\omega_R)$ en notaciòn compleja. Entonces podemos definir el tensor de polarizaciòn Raman $\hat{\alpha}_R(\omega_L, \omega_v)$ para un modo vibratorio específico mediante la relaciòn [25]:

$$P_R(\omega_R) = \hat{\alpha}_R(\omega_L, \omega_v) \cdot E(\omega_L)$$

Tenga en cuenta que $P_R(t) = \text{Re}(P_R(\omega_R)e^{-i\omega_R t})$ oscila en ω_R , mientras que $E(t) = \text{Re}(E(\omega_L)e^{-i\omega_L t})$ oscila en ω_L . Sin embargo, $\hat{\alpha}_R(\omega_L, \omega_v)$ es un factor de proporcionalidad (tensor) que no depende del tiempo (no debe confundirse con la notaciòn compleja de una cantidad física real). Además, debido al cambio en la frecuencia de oscilaciòn, $\hat{\alpha}_R(\omega_L, \omega_v)$ no puede considerarse directamente como una funciòn de respuesta lineal. Aquí el factor

$\hat{\alpha}_R(\omega_L, \omega_V)$ es completamente fenomenológico. En cuanto a la dispersión de Rayleigh, si se especifica $\hat{\alpha}_R(\omega_L, \omega_V)$ para un modo vibratorio y una frecuencia de excitación dados ω_L , entonces el proceso de dispersión Raman se puede describir completamente de manera clásica como la inducción de un dipolo Raman cuya radiación produce la luz dispersa Raman. Esta descripción es, de hecho, el punto de partida para la mayoría de las generalizaciones del efecto a situaciones más complejas, incluido SERS.

Desde un punto de vista puramente de la "teoría electromagnética clásica", hay una observación adicional que podemos hacer con respecto a la diferencia entre la dispersión de Rayleigh y Raman, y está relacionada con la coherencia del proceso de dispersión de un conjunto de moléculas. Solo es importante a nivel conceptual, ya que no juega un papel importante en la práctica en el contexto de Raman o SERS. La dispersión de Rayleigh es un proceso inherentemente coherente, en el sentido de que el dipolo inducido (y por lo tanto su radiación electromagnética dispersa) es impulsado por una relación de fase constante con respecto a la onda entrante. Puede haber una diferencia de fase entre los dos (fijada por la polarizabilidad, que en general es una magnitud compleja), pero esta diferencia de fase es la misma para todas las moléculas si estamos viendo un volumen de dispersión mucho menor que la longitud de onda. Por tanto, pueden surgir efectos coherentes en la dispersión de Rayleigh en condiciones experimentales adecuadas. Sin embargo, la situación en la dispersión Raman es diferente. El hecho de que sea un proceso inelástico implica la participación de otro actor (la vibración), cuya fase es en general diferente para dos moléculas diferentes. Por tanto, la radiación dispersa tiene una fase arbitraria con respecto a la onda entrante; incluso si la excitación está en fase para dos moléculas. La dispersión Raman de un conjunto de moléculas es, por tanto, un proceso verdaderamente incoherente a nivel microscópico.

5. ESPECTROSCOPIA RAMAN DE SUPERFICIE MEJORADA (SERS)

La espectroscopia Raman de superficie mejorada (SERS) se descubrió en 1978 y se ha convertido en una importante técnica de diagnóstico y análisis de superficie. También que ha producido una amplia variedad de investigaciones sobre las propiedades electromagnéticas, y especialmente las ópticas de los materiales desordenados nanoestructurados. Varios fenómenos contribuyen a SERS, incluidas las resonancias de la molécula y las nuevas resonancias (como las transiciones de transferencia de carga de metal a molécula) que resultan de la formación de los enlaces de adsorbato a superficie u otras interacciones de molécula-metal. Sin embargo, la principal de las contribuciones a SERS es la mejora de los campos ópticos en las proximidades de las nanopartículas que constituyen el sistema activo SERS. La mejora del campo es especialmente alta cuando se excitan resonancias altamente localizables como los plasmones de superficie. Los agregados y conjuntos de nanopartículas pueden a su vez manifestar SERS mejorados inusualmente en virtud de las interacciones entre partículas. Por ejemplo, mientras que la mejora de SERS en la vecindad de nanopartículas de plata individuales rara vez excede 10^5 , el espectro Raman de moléculas ubicadas en el volumen intersticial entre dos nanopartículas estrechamente espaciadas pueden mejorarse unos 11 órdenes de magnitud cuando las dos partículas se acercan entre sí dentro de las dimensiones moleculares y el sistema se excita a una longitud de onda apropiada. Otros agregados pueden mostrar niveles similares de mejora en ubicaciones especiales dentro del agregado. Los agregados fractales grandes forman una clase especial de agregados mejorados. La iluminación de tales agregados, en general, da como resultado una distribución de mejora altamente no homogénea sobre el sustrato con puntos calientes electromagnéticos donde la mejora Raman puede alcanzar o exceder ligeramente 11 órdenes de magnitud. Además, tales puntos calientes pueden excitarse con una amplia gama de longitudes de onda (aunque el patrón depende de manera crítica de la longitud de onda) [24]. Este tipo de espectroscopia es del tipo vibracional que se basa en la dispersión inelástica de fotones de una molécula química o biológica que causa cambios en la frecuencia de fotones dispersos que es proporcional a la diferencial en los niveles de energía vibracional en la molécula. Por lo tanto, puede proporcionarnos información variada sobre la molécula como la composición química, la estructura de la molécula, su información de superficie, incluidas las reacciones superficiales o interfaciales, la identificación de impurezas, etc. Por lo cual es un área de investigación popular y potencial en muchas aplicaciones debido a su alta sensibilidad incluso a nivel monomolecular. Los sustratos SERS que generalmente están compuestos de nanoestructuras metálicas pueden mejorar el nivel de la señal Raman hasta varios órdenes de magnitud, convirtiéndolos en una poderosa herramienta analítica en aplicaciones químicas y biomédicas. En pocas palabras la dispersión Raman mejorada en la superficie (SERS) consiste en utilizar las grandes mejoras del campo local que pueden existir en las superficies metálicas (en las condiciones adecuadas, generalmente aprovechando las resonancias de plasmones superficiales localizados) para aumentar la señal de dispersión Raman de las moléculas en (o cerca de) la superficie. Tanto desde un punto de vista fundamental como aplicado, uno de los aspectos más importantes de la técnica es saber cuánto se puede potenciar la señal, es decir, saber cuál es el factor de mejora (EF) y cuáles son sus orígenes físicos. Los factores de mejora de SERS son fundamentales para SERS, tanto para la investigación como para las aplicaciones. Sin embargo, hay una serie de dificultades cuando se intenta predecir, medir o comparar los factores de mejora.

5.1. EL PUNTO DE VISTA ANALITICO

Para estudiar el factor de mejora este primer enfoque es posiblemente el más simple e intuitivo. Para una concentración dada de analito c_{RS} , la señal Raman es I_{RS} . Bajo idénticas condiciones experimentales (longitud de onda láser, potencia láser, microscopio o lentes, espectrómetro, etc.), y para las mismas condiciones de preparación, el mismo analito sobre un sustrato SERS, posiblemente con diferente concentración de c_{SERS} , ahora da una señal SERS I_{SERS} . El factor de mejora analítico (AEF) se puede definir como [25]:

$$AEF = \frac{I_{SERS} / c_{SERS}}{I_{RS} / c_{RS}} \quad (1)$$

Implícitos en esta definición están los supuestos de que:

- I_{RS} escala linealmente con la densidad de potencia incidente y la concentración de moléculas c_{RS} . Esto es razonable en la mayoría de situaciones de interés. Sin embargo, en el caso de los tintes, se debe garantizar que se eviten efectos como la agregación molecular, la absorción molecular o incluso la dispersión Raman estimulada. La reducción de la concentración de analito evitará en general los tres últimos efectos, si es necesario.
- I_{SERS} escala linealmente con la densidad de potencia incidente y la concentración de moléculas c_{SERS} . Esta última condición es ciertamente menos general y debe evaluarse cuidadosamente al utilizar esta definición.

El AEF puede ser muy útil para aplicaciones prácticas específicas, pero tiende a depender en gran medida de muchos factores y en particular de las propiedades de adsorción (por ejemplo, eficiencia) de la sonda y la concentración de analito c_{SERS} ; o más precisamente en la cobertura de la superficie (sub-monocapa vs multicapa). También depende en gran medida del procedimiento de preparación de la muestra, especialmente para sustratos SERS planos (por ejemplo, recubrimiento por rotación, inmersión o secado). De hecho, c_{SERS} no caracteriza bien el número de moléculas adsorbidas. Por ejemplo, el AEF sería cero para las especies moleculares que no se adsorben en absoluto en el sustrato SERS. Esto no significa que el mismo sustrato de SERS no pueda ser muy bueno para otros analitos. Por esta razón, no es una buena caracterización del sustrato SERS en sí, y no se puede utilizar para comparar fácilmente los rendimientos de diferentes sustratos (excepto posiblemente para algunos analitos donde las propiedades de adsorción se han evaluado cuidadosamente en un estudio separado). A pesar de estas deficiencias, y siempre que se indiquen claramente todos los procedimientos experimentales, el AEF representa una figura de patrón simple para el promedio del factor de mejora SERS, cuya medición se implementa fácilmente y es reproducible. De su definición en términos de concentraciones moleculares volumétricas, también está claro que el AEF es particularmente adecuado para el caso de líquidos activos SERS, p. Ej. soluciones coloidales, a diferencia de los sustratos SERS planos.

Un inconveniente importante de la definición anterior es que ignora el hecho de que SERS es un tipo de espectroscopía de superficie. Esto significa que solo las moléculas adsorbidas contribuyen a la señal (e incluso solo las primeras monocapas para una cobertura muy grande). Para solucionar este problema, se puede utilizar la siguiente definición del factor de mejora del sustrato SERS (SSEF):

$$SSEF = \frac{I_{SERS} / N_{Surf}}{I_{RS} / N_{Vol}}, \quad (2)$$

donde $N_{Vol} = c_{RS}V$ es el número promedio de moléculas en el volumen de dispersión, V , para la medición Raman (no SERS), y N_{Surf} es el número promedio de moléculas adsorbidas en el mismo volumen de dispersión para los experimentos SERS. Esta expresión normalmente se considera como la mejor estimación del promedio del factor de mejora SERS para un sustrato de SERS dado. Una vez que se acuerda una definición precisa como las anteriores, la comparación entre sustratos SERS es en principio posible, pero aún puede haber muchas discrepancias en el SSEF medido debido a problemas experimentales, en particular: No siempre es fácil asegurarse de que se adsorba una (o menos) monocapa. En la práctica, a menudo se supone que se adsorbe exactamente una monocapa basándose en argumentos químicos (como la unión covalente de la primera capa, seguida de enjuague de las capas posteriores), pero no se busca una confirmación independiente. Alternativamente, a veces se argumenta que solo la primera capa da lugar a SERS, eliminando así el problema asociado con las capas posteriores. Incluso si se absorbe exactamente una monocapa, en la mayoría de los casos es difícil realizar una estimación precisa de la densidad de superficie de la molécula, lo que da lugar a incertidumbres en los SSEF derivados.

6. APROXIMACION $|E|^4$

Un aspecto importante de los factores de mejora de SERS es que deben ser factores de mejora "reales", es decir, caracterizan la mejora obtenida con respecto a lo que se obtendría en condiciones distintas de SERS para la misma molécula. Esta afirmación puede parecer trivial, pero ignorarla ha sido una de las principales razones por las que se han reportado repetidamente mejoras erróneamente grandes. Los factores de mejora de SERS se dividen tradicionalmente en dos contribuciones multiplicativas principales:

Mejora electromagnética

Se origina por la localización de la luz en la superficie del sustrato.

- Es una característica propia del sustrato y es independiente del tipo de molécula.
- Es la contribución más fuerte a la mejora de SERS y puede alcanzar valores muy altos, alrededor de 10^{11} .
- Para ser eficaz, requiere que la molécula se coloque no demasiado lejos del sustrato (aproximadamente de 1 a 10 nm de la superficie). Se considera un efecto de largo alcance (en comparación con la longitud de un enlace químico).

Mejora química

- La mejora química surge de una modificación de la polarizabilidad de una molécula (y por tanto de las secciones transversales Raman de sus modos vibracionales), como consecuencia de su interacción fisicoquímica con el sustrato.
- Depende del tipo de molécula.
- La contribución de la mejora química normalmente se considera mucho menor que la electromagnética y, dependiendo del mecanismo específico involucrado, su magnitud puede llegar a $10^2 - 10^4$.
- Requiere contacto o una separación muy pequeña (algunos Angstroms) entre la molécula y el sustrato. Se considera un efecto de corto alcance.

La separación entre la mejora química y electromagnética puede no ser tan clara como se presenta. Por lo general, las mejoras químicas y electromagnéticas se tratan como fenómenos separados y en este caso no será la excepción, aunque nos enfocaremos solo a la parte electromagnética. El estudio del factor de mejora electromagnético de SERS es equivalente al problema electromagnético de la dispersión Raman por una molécula en las proximidades de una superficie metálica. El campo electromagnético se modifica fuertemente en la vecindad de objetos metálicos. Esto es particularmente cierto cuando la longitud de onda de excitación λ_L está cerca de las resonancias electromagnéticas del sistema (en particular, resonancias de plasmones superficiales localizados para metales). Esto significa que el campo eléctrico E_{Loc} en la posición de la molécula puede ser muy diferente, tanto en magnitud como en orientación, al campo incidente E_{Inc} . Generalmente E_{Loc} se denomina campo local y es el campo eléctrico macroscópico sentido por la molécula. Depende de la longitud de onda de excitación y la polarización, y también puede variar drásticamente con la posición. En este caso de interés para SERS, la magnitud $|E_{Loc}|$ sobre la superficie metálica puede ser mucho más grande que $|E_{Inc}|$. Entonces si suponemos que se coloca una molécula en la superficie de un sustrato metálico que soporta la excitación de los plasmones superficiales cuando se ilumina con luz láser. Podemos distinguir que la mejora electromagnética posee dos contribuciones distintas [26]:

- La mejora del campo local (o campo cercano) debida a la excitación de los plasmones superficiales que inducen una fuerte localización espacial y, por tanto, la amplificación de la luz láser en pequeñas regiones espaciales, llamadas puntos calientes. Por lo tanto, el campo electromagnético experimentado por las moléculas que residen en puntos calientes es mucho más fuerte que el campo que experimentarían sin el sustrato metálico.
- La mejora de la radiación (reemisión). La presencia de la estructura metálica cerca de la molécula modifica también la eficiencia con la que la molécula irradia energía Raman; esto ocurre porque la potencia irradiada por un dipolo (es decir, la molécula que oscila a la frecuencia Raman) depende del entorno en el que está incrustado. El mecanismo electromagnético se ilustra en la siguiente imagen.

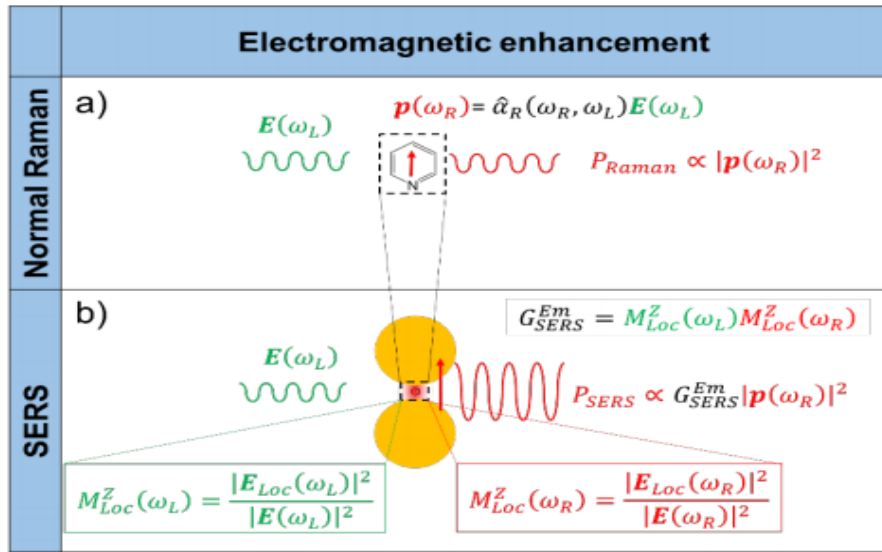


Figura 6.1. Mejora electromagnética. (a) Raman normal. Una radiación láser, con un campo eléctrico $E(\omega_L)$ que oscila a una frecuencia (angular) ω_L , incide en una molécula, caracterizada por un tensor de polarización Raman $\hat{\alpha}_L(\omega_R, \omega_L)$. El láser induce un dipolo que oscila a la frecuencia Raman (flecha roja vertical, $\mathbf{p}(\omega_R)$); la potencia Raman irradiada por este dipolo es proporcional al módulo cuadrado del propio dipolo. (b) Mejora electromagnética de dispersión Raman mejorada en la superficie (SERS). Cuando la molécula se coloca cerca de un sustrato plasmónico, el campo eléctrico experimentado por la molécula es $E_{Loc}(\omega_L)$, normalmente es mucho más fuerte que el láser de entrada $E(\omega_L)$; esta mejora del campo local se cuantifica mediante $M_{Loc}^Z(\omega_L)$. Además, la presencia del sustrato plasmónico también mejora la eficiencia con la que el dipolo emite radiación Raman; esta mejora de la re-radiación se cuantifica mediante $M_{Loc}^Z(\omega_R)$. El factor de mejora electromagnética total, dentro de la aproximación $|E|^4$, se define como: $G_{SERS}^{Em} = M_{Loc}^Z(\omega_L) M_{Loc}^Z(\omega_R)$ [26].

6.1 MEJORA DE CAMPO LOCAL

La forma más fácil de averiguar y cuantificar la mejora del campo local es recurrir a la visión clásica de la dispersión Raman, en la que el campo eléctrico externo $E(\omega_L)$, que oscila a la frecuencia (angular) del láser ω_L , induce en la molécula un dipolo ($\mathbf{p}(\omega_L)$) que oscila a la frecuencia Raman (angular) ω_R [26]:

$$\mathbf{p}(\omega_R) = \hat{\alpha}(\omega_R, \omega_L) \mathbf{E}(\omega_L), \quad (6.1)$$

$\hat{\alpha}(\omega_R, \omega_L)$ es el tensor de polarización Raman de la molécula. La potencia radiada (P_{Raman}) es proporcional al módulo cuadrado del dipolo:

$$P_{Raman} = \frac{\omega_R^4}{12\pi\epsilon_0 c^3} |p(\omega_R)|^2 = \frac{\omega_R^4}{12\pi\epsilon_0 c^3} |\hat{\alpha}_R(\omega_R, \omega_L)E(\omega_L)|^2, \quad (6.2)$$

ϵ_0 es la constante dieléctrica en el vacío y c es la velocidad de la luz en el vacío. En este caso, P_{Raman} se deriva de la física clásica, la frecuencia angular ω está relacionada con el número de onda, normalmente utilizado en espectroscopía vibracional, por la relación: $\omega = 2\pi\nu$. En casos de interés para SERS, la magnitud del campo local $|E_{Loc}|$ sobre la superficie metálica puede ser mucho más grande que la magnitud del campo incidente $|E_{Inc}|$. Este aumento a veces puede ser particularmente grande en algunas posiciones específicas (localizadas) de la superficie, los llamados "puntos calientes". El campo local induce un dipolo Raman $P_R = \hat{\alpha}_R \cdot E_{Loc}(\omega_L)$, cuya magnitud es, por tanto, aumentada por un factor $|E_{Loc}(\omega_L)|/|E_{Inc}|$. Si tal dipolo irradia en el espacio libre (sin metal), entonces la energía irradiada, que es proporcional a $|P_R|^2$, se vería reforzado por un factor:

$$M_{Loc}^Z(\omega_L) = \frac{|E_{Loc}(\omega_L)|^2}{|E(\omega_L)|^2} \quad (6.3)$$

El superíndice Z indica que el láser incidente está polarizado linealmente a lo largo del eje Z , perpendicular a la dirección de propagación.

La mejora de la radiación surge del hecho de que la potencia emitida por un dipolo depende del entorno en el que está incrustado (por ejemplo, una molécula irradiará de manera diferente si se excita en el vacío o en la interfaz entre diferentes materiales). Considerando un dipolo en vacío o incrustado en un medio homogéneo, la potencia radiada se difunde en el espacio siguiendo el patrón de emisión típico de un dipolo. Sin embargo, si existen interfaces alrededor de la molécula, el campo electromagnético irradiado por el dipolo se dispersa en estas interfaces y se reflejará parcialmente hacia atrás en la posición del dipolo. Esta radiación retro dispersada (campo de autorreacción) influye en la forma en que el dipolo irradia energía, que luego se vuelve dependiente del medio. La relación entre la potencia radiada por un dipolo en un entorno no homogéneo (P_{Rad}) con respecto al vacío (P_0) se puede escribir como:

$$M_{Rad} = \frac{P_{Rad}}{P_0} = 1 + \frac{6\pi\epsilon_0}{|p_0|^2} \frac{1}{k^3} \text{Im}\{p_0^* \cdot E_{SR-0}\}, \quad (6.4)$$

p_0 es la amplitud compleja del dipolo, E_{SR-0} representa el campo de autorreacción y k es el vector de onda de la radiación emitida. En vacío, $E_{SR-0} = 0$ y $P_{Rad} = P_0$; a la inversa, cuando la molécula se coloca en un entorno no homogéneo, la presencia de radiación retrodispersada ($E_{SR-0} \neq 0$) hace que la potencia radiada, P_{Rad} sea diferente de la que se generaría en el vacío, P_0 .

Cuando se consideran solo los dos mecanismos principales de mejora, la mejora del campo local (excitación) y la mejora de la radiación (reemisión), la mejora electromagnética de SERS para una sola molécula se puede expresar simplemente como [25]:

$$SMEF \approx M_{Loc}(\omega_L)M_{Rad}^d(\omega_R) \quad (6.5)$$

Tenga en cuenta que lo importante aquí es el factor de mejora de la radiación en la dirección de detección de la señal SERS, que hemos denominado M_{Rad}^d y que llamaremos factor de mejora de la radiación direccional. Esto está estrechamente relacionado con M_{Rad} , el factor de potenciación total de la radiación, pero también con el patrón de radiación. Por ejemplo, si la radiación aumenta, pero también se redirige fuera de nuestro detector, podríamos observar una extinción. Por lo tanto, M_{Rad}^d es el factor relevante para SERS, no M_{Rad} , aunque los dos están relacionados en muchos casos. M_{Loc} se puede encontrar resolviendo el problema electromagnético en condiciones específicas de excitación externa con un campo incidente E_{Inc} , que produce el campo local E_{Loc} en todas partes. Estimar M_{Rad} es a priori una tarea más difícil. Habría que resolver el problema electromagnético de la emisión dipolar, en lugar de la excitación externa. Esto significa trabajar con singularidades dipolares, que pueden causar problemas tanto numérica como teóricamente. También significa resolver el problema para cada posición posible (y para al menos tres orientaciones perpendiculares) del dipolo, que en la mayoría de los casos se vuelve intratable. Para evitar estas complicaciones, a menudo se supone que $M_{Rad}^d(\omega_R) \approx M_{Loc}(\omega_R)$, lo que significa que la mejora de SERS se puede expresar simplemente como:

$$SMEF(\omega_L, \omega_R) \approx M_{Loc}(\omega_L)M_{Loc}(\omega_R) \approx \frac{|E_{Loc}(\omega_L)|^2}{|E_{Inc}|^2} \frac{|E_{Loc}(\omega_R)|^2}{|E_{Inc}|^2} \quad (6.6)$$

Esta expresión se ha utilizado ampliamente en la literatura y nos referiremos a ella como aproximación $|E|^4$. Proporciona una forma bastante sencilla de estimar el factor de mejora de una sola molécula a partir de un cálculo del campo local en las frecuencias de excitación y Raman. Además, en muchos casos, el cambio Raman también es pequeño y se puede hacer la aproximación adicional de que $\omega_R \approx \omega_L$. Esto conduce a la expresión aún más famosa en la aproximación $|E|^4$ como:

$$SMEF(\omega_L) \approx \frac{|E_{Loc}(\omega_L)|^4}{|E_{Inc}|^4} \quad (6.7)$$

Podemos decir que esta es la expresión más importante en SERS. En muchos casos, esta aproximación es suficiente para obtener el orden de magnitud correcto del SMEF. El promedio de los factores de mejora de SERS también se puede derivar dentro de esta aproximación mediante promedios de superficie. Sin embargo, a pesar de su indiscutible simplicidad y utilidad, esta expresión oculta la física subyacente del proceso SERS.

6.2 EL PROBLEMA ELECTROMAGNETICO EN UN LENGUAJE SENCILLO

Se plantea considerando un sustrato metálico SERS. Puede ser una única nanopartícula metálica o una colección de nanopartículas, incrustadas en un dieléctrico (normalmente aire o agua) o sobre un sustrato plano 2D (normalmente vidrio o metal). Resolver el problema EM significa determinar el campo eléctrico en cada punto del espacio (y, por lo tanto, el campo magnético a través de las ecuaciones de Maxwell). Esto requiere resolver las ecuaciones de

Maxwell para medios dieléctricos, con funciones dieléctricas apropiadas para las propiedades ópticas de los objetos y el medio circundante, y condiciones de contorno apropiadas que describen la geometría de los objetos. También debe incluirse la fuente del campo. Para la excitación, esto generalmente significa tener una condición de límite adicional "en el infinito", es decir, lejos de cualquier objeto. Para la emisión, se debe agregar un término de fuente dipolar a las ecuaciones de Maxwell como fuente. Ambos problemas tratan básicamente los mismos problemas de igualar las condiciones de contorno apropiadas para los campos en las interfaces, pero la naturaleza de la excitación es, por supuesto, diferente (onda plana que proviene del infinito o emisor localizado cerca del sustrato / objeto SERS).

Otra característica importante es determinar el campo local en un solo punto bajo excitación de onda plana que es en muchos casos suficiente para analizar las propiedades SERS de un emisor en ese punto. Experimentalmente, la herramienta más común para caracterizar un sustrato es medir su extinción, que es una propiedad de campo lejano. Por tanto, es igualmente importante poder predecir las características del campo lejano.

Consideremos un objeto o sustrato en 3D, excitado por un haz. El haz puede aproximarse mediante un campo electromagnético incidente de propagación bien definido $E_{Inc}(r)$, siendo la descripción más simple la de una onda plana incidente desde una dirección fija. La presencia del objeto (ópticamente activo) modifica el campo electromagnético, dentro y alrededor del objeto, debido a las condiciones de contorno en la superficie del objeto. Esta modificación está asociada con la aparición de cargas superficiales. Otra forma de ver esto es que el campo incidente crea una polarización y magnetización dentro del objeto, lo que da como resultado automáticamente una carga superficial en sus límites. Estas cargas superficiales son fuentes del campo electromagnético y, por lo tanto, crean un campo electromagnético llamado campo disperso $E_{Sca}(r)$ fuera del objeto. La solución del problema electromagnético fuera del objeto es simplemente la suma de los campos incidente y disperso: $E_{Out}(r) = E_{Inc}(r) + E_{Sca}(r)$. Esta interpretación física en términos de cargas superficiales inducidas que crean un campo disperso es útil para comprender conceptualmente el problema, pero no se usa a menudo en la práctica para resolverlo (es decir, generalmente es más fácil encontrar directamente la solución de campo en lugar de determinar el problema). Como ya se ha mencionado "la señal SERS es una señal de campo lejano gobernada por propiedades de campo cercano". Las señales SERS (como la mayoría de las señales espectroscópicas y ópticas) son de hecho señales de campo lejano, porque se miden en la región de campo lejano ("campo de radiación"). Sin embargo, estas señales generalmente provienen de moléculas ubicadas en la región de campo cercano, es decir, cerca de los objetos. Es la interacción de estas moléculas con el campo local (en la región de campo cercano) lo que produce las señales SERS. Incluso cuando medimos estas señales en el campo lejano, sus características siguen determinadas por lo que sucedió en el campo cercano. Las moléculas pueden verse como "sensores" locales o sondas ubicadas en el campo cercano, que "transmiten" la información al campo lejano para que la midamos. Por lo tanto, SERS puede considerarse efecto de campo cercano, aunque su señal se mida en el campo lejano. Esto debe distinguirse de las propiedades de campo verdaderamente lejano, como el espectro de extinción.

6.4 PRINCIPALES FACTORES QUE AFECTAN LA MEJORA DE SERS Y SU DETERMINACION EXPERIMENTAL

El factor de mejora de la intensidad del campo local: $M_{Loc}(\omega_L, r)$ simplemente caracteriza la mejora de la intensidad en una posición r dada para la excitación de onda plana incidente a una frecuencia ω_L :

$$M_{Loc}(\omega_L, r) = \frac{|E_{Loc}(\omega_L, r)|^2}{|E_{Inc}|^2} = |E_{Loc}(\omega_L, r)|^2 \quad (6.8)$$

La densidad óptica o coeficiente de extinción: $Q_{Ext}(\omega_L)$ es una propiedad de campo lejano, que es importante porque en general es fácilmente accesible experimentalmente y, en menor medida, teóricamente. El coeficiente de extinción generalmente se obtiene de una medición de transmitancia simplemente midiendo la intensidad transmitida $I(\omega_L)$ y comparándola con la intensidad transmitida de referencia I_0 (en ausencia del sustrato metálico). Entonces generalmente se define como [25]:

$$Q_{Ext}(\omega_L) = \log_{10} \frac{I_0}{I(\omega_L)} \quad (6.9)$$

La magnitud de $Q_{Ext}(\omega_L)$ caracteriza la fuerza de la respuesta óptica del sistema a la frecuencia ω_L . Su dependencia de la frecuencia se puede utilizar para identificar algunas de las resonancias ópticas del sistema. Estas resonancias también deberían aparecer en algunas de las propiedades del campo local, pero su intensidad puede ser muy diferente. El coeficiente de extinción puede verse (al menos formalmente) como la suma de dos contribuciones:

$$Q_{Ext} = Q_{Abs} + Q_{Sca} \quad (6.10)$$

Donde Q_{Abs} y Q_{Sca} son los coeficientes de absorción y dispersión, respectivamente. Corresponden a los dos procesos físicos mediante los cuales se puede extinguir la energía del haz incidente: ya sea por absorción óptica en los objetos metálicos (produciendo calor), o por dispersión, es decir, reemisión de la energía en otras direcciones. Esta descomposición se puede utilizar para calcular Q_{Ext} , pero medir Q_{Abs} y Q_{Sca} experimentalmente suele ser más difícil.

La sección transversal de extinción: $\sigma_{Ext}(\omega_L)$ para objetos individuales o nanopartículas, generalmente es más relevante considerar la sección transversal de extinción $\sigma_{Ext}(\omega_L)$, en lugar del coeficiente de extinción $Q_{Ext}(\omega_L)$.

Para una esfera metálica pequeña (diámetro mucho menor que la longitud de onda de la luz), las secciones transversales de absorción y dispersión (σ_{Abs} y σ_{Sca} , respectivamente) se pueden calcular en la aproximación cuasi estática, mientras que la sección transversal de extinción (σ_{Ext}) es simplemente la suma de los dos [26]:

$$\sigma_{Abs} = 4\pi k a^3 \text{Im} \left[\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_d}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_d} \right] \quad (6.11)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left[\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_d}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_d} \right]^2 \quad (6.12)$$

$$\sigma_{Ext} = \sigma_{Abs} + \sigma_{sca} \quad (6.13)$$

El término k ($k = 2\pi / \lambda$) representa el vector de onda; a es el radio de la nanopartícula; ε es la constante dieléctrica del metal; ε_d es la constante dieléctrica del medio que rodea la nanopartícula, considerado un medio no absorbente. La constante dieléctrica de un material es en general una cantidad compleja que describe cómo se comporta el material cuando interactúa con un campo electromagnético externo:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (6.14)$$

La parte real $\varepsilon'(\omega)$ describe cómo el sistema está polarizado por el campo externo y la parte imaginaria $\varepsilon''(\omega)$ explica las pérdidas generadas durante el proceso de polarización. El punto que vale la pena resaltar es que tanto la absorción como la dispersión (y por lo tanto la extinción) se maximizan cuando:

$$\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_d \approx 0 \Rightarrow \varepsilon'(\omega) \approx -2\varepsilon_d \quad (6.15)$$

Bajo esta condición, llamada condición de resonancia, el denominador de las ecuaciones (6.11) y (6.12) se minimiza y es igual a $i\varepsilon''(\omega)$. En cuanto al realce de campo, vale la pena mostrar la expresión del campo local dentro de la nanopartícula (E_{Inc}), en función del campo incidente (E_0):

$$E_{Inc} = \frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_d} E_0 \quad (6.16)$$

Vale la pena notar que la condición de resonancia para E_{Inc} es la misma que para la absorción, dispersión y extinción. Está claro que, para este caso específico, la condición de resonancia trae consigo una mejora de los procesos de dispersión, absorción, extinción y campo local, en la misma región espectral.

En términos muy simples, el vínculo entre la visión clásica de las oscilaciones de electrones y la mejora del campo local se puede explicar de la siguiente manera. La polarización inducida en la nanopartícula por el campo es equivalente a un dipolo puntual ubicado en el centro de la esfera. El campo generado por este dipolo oscilante se suma al externo, dando lugar a un campo general más fuerte que el incidente. Analicemos ahora qué condiciones deben cumplirse para producir una mejora fuerte ($|E_{Inc}| \gg |E_0|$):

- Parte real de la constante dieléctrica. Dado que se supone que el medio circundante no es absorbente (ϵ_d es real y positivo), para cumplir la condición de resonancia ($\epsilon'(\omega) \simeq -2\epsilon_d$) el material que forma la nanopartícula debe poseer $\epsilon'(\omega) < 0$.
- Parte imaginaria de la constante dieléctrica. Cuando se satisface la condición de resonancia, entonces $E_{Inc} = 3\epsilon_d i\epsilon''(\omega) E_0$; por lo tanto, cuanto menor sea $\epsilon''(\omega)$, mayor será la mejora.

Normalmente, algunos metales poseen una parte real negativa de la constante dieléctrica y una parte imaginaria relativamente baja. Esto se comprende fácilmente al observar la expresión de su constante dieléctrica, escrita de acuerdo con el modelo de Drude que incluye solo la contribución de los electrones de conducción:

$$\epsilon(\omega) = \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \right] + i \left[\frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \right] \quad (6.17)$$

En esta expresión, las partes real e imaginaria están explícitamente individualizadas por los corchetes; Γ es la tasa de amortiguamiento total que representa todos los tipos de pérdidas; ω_p es la frecuencia del plasma, que se puede escribir como $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m^* \epsilon_0}}$, donde n es la densidad de los electrones de conducción y m^* su masa óptica efectiva.

La parte real de la constante dieléctrica es negativa ($1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} < 0$) para $\omega < \omega_p$. El signo negativo de la parte real indica, dentro del modelo de masa de resorte de la resonancia plasmónica, que los electrones no oscilan en fase con el campo externo. Esto se debe a la masa efectiva de los electrones que no se mueven lo suficientemente rápido para seguir las oscilaciones de la radiación externa. Con respecto a las pérdidas, las contribuciones se clasifican en dos categorías: las que pertenecen a los electrones de conducción (es decir, dispersión electrón-electrón y electrón-fonón, límites de grano, etc.) que pueden explicarse en el modelo Drude mediante el término Γ ; y los pertenecientes a electrones ligados, que se adscriben a transiciones de la banda de conducción a la de valencia. La Figura siguiente muestra las partes reales experimentales (panel a) e imaginarias (panel b) de las constantes dieléctricas de los metales más comunes [27].

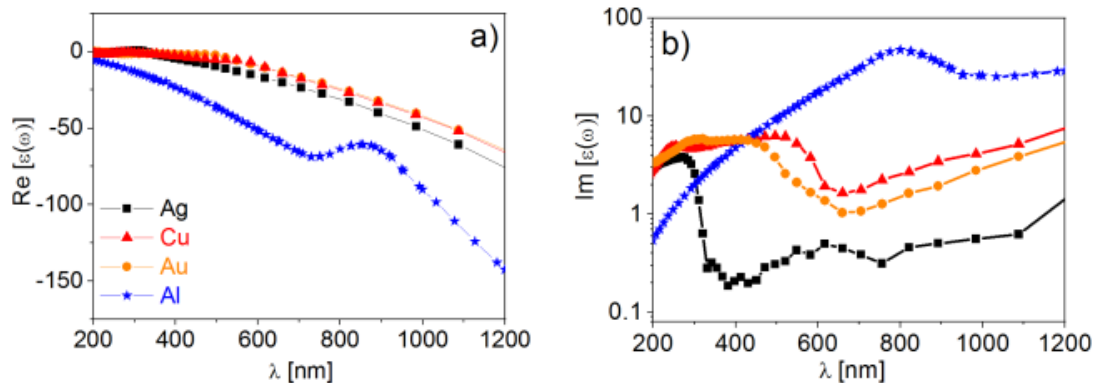


Figura 6.4.1 la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica se indican en el panel (a, b), respectivamente. los datos para oro, plata, aluminio y el cobre se tomaron de [26].

Al observar la Figura 6.4.1, vale la pena destacar lo siguiente: La parte real de los metales en la figura es negativa en todo el rango de 200 a 1200 nm y, por lo tanto, la condición de resonancia se puede cumplir en las regiones de excitación Raman típicas. El metal que posee las pérdidas más bajas en la región visible es la plata, que es entonces el material que se espera que proporcione la mayor mejora. Las diferencias entre la plata y el oro en términos de sus propiedades plasmónicas se distinguen mediante la inspección directa de su función dieléctrica respectiva. La comparación entre sus funciones dieléctricas se muestra explícitamente en la Figura 6.5.2 en el rango de longitud de onda de interés. La presencia de transiciones entre bandas para el oro es el principal origen de las diferencias entre el oro y la plata, en lo que respecta a la respuesta óptica. Aumenta $\text{Re } \epsilon(\omega)$ en la región donde deberían haber ocurrido las resonancias de plasmón, desplazándolas así hacia una longitud de onda más larga en comparación con la plata. Más importante aún, aumenta drásticamente la absorción óptica ($\propto \text{Im}[\epsilon(\omega)]$) en esta región, para que sea mucho más grande para Au que para Ag en la región donde $\text{Re } \epsilon(\omega) < 0$. Esto transmite completamente diferentes propiedades de ambos metales en lo que respecta a los plasmones. Volvemos a enfatizar el hecho de que la mayor absorción de Au a $\lambda < 600$ nm produce más resonancias de plasmón "con pérdida" que dan como resultado una menor mejora en general. Es igualmente importante señalar que esto ya no es cierto en longitudes de onda más largas, típicamente $\lambda > 600\text{--}650$ nm. Por lo tanto, el oro debería exhibir (y exhibe) propiedades plasmónicas comparables a las de la plata (en particular en términos de mejoras de campo local) en este rango de longitud de onda más largo. Se prefiere en gran medida Ag por sus mayores mejoras de SERS, pero tiene el inconveniente de una estabilidad más pobre y una biocompatibilidad más baja en comparación con el Au. En la práctica, las aplicaciones reales encontrarán una compensación entre estas propiedades según el caso. Lo que demuestra la Figura 6.4.2 es que trabajar en longitudes de onda más largas (por ejemplo, 633 nm y superiores) es una solución simple al problema, siempre que se puedan diseñar estructuras adecuadas para trabajar en este rango.

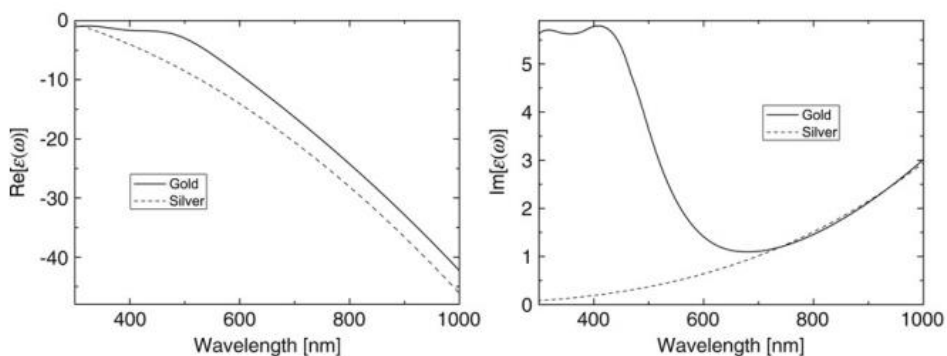


Figura 6.4.2. Comparación de las funciones dieléctricas, parte real (izquierda) y parte imaginaria (derecha) de plata y oro en el rango visible (extendido) [25].

6.5 SERS "HOTSPOTS"

El campo EM cerca de un material nanoestructurado plasmónico está, en general, distribuido de manera no uniforme y, a menudo, muy localizado en regiones espacialmente estrechas ('SERS Hotspots'), como nanotip, nanogaps entre partículas o nanogaps entre partículas y sustrato. Las moléculas residentes en puntos calientes de SERS (1–5 nm) a menudo dominan el espectro de SERS medido. Por ejemplo, para una monocapa molecular que cubre

uniformemente la superficie de un dímero de nanoesfera de Ag con un espacio de 2 nm, y suponiendo que la intensidad de SERS se puede aproximar usando la cuarta potencia de un campo EM local como en la ecuación (6.3G), las moléculas residentes en el hotspot representan un porcentaje mínimo del área total, pero contribuyen con más del 50% de la señal SERS total [28]. Existen varios tipos de hotspots, los hotspots de primera generación se generan en conjuntos de nanoobjetos individuales, como nanoesferas o nanobarras suspendidas en un medio homogéneo. Estos hot spots exhiben una actividad SERS moderada. Sin embargo, conjuntos de nanopartículas individuales diseñadas racionalmente con nanocapas, esquinas afiladas, crestas, ranuras, puntas y / o con espacios entre partículas, como nanocubos de Au y Ag, nanobarras, nanoestrellas, nanoprismas triangulares, nanoestructuras de tipo coliflor y otras nanoestructuras de múltiples ramificaciones exhiben una actividad de SERS mucho más intensa. Las resonancias LSPR en longitudes de onda de láser comúnmente utilizan este tipo de estructuras, podrían, no obstante, mostrar una actividad SERS respetable, implica que el campo local en sus proximidades sea mejorado. Los Hotspots de segunda generación logran señales SERS intensas que depende en gran medida de diseñar sustratos que posean hotspots de SERS eficientes y colocar el analito deseado en ellos. Originalmente, eso significaba crear agregados de nanopartículas, mientras que más recientemente, esto implica sustratos de nanoingeniería apropiados. La mejora de SERS en un hotspot correctamente diseñado puede ser tan grande como 10^{11} . Sin embargo, cuando se promedia sobre el sustrato como un todo, la mejora promedio tendrá contribuciones tanto de las moléculas adsorbidas en el hot spot como de muchos más sitios menos mejorados. Esto rara vez superará los 10^7 o 10^8 . Los hotspots SERS de segunda generación surgen de nanoestructuras acopladas con nanogaps entre partículas controlables. Ejemplos típicos son los dímeros de nanopartículas de Au o Ag que se utilizaron para SERS de molécula única. Los hot spots de segunda generación exhiben una excelente actividad de SERS. Normalmente, las intensidades medias de SERS de nanoestructuras plasmónicas acopladas son cuatro órdenes de magnitud mayores que las de nanoestructuras individuales. El campo EM local en la brecha entre los dímeros de nanopartículas de Au o Ag es muy intenso debido al fuerte acoplamiento EM. Los espectros de extinción del dímero Au o Ag y los factores de mejora de SERS dependen críticamente del tamaño del gap. Los hotspots de tercera generación son el resultado de la hibridación del campo EM dispersado por las nanopartículas plasmónicas y un campo electromagnético reflejado desde las superficies del material del sustrato.

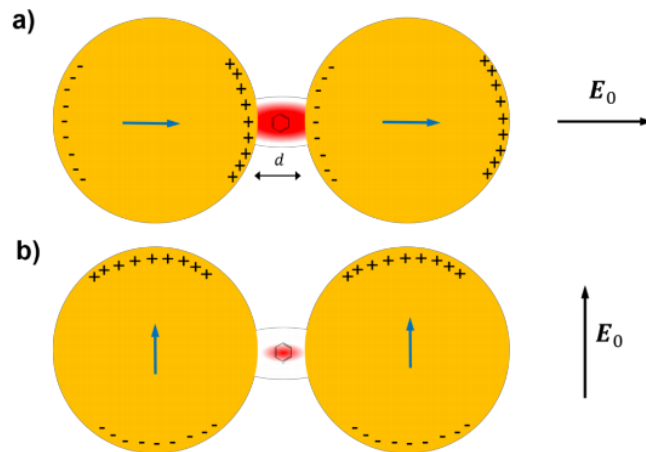


Figura 6.5.1. Ilustración gráfica simple de la razón por la que la luz polarizada con el vector E a lo largo del eje entre partículas puede resultar en enormes mejoras en el espacio entre las dos nanopartículas, mientras que la polarización ortogonal no puede. Para la luz polarizada a lo largo del eje entre partículas, la proximidad de las cargas (inducidas por los campos ópticos) a la molécula puede hacerse arbitrariamente pequeña y, por lo tanto, el campo detectado por la molécula es proporcionalmente grande a medida que las nanopartículas se acercan entre sí. Esa capacidad no está disponible para luz polarizada ortogonalmente al eje entre partículas [26].

La distribución de la mejora del campo en la superficie de un sustrato plasmónico es muy heterogénea y se localiza principalmente en regiones espaciales muy pequeñas [26]. La razón por la que se generan campos muy fuertes dentro de pequeños huecos se puede inferir mirando la Figura 6.6.1, que ilustra el caso de una molécula colocada entre dos esferas metálicas; en el panel (a) el campo eléctrico está polarizado a lo largo del eje principal del dímero, mientras que en el panel (b) está polarizado perpendicularmente al eje; el campo eléctrico polariza las nanopartículas, generando un exceso de cargas positivas y negativas en los lados opuestos de las propias nanopartículas. En la polarización en el eje, se puede observar que acercar las nanopartículas entre sí reduce la separación entre las cargas superficiales inducidas y; por lo tanto, aumenta el campo eléctrico entre ellos. Además, la interacción recíproca entre las nanopartículas conduce a un aumento de sus polarizaciones; de hecho, cada nanopartícula siente el efecto del campo externo más el efecto polarizador de las cargas inducidas en la nanopartícula cercana. En otras palabras, no solo el campo externo, sino también el dipolo inducido en una nanopartícula, contribuyen a la polarización de la otra nanopartícula. Ambos efectos funcionan en la configuración (a) pero claramente no en la configuración (b), porque la distancia entre las cargas negativas y positivas en diferentes nanopartículas no puede hacerse arbitrariamente pequeña y porque los dipolos inducidos no están orientados de una manera que permita su refuerzo mutuo tras la reducción de la brecha.

7. EL MÉTODO TRIDIMENSIONAL DE DIFERENCIA FINITA EN EL DOMINIO DEL TIEMPO (3D-FDTD)

El mecanismo exacto de mejora electromagnética detrás de SERS es uno de los temas en los que se centra el estudio de la espectroscopia Raman mejorada. El método tridimensional de diferencia finita en el dominio del tiempo (3D-FDTD), que se utiliza ampliamente en simulaciones nanoplásmicas, no solo nos proporciona una poderosa herramienta numérica para estudios teóricos del mecanismo de mejora electromagnética SERS, sino que también sirve como una herramienta útil para el diseño de sistemas SERS-activos con mayor sensibilidad y resolución espacial espectral. Debido a que el método FDTD proporciona un enfoque conveniente, sistemático y general para calcular la respuesta óptica de nanoestructuras plasmónicas de simetría y geometría arbitrarias a una onda de luz incidente. El enfoque FDTD se ha convertido rápidamente en uno de los métodos computacionales más importantes en electromagnetismo. En este enfoque, tanto el espacio como el tiempo se dividen en segmentos discretos. El espacio está segmentado en "celdas" en forma de caja con los campos eléctricos ubicados en los bordes de la caja y los campos magnéticos colocados en las caras. Cada componente E está rodeado por cuatro componentes H y cada componente H está rodeado por cuatro componentes E. Esta orientación de los campos se conoce como la "celda Yee", que es la base para cualquier simulación FDTD. El tiempo se cuantifica en pequeños pasos donde cada paso representa el tiempo requerido para que el campo viaje de una celda a la siguiente. El método FDTD implica la discretización de las ecuaciones de Maxwell tanto en el dominio del tiempo como en el del espacio para encontrar los campos E y H en diferentes posiciones y en diferentes pasos de tiempo. El método FDTD se puede aplicar convenientemente para simular la dispersión electromagnética y la radiación de un objetivo de forma compleja, así como objetos dieléctricos no uniformes simplemente ajustando el número, tamaño y propiedades del material de la celda Yee [29].

El punto de partida para la construcción de un algoritmo FDTD son las ecuaciones en el dominio del tiempo de Maxwell. Las ecuaciones diferenciales de Maxwell en el dominio del tiempo necesarias para especificar el comportamiento del campo a lo largo del tiempo son [30]:

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}, \quad (7.1A)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} - \vec{M}, \quad (7.1B)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_e, \quad (7.1C)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = \rho_m, \quad (7.1D)$$

Donde \vec{E} es el vector de intensidad del campo eléctrico, \vec{D} es el vector de desplazamiento eléctrico, \vec{H} es el vector de intensidad del campo magnético, \vec{B} es el vector de densidad de flujo magnético, \vec{J} es el vector de densidad de corriente eléctrica, \vec{M} es el vector de densidad de corriente magnética, ρ_e es la densidad de carga eléctrica y ρ_m es la densidad de carga magnética. Las relaciones constitutivas son necesarias para complementar las ecuaciones de Maxwell y caracterizar los medios materiales. Las relaciones constitutivas para materiales lineales, isotrópicos y no dispersivos se pueden escribir como:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}, \quad (7.2A)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}, \quad (7.2B)$$

Donde ϵ es la permitividad y μ es la permeabilidad del material en el vacío.

Solo necesitamos considerar las ecuaciones de curvatura (7.1A) y (7.1B) al derivar las ecuaciones para FDTD. La densidad de corriente eléctrica \vec{J} es la suma de la densidad de corriente de conducción $\vec{J}_c = \sigma^e \vec{E}$ y la densidad de corriente impresa \vec{J}_i como $\vec{J} = \vec{J}_c + \vec{J}_i$. De manera similar, para la densidad de corriente magnética, $\vec{M} = \vec{M}_c + \vec{M}_i$, donde $\vec{M}_c = \sigma^m \vec{H}$. Aquí σ^e es la conductividad eléctrica y σ^m es la conductividad magnética. Al descomponer las densidades de corriente en (7.1) en componentes de conducción e impresos y utilizando las relaciones constitutivas (7.2) podemos reescribir las ecuaciones de curvatura de Maxwell como:

$$\nabla \times \vec{H} = \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \sigma^e \vec{E} + \vec{J}_i, \quad (7.3A)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} - \sigma^m \vec{H} - \vec{M}_i, \quad (7.3B)$$

Esta formulación trata sólo los campos electromagnéticos \vec{E} y \vec{H} y no los flujos \vec{D} y \vec{B} . Los cuatro parámetros constitutivos ϵ , μ , σ^e y σ^m están presentes de modo que se pueda especificar cualquier material isotrópico lineal. El tratamiento de fuentes eléctricas y magnéticas se incluye a través de las corrientes impresas. Aunque solo se usan las ecuaciones de curvatura y las ecuaciones de divergencia no son parte del formalismo FDTD, las ecuaciones de divergencia se pueden usar como una prueba en la respuesta de campo predicha, de modo que después de formar $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ y $\vec{B} = \mu \vec{H}$ a partir de los campos \vec{E} y \vec{H} , los campos \vec{D} y \vec{B} resultantes deben satisfacer las ecuaciones de divergencia. Las ecuaciones (7.3A y 7.3B) se componen de dos ecuaciones vectoriales y cada ecuación vectorial se puede descomponer en tres ecuaciones escalares para el espacio tridimensional. Por lo tanto, las ecuaciones de curvatura de Maxwell se pueden representar con las siguientes seis ecuaciones escalares en un sistema de coordenadas cartesianas (x, y, z):

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_x} \left(\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} - \sigma_x^\varepsilon E_x - J_{ix} \right), \quad (7.4A)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_y} \left(\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} - \sigma_y^\varepsilon E_y - J_{iy} \right), \quad (7.4B)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_z} \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} - \sigma_z^\varepsilon E_z - J_{iz} \right), \quad (7.4C)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{1}{\mu_x} \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} - \sigma_x^m H_x - M_{ix} \right), \quad (7.4D)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{1}{\mu_y} \left(\frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} - \sigma_y^m H_y - M_{iy} \right), \quad (7.4E)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{1}{\mu_z} \left(\frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} - \sigma_z^m H_z - M_{iz} \right), \quad (7.4F)$$

Los parámetros del material ε_x , ε_y y ε_z están asociados con los componentes del campo eléctrico E_x , E_y y E_z a través de relaciones constitutivas $D_x = \varepsilon_x E_x$, $D_y = \varepsilon_y E_y$ y $D_z = \varepsilon_z E_z$, respectivamente. De manera similar, los parámetros del material μ_x , μ_y y μ_z están asociados con los componentes del campo magnético H_x , H_y y H_z a través de relaciones constitutivas $B_x = \mu_x H_x$, $B_y = \mu_y H_y$ y $B_z = \mu_z H_z$, respectivamente. Son posibles descomposiciones similares para otros sistemas de coordenadas ortogonales, pero son menos atractivas desde el punto de vista de las aplicaciones. El algoritmo FDTD divide la geometría del problema en una cuadrícula espacial donde los componentes del campo eléctrico y magnético se colocan en ciertas posiciones discretas en el espacio y resuelve las ecuaciones de Maxwell en el tiempo en instancias de tiempo discretas. Esto se puede implementar aproximando primero las derivadas de tiempo y espacio que aparecen en las ecuaciones de Maxwell por diferencias finitas y luego construyendo un conjunto de ecuaciones que calculan los valores de los campos en un instante de tiempo futuro a partir de los valores de los campos en un instante de tiempo pasado, y por lo tanto construir un algoritmo de marcha en el tiempo que simule la progresión de los campos en el tiempo.

7.1 ECUACIONES DE ACTUALIZACION FDTD PARA PROBLEMAS TRIDIMENSIONALES

En 1966, Kane Shee-Gong Yee originó un conjunto de ecuaciones en diferencias finitas para el sistema de ecuaciones de curvatura de Maxwell dependiente del tiempo. Estas ecuaciones se pueden representar en forma discreta, tanto en el espacio como en el tiempo, empleando la fórmula de diferencia central precisa de segundo orden [31]. Los componentes del campo eléctrico y magnético se muestrean en posiciones discretas tanto en el tiempo como en el espacio. La técnica FDTD divide la geometría del problema tridimensional en celdas para formar una cuadrícula. La figura 7.1.1 ilustra una cuadrícula FDTD compuesta por celdas

$(N_x \times N_y \times N_z)$. Una celda unitaria de esta cuadrícula se llama celda Yee. Usando celdas rectangulares Yee, una aproximación escalonada o en "escalera" de la superficie y la geometría interna de la estructura de interés se realiza con una resolución espacial establecida por el tamaño de la celda unitaria.

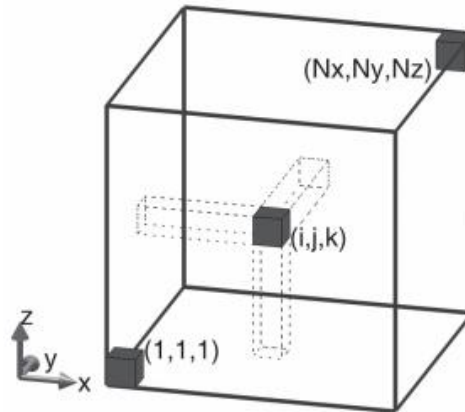


Figura 7.1.1. Un espacio computacional FDTD tridimensional compuesto por $(N_x \times N_y \times N_z)$ celdas Yee.

Las posiciones espaciales discretas de los componentes del campo tienen una disposición específica en la celda Yee, como se muestra en la Fig. 7.1.2. Los componentes del vector de campo eléctrico se colocan en los centros de los bordes de las celdas de Yee y se orientan paralelos a los bordes respectivos, y los componentes del vector de campo magnético se colocan en los centros de las caras de las celdas de Yee y se orientan de manera normal a las respectivas caras.

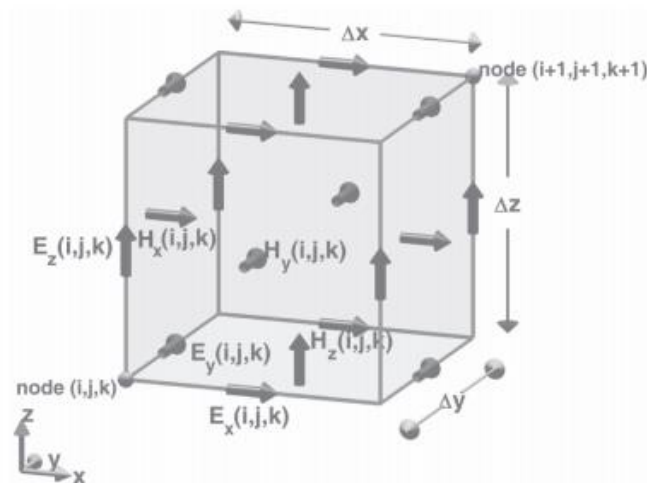


Figura 7.1.2. Disposición de los componentes del campo en una celda Yee indexada como (i, j, k) [31].

Esto proporciona una imagen simple del espacio tridimensional que se llena con una matriz interconectada de contornos de la ley de Faraday y la ley de Ampere. En la figura 7.1.2 se puede observar fácilmente que cada vector de campo magnético está rodeado por cuatro

vectores de campo eléctrico que se encrespan alrededor del vector de campo magnético, simulando así la ley de Faraday. De manera similar, si las celdas vecinas también se agregan a la imagen, sería evidente que cada vector de campo eléctrico está rodeado por cuatro vectores de campo magnético que se curvan alrededor del vector de campo eléctrico, simulando así la ley de Ampere. La Figura 7.1.2 muestra los índices de los componentes del campo, que están indexados como (i, j, k) , asociados con una celda indexada como (i, j, k) . Para un dominio computacional compuesto por celdas Yee uniformes que tienen una dimensión x en la dirección x , y en la dirección y , y z en la dirección z , las posiciones reales de los componentes del campo con respecto a un origen coinciden con la posición del nodo $(1, 1, 1)$ se puede calcular fácilmente como:

$$E_x(i, j, k) \Rightarrow \left(\left(i - \frac{1}{2} \right) \Delta x, (j - 1) \Delta y, (k - 1) \Delta z \right),$$

$$E_y(i, j, k) \Rightarrow \left((i - 1) \Delta x, \left(j - \frac{1}{2} \right) \Delta y, (k - 1) \Delta z \right),$$

$$E_z(i, j, k) \Rightarrow \left((i - 1) \Delta x, (j - 1) \Delta y, \left(k - \frac{1}{2} \right) \Delta z \right),$$

$$H_x(i, j, k) \Rightarrow \left((i - 1) \Delta x, \left(j - \frac{1}{2} \right) \Delta y, \left(k - \frac{1}{2} \right) \Delta z \right),$$

$$H_y(i, j, k) \Rightarrow \left(\left(i - \frac{1}{2} \right) \Delta x, (j - 1) \Delta y, \left(k - \frac{1}{2} \right) \Delta z \right),$$

$$H_z(i, j, k) \Rightarrow \left(\left(i - \frac{1}{2} \right) \Delta x, \left(j - \frac{1}{2} \right) \Delta y, (k - 1) \Delta z \right),$$

El algoritmo FDTD muestrea y calcula los campos en instantes de tiempo discretos; sin embargo, los componentes del campo eléctrico y magnético no se muestrean al mismo tiempo. Para un período de muestreo de tiempo Δt , los componentes del campo eléctrico se muestrean en los instantes de tiempo $0, \Delta t, 2\Delta t, \dots, n\Delta t$; sin embargo, los componentes del campo magnético se muestrean en los instantes de tiempo $\frac{1}{2}\Delta t, \left(1 + \frac{1}{2}\right)\Delta t, \dots, \left(n + \frac{1}{2}\right)\Delta t$. Por lo tanto, los componentes del campo eléctrico se calculan en un número entero. Los pasos de tiempo y los componentes del campo magnético se calculan en pasos de tiempo de medio entero y están desplazados entre sí por $\frac{\Delta t}{2}$. Los componentes del campo deben ser referidos no solo por sus índices espaciales que indican sus posiciones en el espacio, sino también por sus índices temporales, que indican sus instantes de tiempo. Por lo tanto, se adopta una notación de superíndice para indicar el instante de tiempo. Por ejemplo, la componente z de un vector de campo eléctrico posicionado en $\left((i - 1) \Delta x, (j - 1) \Delta y, \left(k - \frac{1}{2} \right) \Delta z \right)$ y muestreado en el instante $n\Delta t$ se denomina como $E_z^n(i, j, k)$. De manera similar, la componente y de un

vector de campo magnético posicionado en $\left(\left(i - \frac{1}{2}\right)\Delta x, (j - 1)\Delta y, \left(k - \frac{1}{2}\right)\Delta z\right)$ y muestreado en el instante de tiempo $\left(n + \frac{1}{2}\right)\Delta t$ se denomina como $H_y^{n+\frac{1}{2}}(i, j, k)$.

Los parámetros del material (permitividad, permeabilidad, conductividad eléctrica y magnética) se distribuyen sobre la cuadrícula FDTD y están asociados con los componentes del campo; por lo tanto, se indexan igual que sus respectivos componentes de campo. Por ejemplo, la figura 7.1.3 ilustra los índices de los parámetros de permitividad y permeabilidad. La conductividad eléctrica se distribuye e indexa igual que la permitividad, y la conductividad magnética se distribuye e indexa igual que la permeabilidad. Habiendo adoptado un esquema de indexación para las muestras discretas de componentes de campo tanto en tiempo como en espacio, las ecuaciones de curvatura de Maxwell (7.4) que se dan en forma escalar pueden expresarse en términos de diferencias finitas. Por ejemplo, considere nuevamente (7.4a):

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon_x} \left(\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} - \sigma_x^\epsilon E_x - J_{ix} \right),$$

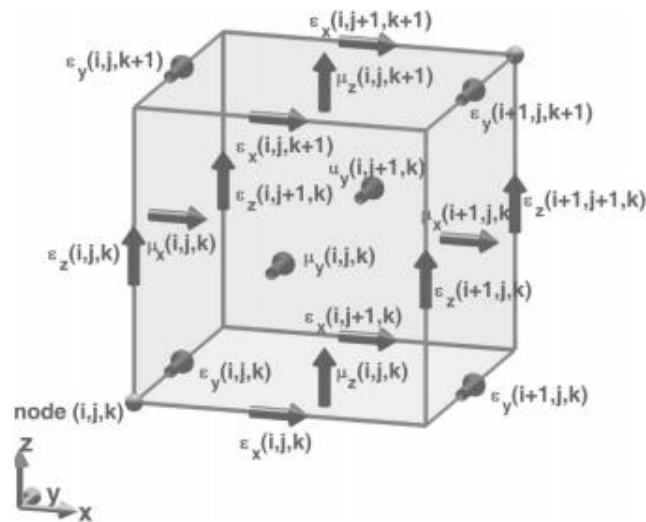


Figura 7.1.3 Parámetros de material indexados en una celda Yee

Las derivadas en esta ecuación se pueden aproximar usando la fórmula de diferencia central con la posición de $E_x(i, j, k)$ siendo el punto central para la fórmula de diferencia central en el espacio y el instante de tiempo $\left(n + \frac{1}{2}\right)\Delta t$ como el punto central en el tiempo. Considerando las posiciones de los componentes del campo dadas en la figura 7.1.4, podemos escribir:

$$\begin{aligned} \frac{E_x^{n+1}(i,j,k) - E_x^n(i,j,k)}{\Delta t} = & \frac{1}{\epsilon_x(i,j,k)} \frac{H_z^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k) - H_z^{n+\frac{1}{2}}(i,j-1,k)}{\Delta y} - \\ & \frac{1}{\epsilon_x(i,j,k)} \frac{H_y^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k) - H_y^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k-1)}{\Delta y} - \frac{\sigma_x^e(i,j,k)}{\epsilon_x(i,j,k)} E_x^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k) - \\ & \frac{1}{\epsilon_x(i,j,k)} J_{ix}^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k) \end{aligned} \quad (7.20)$$

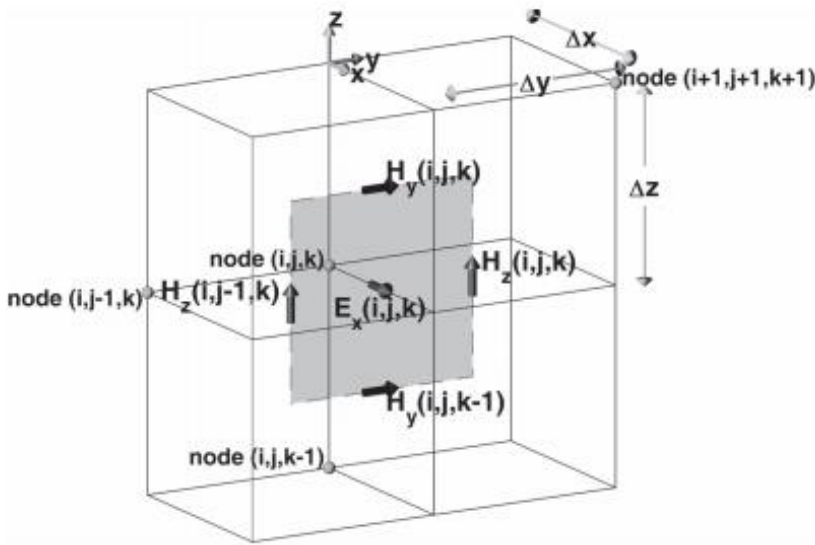


Figura 7.1.4 Componentes de campo alrededor de $E_x(i, j, k)$.

Ya se ha mencionado que los componentes del campo eléctrico se definen en pasos de tiempo enteros; sin embargo, el lado derecho de (7.20) incluye un término de campo eléctrico en el instante de tiempo $(n + \frac{1}{2})\Delta t$, es decir, $E_x^{n+\frac{1}{2}}(i, j, k)$. Este término se puede escribir como el promedio de los términos en los instantes de tiempo $(n + 1)\Delta t$ y $n\Delta t$, de manera que

$$E_x^{n+\frac{1}{2}}(i, j, k) = \frac{E_x^{n+1}(i, j, k) + E_x^n(i, j, k)}{2} \quad (7.21)$$

Usar (7.21) en (7.20) y ordenar los términos de manera que el término futuro $E_x^{n+1}(i, j, k)$ se mantenga en el lado izquierdo de la ecuación y el resto de los términos se muevan al lado derecho de la ecuación, podemos escribir:

$$\begin{aligned}
\frac{2\varepsilon_x(i,j,k)+\Delta t\sigma_x^e(i,j,k)}{2\varepsilon_x(i,j,k)}E_x^{n+1}(i,j,k) &= \frac{2\varepsilon_x(i,j,k)+\Delta t\sigma_x^e(i,j,k)}{2\varepsilon_x(i,j,k)}E_x^n(i,j,k) + \\
&\frac{\Delta t}{\varepsilon_x(i,j,k)\Delta y}\left(H_z^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k) - H_z^{n+\frac{1}{2}}(i,j-1,k)\right) - \\
&\frac{\Delta t}{\varepsilon_x(i,j,k)\Delta z}\left(H_y^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k) - H_y^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k-1)\right) - \frac{\Delta t}{\varepsilon_x(i,j,k)}J_{ix}^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k)
\end{aligned} \quad (7.22)$$

Después de manipular las ecuaciones obtenemos:

$$\begin{aligned}
E_x^{n+1}(i,j,k) &= \frac{2\varepsilon_x(i,j,k)-\Delta t\sigma_x^e(i,j,k)}{2\varepsilon_x(i,j,k)+\Delta t\sigma_x^e(i,j,k)}E_x^n(i,j,k) + \\
&\frac{2\Delta t}{(2\varepsilon_x(i,j,k)+\Delta t\sigma_x^e(i,j,k))\Delta y}\left(H_z^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k) - H_z^{n+\frac{1}{2}}(i,j-1,k)\right) - \\
&\frac{2\Delta t}{(2\varepsilon_x(i,j,k)+\Delta t\sigma_x^e(i,j,k))\Delta z}\left(H_y^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k) - H_y^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k-1)\right) - \\
&\frac{2\Delta t}{(2\varepsilon_x(i,j,k)+\Delta t\sigma_x^e(i,j,k))}J_{ix}^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k)
\end{aligned} \quad (7.13)$$

La forma de (7.23) demuestra cómo se puede calcular el valor futuro de un componente del campo eléctrico utilizando los valores pasados del componente del campo eléctrico, los componentes del campo magnético y los componentes de la fuente. Esta forma de ecuación se denomina ecuación de actualización FDTD. La actualización de las ecuaciones se puede obtener fácilmente para calcular $E_y^{n+1}(i,j,k)$ a partir de (1.4b) y $E_y^{n+1}(i,j,k)$ partiendo de (7.4c) siguiendo la misma metodología que se ha utilizado para obtener (7.23).

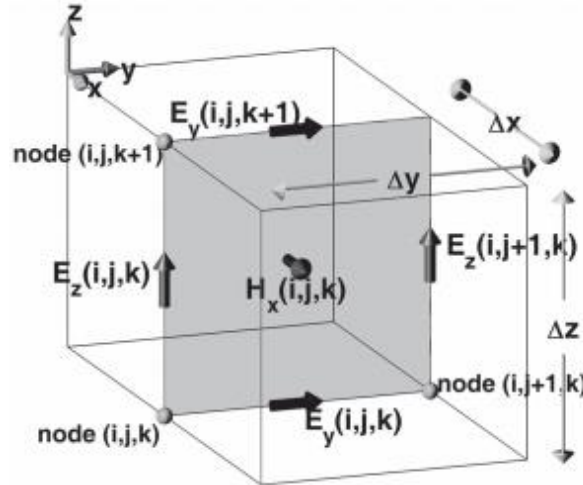


Figura 7.1.5 Componentes de campo alrededor de $H_x(i,j,k)$.

De manera similar, se pueden obtener ecuaciones de actualización para componentes de campo magnético siguiendo la misma metodología. Sin embargo, al aplicar la fórmula de la diferencia central a la derivada en el tiempo de los componentes del campo magnético, el punto central en el tiempo se tomará como $n\Delta t$. Por ejemplo, (7.4c), que es

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{1}{\mu_x} \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} - \sigma_x^m H_x - M_{ix} \right)$$

Podemos aproximarlos usando diferencias finitas basadas en las posiciones del campo (como se muestra en la figura 7.1.5) como

$$\frac{H_x^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k) - H_x^{n-\frac{1}{2}}(i,j,k)}{\Delta t} = \frac{1}{\mu_x(i,j,k)} \frac{E_y^n(i,j,k+1) - E_y^n(i,j,k)}{\Delta y} - \frac{1}{\mu_x(i,j,k)} \frac{E_z^n(i,j+1,k) - E_z^n(i,j,k)}{\Delta y} - \frac{\sigma_x^m(i,j,k)}{\mu_x(i,j,k)} H_x^m(i,j,k) - \frac{1}{\mu_x(i,j,k)} M_{ix}^m(i,j,k) \quad (7.24)$$

Después de algunas manipulaciones, el término futuro $H_x^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k)$ en (7.24) se puede mover al lado izquierdo y los otros términos se pueden mover al lado derecho de manera que

$$H_x^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k) = \frac{2\mu_x(i,j,k) - \Delta t \sigma_x^m(i,j,k)}{2\mu_x(i,j,k) + \Delta t \sigma_x^m(i,j,k)} H_x^{n-\frac{1}{2}}(i,j,k) + \frac{2\Delta t}{(2\mu_x(i,j,k) + \Delta t \sigma_x^m(i,j,k)) \Delta t} (E_y^n(i,j,k+1) - E_y^n(i,j,k)) - \frac{2\Delta t}{(2\mu_x(i,j,k) + \Delta t \sigma_x^m(i,j,k)) \Delta y} ((E_z^n(i,j+1,k) - E_z^n(i,j,k))) - \frac{2\Delta t}{2\mu_x(i,j,k) + \Delta t \sigma_x^m(i,j,k)} M_{ix}^m(i,j,k) \quad (7.25)$$

Esta ecuación es la ecuación de actualización para $H_x^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k)$. De manera similar, las ecuaciones de actualización se pueden obtener fácilmente para $H_y^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k)$ a partir de (7.4e) y $H_z^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k)$ a partir de (7.4f) siguiendo la misma metodología utilizada para obtener (7.25). Finalmente, las ecuaciones (7.4a) - (7.4f) se pueden expresar usando diferencias finitas y se pueden organizar para construir las siguientes seis ecuaciones de actualización FDTD para los seis componentes de los campos electromagnéticos.

Habiendo derivado las ecuaciones de actualización de FDTD, se puede construir un algoritmo de marcha en el tiempo como se ilustra en la Figura 7.1.5. El primer paso en este algoritmo es configurar el espacio del problema, incluidos los objetos, tipos de materiales y fuentes, y definir cualquier otro parámetro que se utilizará durante el cálculo de FDTD. Luego, los términos de todas las ecuaciones se pueden sustituir por coeficientes que simplifiquen la notación para almacenar como matrices antes de que se inicie la iteración. Los componentes del campo también deben definirse como matrices y se inicializarán con ceros ya que los valores iniciales de los campos en el problema espacial en la mayoría de los casos son ceros, y los campos se inducirán en el espacio del problema debido a las fuentes a medida que avanza la iteración.

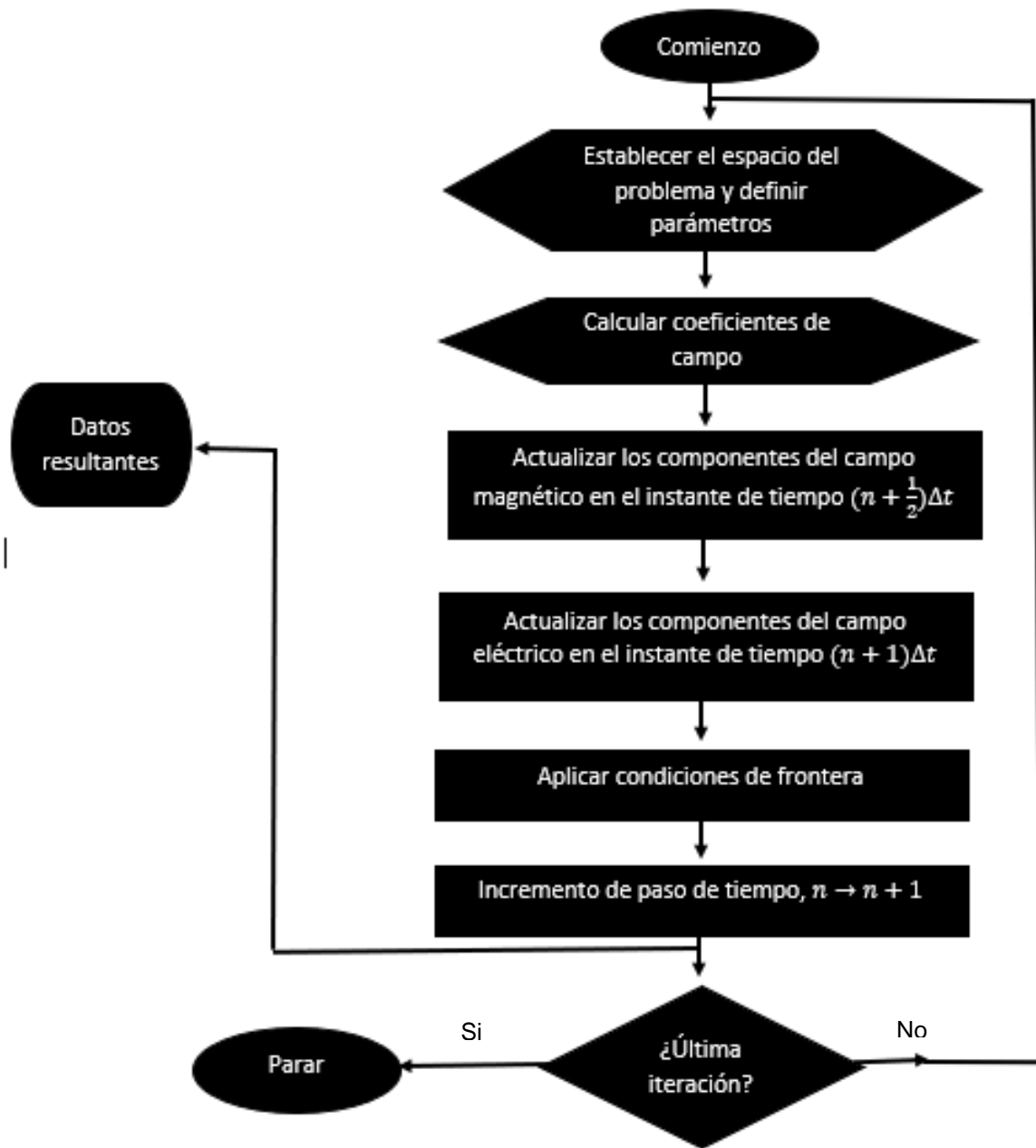


Figura 7.1.6. Procedimiento FDTD explícito.

En cada paso de la iteración de marcha en el tiempo, los componentes del campo magnético se actualizan para el instante de tiempo $(n + \frac{1}{2})\Delta t$ usando (7.29) - (7.31); luego, los componentes del campo eléctrico se actualizan para el instante de tiempo $(n + 1)\Delta t$ usando (7.26) - (7.28). El espacio del problema tiene un tamaño finito y se pueden imponer condiciones de contorno específicas en los límites del espacio del problema. Por lo tanto, los componentes de campo en los límites del espacio del problema se tratan de acuerdo con el tipo de condiciones de contorno durante la iteración. Una vez que se actualizan los campos y se aplican las condiciones de contorno, se pueden capturar y almacenar los valores actuales de

cualquier componente de campo deseado como datos de salida, y estos datos se pueden utilizar para el procesamiento en tiempo real o el post procesamiento para calcular algunos otros parámetros deseados. Las iteraciones de FDTD pueden continuar hasta que se logren algunos criterios de detención.

7.2 CAPA PERFECTAMENTE EMPAREJADA (PML)

Las condiciones de contorno de absorción de PML están diseñadas para absorber la luz incidente con reflejos mínimos. Los límites de PML se implementan básicamente como un material absorbente que también se adapta a la impedancia de los materiales circundantes, para minimizar los reflejos. Un límite de PML ideal produce reflejos cero; sin embargo, en la práctica, siempre habrá pequeños reflejos debido a la discretización de las ecuaciones de PML subyacentes. Además, como consecuencia del uso de aproximaciones en diferencias finitas para discretizar las ecuaciones de PML, existe alguna posibilidad de producir inestabilidades numéricas [32]. La capa perfectamente adaptada (PML) generalmente se considera el estado de la técnica para la terminación de cuadrículas FDTD. La teoría detrás de una PML suele ser pertinente para el espacio continuo. En el espacio continuo, la PML debería funcionar “perfectamente” (como su nombre lo indica) para todos los ángulos de incidencia y para todas las frecuencias. Sin embargo, cuando se implementa una PML en el espacio discretizado de FDTD, siempre hay algunas imperfecciones (es decir, reflejos) presentes. Hay varias formulaciones diferentes de PML. Sin embargo, todos los PML actúan esencialmente como un material con pérdidas. El material con pérdida, o capa con pérdida, se utiliza para absorber los campos que se alejan del interior de la cuadrícula. La PML es anisotrópica y está construida de tal manera que no hay pérdida en la dirección tangencial a la interfaz entre la región sin pérdidas y la PML [33].

7.3 CONFIGURACION DE SIMULACION

Los detalles de la configuración de simulación del método FDTD rara vez se han mencionado en la mayoría de las investigaciones de SERS, aunque son importantes para aclarar la distribución del campo EM, la respuesta óptica y las simulaciones de factores de mejora. Por lo tanto, los principales enfoques y consejos relacionados de la configuración de la simulación se concluyeron en lo siguiente:

- Definir las estructuras físicas: centrarse en la parte clave que contribuye al SERS, ya que, en condiciones adecuadas, tanto la nanopartícula metálica como la superficie plasmónica del sustrato puede producir LSPR y polaritón de Plasmon de superficie (SPP). Además, el modelo de las constantes ópticas de los metales nobles debería aproximarse a la situación real.
- Definir una región de simulación y condiciones de contorno: se establece un tamaño de malla razonable y ajuste el tamaño de malla primero en la dirección razonable. Se deben tener en cuenta tanto el resultado confiable como la memoria de la PC. La capa perfectamente emparejada (PML) se usa en la mayoría de los casos, mientras que la condición de límite

periódica (BC) debe usarse cuando tanto las estructuras como los campos EM son periódicos.

- Definir una fuente de luz: la luz incidente, una onda plana, generalmente propagada a lo largo de la dirección z con polarización en la dirección x.
- Definir monitores para registrar datos para su análisis: por ejemplo, monitores de campo o películas.
- Definir comandos de secuencia: para uso del espectro de respuesta óptica.

Las simulaciones electrodinámicas para analizar SERS pueden ser realizadas por una serie de variables, lo que da como resultado diferentes desempeños en las investigaciones de SERS, como espectros de respuesta óptica, distribución de campos EM y factor de mejora (EF). Las respuestas ópticas, que incluyen espectros de extinción, absorción y dispersión, pueden calcularse mediante el método FDTD, dando como resultado la respuesta óptica vs longitud de onda. Entre ellos, la extinción es igual a la absorción más la dispersión. Un aspecto importante de la respuesta óptica es que puede determinar la longitud de onda máxima de LSPR. Se puede modelar la formación de los puntos calientes mencionada anteriormente mediante el cálculo del campo cercano plasmónico utilizando el método FDTD, que también requirió el cálculo previo de los espectros de extinción del campo lejano para determinar la longitud de onda máxima de resonancia plasmónica de superficie localizada (LSPR). Y la longitud de onda puede ayudar a determinar qué parte del sustrato SERS contribuye a la resonancia.

8. RESULTADOS

8.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS POR EVAPORACION TÉRMICA SOBRE DES (CLORURO DE COLINA: UREA, RELACIÓN MOLAR 1:2)

Los sustratos SERS se prepararon depositando átomos de Ag en superficies líquidas de DES mediante evaporación térmica a temperatura ambiente. Estos sustratos sostenidos dan como resultado la formación de películas de Ag uniformes y en otros casos agregados ramificados, los agregados ramificados consisten partículas de Ag sustanciales con espacios estrechos de varios nanómetros en el medio. Mediante un modelo simple podemos diseñar un modelo analítico para simular la distribución del campo eléctrico durante la detección de SERS.

Los sustratos SERS se prepararon mediante deposición de átomos de Ag sobre superficies líquidas mediante evaporación térmica a temperatura ambiente. En primer lugar, se limpió ultrasónicamente un portaobjetos de vidrio de $2.5 \times 3.5 \text{ mm}^2$ utilizando acetona, alcohol etílico y tricloroetileno cada uno durante 10 minutos, respectivamente. Después de secar, se revistió uniformemente con DES (Cloruro de Colina: Urea) sobre el portaobjetos con la ayuda de una pipeta. Posteriormente, las partículas de Ag se evaporaron térmicamente de un alambre de plata (99,99% de pureza) a temperatura ambiente, todo el proceso de deposición se llevó a cabo en una cámara de vacío a una presión de $8 \times 10^{-3} \text{ mbar}$. La tasa de deposición y el espesor nominal de la película se variaron mediante el cambio en la corriente suministrada a la espira y la distancia del sustrato a la espira. Después de la deposición, las muestras se sacaron inmediatamente de la cámara de vacío, después se retiró la película de la superficie del líquido mediante un portaobjetos limpio que se colocó encima como si fuera un sándwich para que la película quedara adherida al nuevo sustrato posteriormente se sumergieron en agua desionizada durante 5 min cada una para eliminar los restos de DES para finalmente dejarlas secar de forma natural. Después de la estabilización de los sustratos de Ag preparados, se observaron las morfologías generales de las películas de Ag bajo un Microscopio de Fuerza Atómica y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), las cuales se presentan a continuación.

Distribución 1

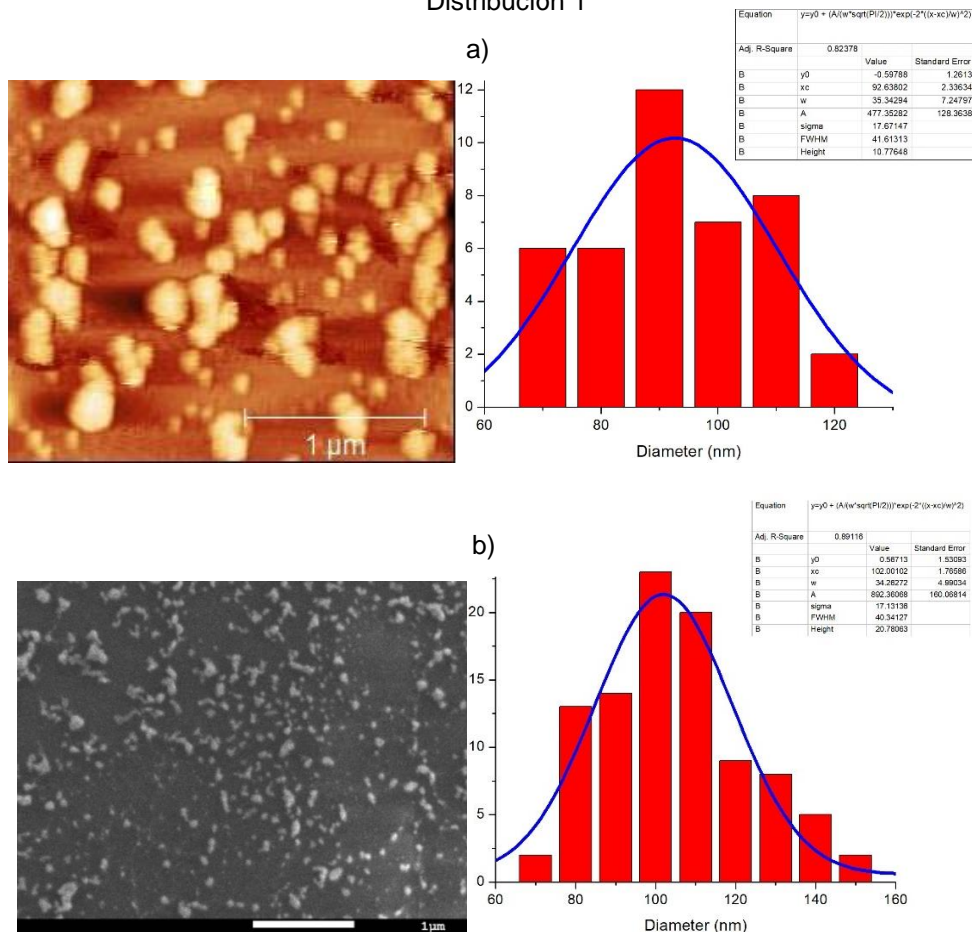


Figura 8.1.1. Distribución 1. a) Lado izquierdo se muestra la morfología obtenida mediante AFM y de lado derecho se muestra su respectiva distribución de tamaños, b) lado izquierdo se muestra la morfología obtenida mediante SEM y de lado derecho se muestra su respectiva distribución de tamaños. Deposición con 2 amperios

La Figura 8.1.1 muestra cómo se distribuyen las nanopartículas cuando se aplica una corriente de 2 amperios las distribuciones para cada imagen difieren en casi diez nanómetros ya que en la distribución de AFM el tamaño medio es de 92.63 nm y para SEM es de 102 nm, como podemos notar la distribución de tamaños es muy amplia pero aun así muestra un comportamiento de distribución normal, las imágenes muestran que las nanopartículas no son monodispersas si no que se han adherido entre dos o más nanopartículas para formar clusters que se distribuyen ampliamente entre sí, estos clusters se forman debido a la interacción del líquido con los átomos de plata, mientras más tiempo se dejen las nanopartículas en la superficie del líquido los clusters tenderán más a adherirse entre sí para formar agregados clusters más grandes o agregados ramificados que tengan extensiones micrométricas.

Distribución 2

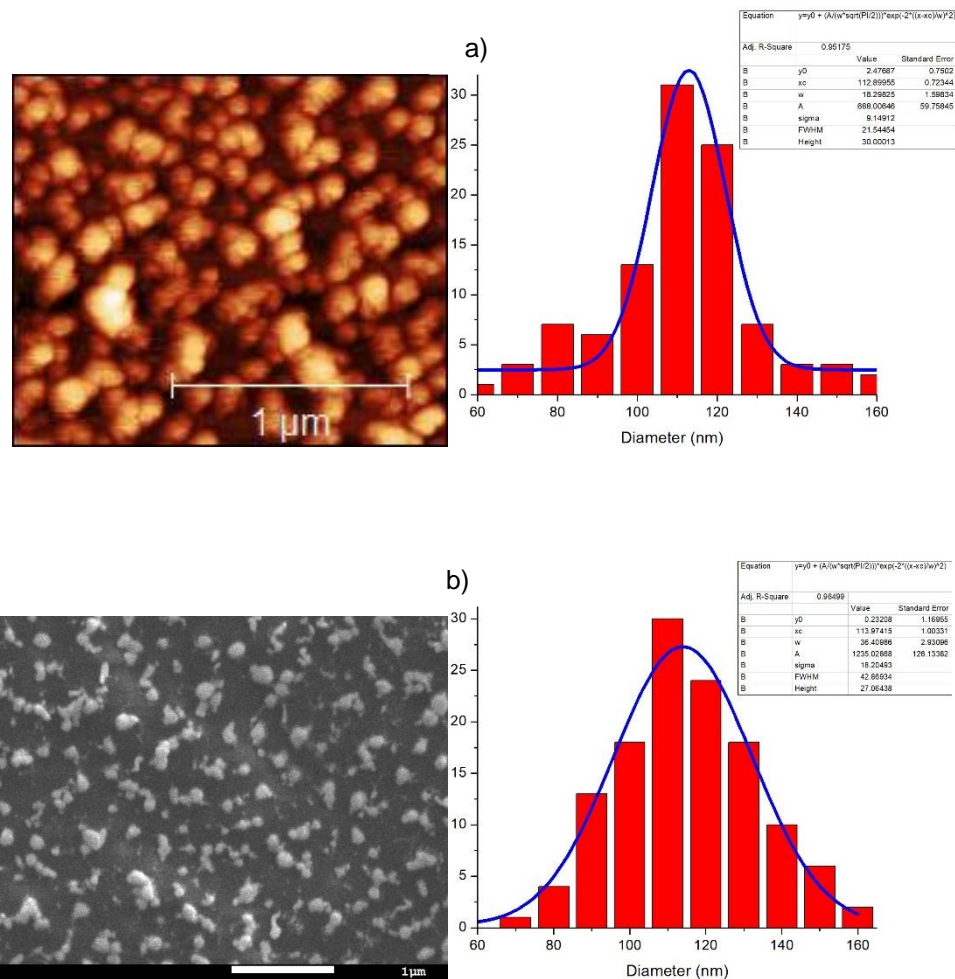


Figura 8.1.2. Distribución 2. a) Lado izquierdo se muestra la morfología obtenida mediante AFM y de lado derecho se muestra su respectiva distribución de tamaños, b) lado izquierdo se muestra la morfología obtenida mediante SEM y de lado derecho se muestra su respectiva distribución de tamaños. Deposición con 4 amperios.

La Figura 8.1.2 muestra cómo se distribuyen las nanopartículas cuando se aplica una corriente de 4 amperios las distribuciones para cada imagen son muy similares ya que en la distribución de AFM el tamaño medio es de 112.9 nm y para SEM es de 113.9 nm, como podemos notar la distribución de tamaños es muy amplia pero aun así muestra un comportamiento de distribución normal, las imágenes muestran que las nanopartículas han formado clusters más grandes y sus separaciones son menores, además de que el tamaño promedio de nanopartícula aumento unos cuantos nanómetros debido al aumento de la corriente.

Distribución 3

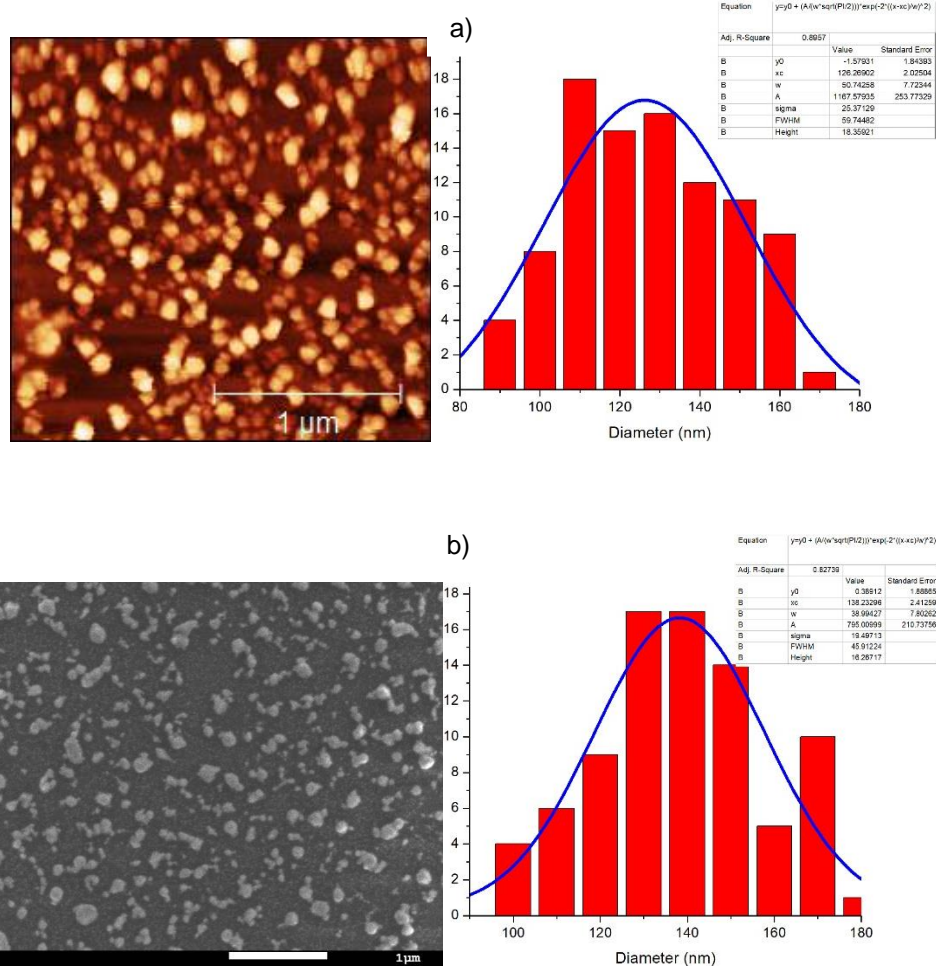


Figura 8.1.3. Distribución 3. a) Lado izquierdo se muestra la morfología obtenida mediante AFM y de lado derecho se muestra su respectiva distribución de tamaños, b) lado izquierdo se muestra la morfología obtenida mediante SEM y de lado derecho se muestra su respectiva distribución de tamaños. Deposición con 8 amperios.

La Figura 8.1.3 muestra cómo se distribuyen las nanopartículas cuando se aplica una corriente de 8 amperios las distribuciones para cada imagen difieren en el tamaño promedio ya que en la distribución de AFM el tamaño medio es de 126.26 nm y para SEM es de 138.26 nm, como podemos notar la distribución de tamaños al igual que en las muestras anteriores es muy amplia pero aun así muestra comportamiento de distribución normal, las imágenes muestran que las nanopartículas son más grandes en comparación con las muestras anteriores además forman clusters con partículas más pequeñas y sus separaciones son menores, además de que el tamaño promedio de nanopartícula aumento varios nanómetros debido al aumento de la corriente.

Las imágenes anteriores muestran la morfología de las películas de Ag que tienden a formar agregados ramificados con diferente concentración de material además de su correspondiente distribución de tamaños. Mediante la distribución de tamaños y las imágenes AFM se pueden obtener los parámetros necesarios para diseñar una simulación FDTD adecuada que nos

brinde la información necesaria para poder estudiar la interacción de ondas electromagnéticas con este tipo de estructuras.

8.2 RESPUESTA ÓPTICA

Se han realizado pocos estudios hasta la fecha para investigar el efecto directo de la respuesta óptica sobre la intensidad de SERS. La mayoría de ellos se centran en la relación entre la respuesta óptica y el campo eléctrico. Mediante el software FDTD_solutions modelamos el espectro de absorción, dispersión y extinción para una esfera de plata y otra de oro para comparar con resultados obtenidos por teoría de Mie [36] para hacer la comparación de que tan correctos son los cálculos que nos brinda el programa FDTD_solutions para así poder aplicarlo a SERS.

Esfera Ag/Au (diámetro = 100 nm)

Primeramente, mostramos la comparación entre los espectros de absorción, dispersión y extinción de una nanopartícula esférica con diámetro = 100 nm, de una nanopartícula inmersa en vacío.

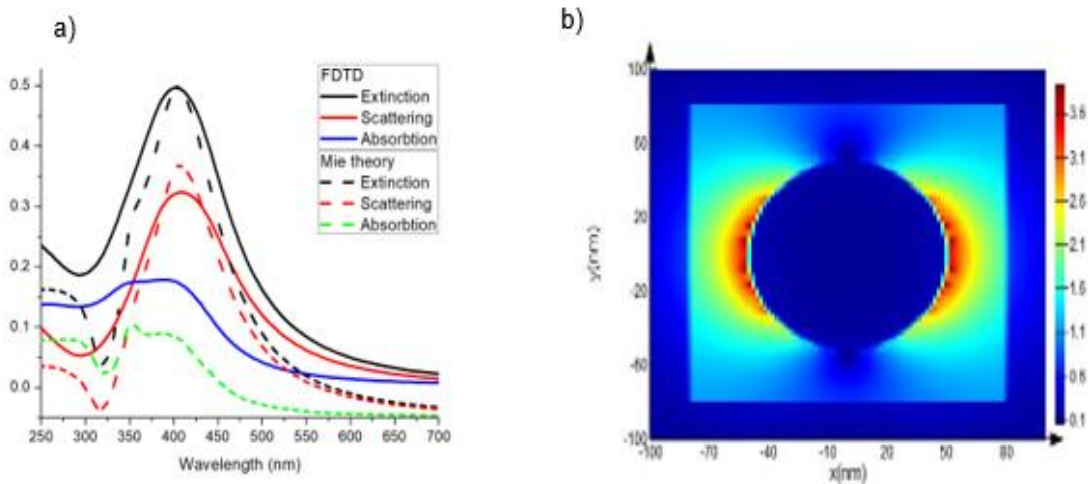


Figura 8.2.1. Comparación entre la respuesta óptica de nanopartículas aisladas de 100nm de diámetro para Ag. a) cálculo mediante FDTD, líneas sólidas y cálculo mediante teoría de Mie, líneas punteadas [36], b) Distribución de campo eléctrico (E/E_0) para una nanopartícula aislada inmersa en el vacío.

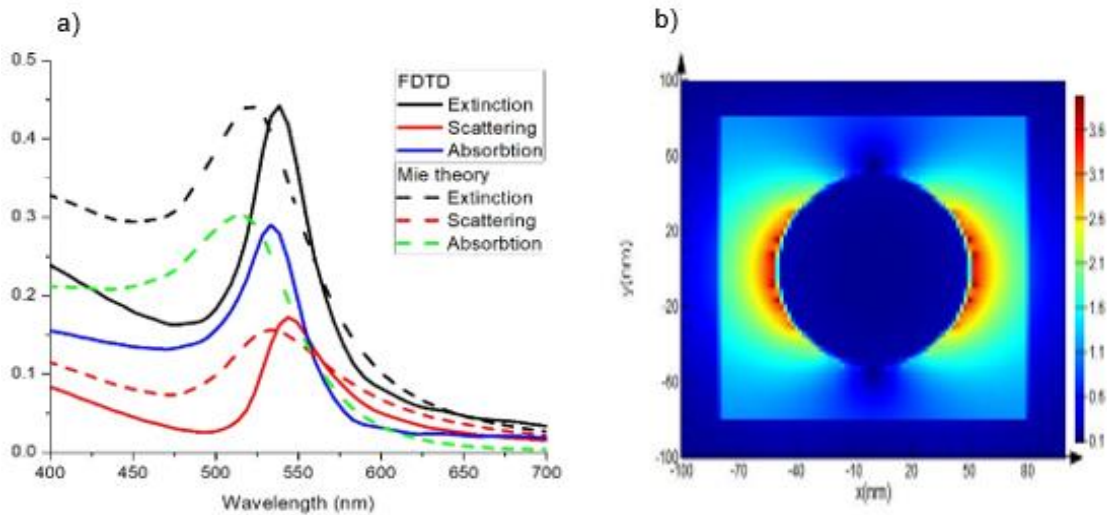


Figura 8.2.2. Comparación entre la respuesta óptica de nanopartículas aisladas de 100nm de diámetro para Au. a) cálculo mediante FDTD líneas sólidas y cálculo mediante teoría de Mie líneas punteadas [36], b) Distribución de campo eléctrico (E/E_0) para una nanopartícula aislada inmersa en el vacío.

Cabe destacar que el modelo FDTD nos permite calcular la respuesta óptica de estructuras más complejas como cubos, prismas, elipses, formas aleatorias, películas delgadas y distribuciones de nanopartículas que son importantes para poder estudiar el proceso SERS.

En cuanto a las figuras 8.2.1 y 8.2.2, se comparan las respuestas ópticas para el caso de una nanopartícula de oro y otra de plata, como podemos notar para el caso de la plata la respuesta óptica es similar entre ambos métodos, aunque difiere en intensidad las resonancias coinciden para todos los valores de extinción, absorción y dispersión, por otro lado, para el caso del oro hay una pequeña variación en el valor de la resonancia del sistema para los dos métodos. El oro debe ser el material de elección para aplicaciones más allá de 500 nm. La plata, cuya absorción es la más pequeña, especialmente muy por debajo de 500 nm, se puede utilizar para aplicaciones de mejora de campos grandes (como la detección de una sola molécula). Estos dos metales son, con mucho, los metales más utilizados en aplicaciones plasmónicas, incluido SERS. Los espectros exhiben uno, o a veces más, picos asociados con una respuesta óptica resonante en la longitud de onda correspondiente a las resonancias de plasmón superficial localizadas del sustrato o de nanopartículas aisladas este pico puede ampliarse de manera no homogénea debido a la falta de uniformidad del sustrato cuando se trata con distribuciones de nanopartículas. La característica más importante que se extrae de los espectros de extinción es precisamente esta longitud de onda de resonancia. Debido a que SERS ocurre precisamente como resultado de la interacción con tales resonancias de plasmón de superficie localizada, se espera la mayor mejora de SERS cuando el láser incidente está en una longitud de onda cercana a la longitud de onda de resonancia. Por lo tanto, la dependencia de la longitud de onda del espectro de extinción y la mejora electromagnética de SERS están estrechamente relacionadas. Sin embargo, la conexión entre el espectro de extinción y la magnitud de las mejoras electromagnéticas del SERS es indirecta en general. En situaciones donde la señal de SERS está dominada por un pequeño número de regiones de alta mejora ("hot spots"), el espectro de extinción puede ser un mal indicador de dónde (en longitud de onda) ocurren las mejoras máximas de SERS. Este es el caso, por ejemplo, de las soluciones coloidales.

8.3 DISTRIBUCION DE CAMPO ELECTROMAGNETICO (EM)

El método FDTD tridimensional (3D) es una herramienta eficaz para simular la distribución del campo EM alrededor de un sustrato (nanopartículas aisladas, películas delgadas, nanoestructuras, etc.) iluminado de forma arbitraria mediante el cálculo numérico de las ecuaciones de Maxwell. Con la ayuda de las simulaciones, podemos obtener resultados como distribución del campo eléctrico, intensidad del campo eléctrico y el factor de mejora EM que son los factores más importantes que caracterizan a SERS. Los “hot spots” de un sustrato de SERS pueden confirmarse mediante la distribución de campo EM y las simulaciones de la intensidad del campo eléctrico se realizarán para demostrar el aumento del campo plasmónico alrededor de los dímeros de nanopartículas de oro y plata en agua ($\epsilon_m = 1.77$). Los campos electromagnéticos extremadamente fuertes, que contribuyen a la sensibilidad SERS extraordinariamente grande, se encuentran a través de superficies rugosas de Ag, distribuciones de nanopartículas o dímeros de nanopartículas mediante simulaciones FDTD. El campo EM tiende a concentrarse en espacios muy pequeños entre nanopartículas $\sim 1 \text{ nm}$. Los campos EM son altos en las regiones de separación entre partículas, en el sistema que contiene dímeros de plata, el campo eléctrico en el espacio entre las nanopartículas de plata aumenta más de 700 veces para una separación de 1 nm. La distribución de la intensidad de campo EM podría ser un indicador de las cualidades de una variedad de tipos de sustratos SERS con diferentes distancias entre partículas, regiones de brecha, nano patrones y métodos de fabricación. La distribución EM también podría aplicarse para confirmar la dirección de la onda EM y para verificar la presencia de otros efectos que contribuyen a SERS. Por ejemplo, la distribución del campo local generada por dímeros de oro/plata muestran que la onda electromagnética plana estaba polarizada a lo largo del eje “xy” propagada a lo largo del eje z (Figura 8.3.1. Incisos a y c) y por otro lado esta polarizada en “yz” (Figura 8.3.1. Incisos b y d).

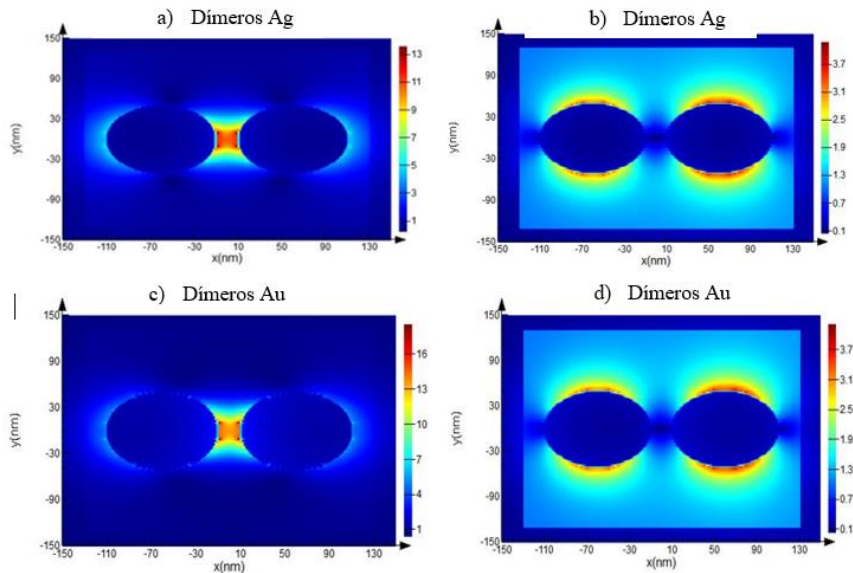


Figura 8.3.1. Demostración de la dirección de propagación de una onda electromagnética que incide en a-b) dímeros de plata y c-d) dímeros de oro. a) y c) aumento del campo eléctrico cuando la dirección de polarización del campo eléctrico de la onda es paralela al eje de los dímeros, b) y d) no hay mejora significativa cuando la dirección de polarización del campo eléctrico de la onda es perpendicular al eje de los dímeros.

La mejora de los campos EM locales y SERS correspondiente están determinados tanto por la resonancia de plasmón de superficie como por los efectos de interferencia. Más importante

aún, el factor de mejora se puede calcular aproximadamente a partir de la distribución EM con la aprobación $|E|^4$. Es necesario definir el volumen de simulación y los parámetros de simulación FDTD que pueden elegirse a partir de los resultados experimentales. Por ejemplo, el tamaño y la forma de las nanopartículas mediante los datos estadísticos de microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Por supuesto, una mayor resolución significa mayores requisitos computacionales.

8.4 FACTOR DE MEJORA ELECTROMAGNETICO

El factor de mejora (EF por sus siglas en inglés) es uno de los resultados más importantes para caracterizar el efecto SERS y las aplicaciones prácticas, ya que la primera preocupación suele ser conocer la magnitud del EF que se puede lograr. Sin embargo, es difícil hacer una única definición general del EF debido al complejo mecanismo electromagnético y químico, y la diversidad de situaciones, como una sola molécula, múltiples moléculas, números de moléculas poco claros, distribución espacial, orientaciones de la sonda en la superficie, etc. [37]. Sin embargo, dado que es difícil controlar el número de moléculas en cada nanopartícula y el número de nanopartículas dentro del volumen focal, el número de moléculas que contribuyen a una señal mejorada de SERS generalmente se desconoce y generalmente se determina mediante análisis estadístico. Afortunadamente, también podemos usar la distribución de campo EM para calcular aproximadamente EF como se mencionó anteriormente, ya que el EF generalmente se define como $(|E|/|E_0|)^4$ donde E es el campo eléctrico máximo local y E_0 es el campo eléctrico de la fuente de entrada.

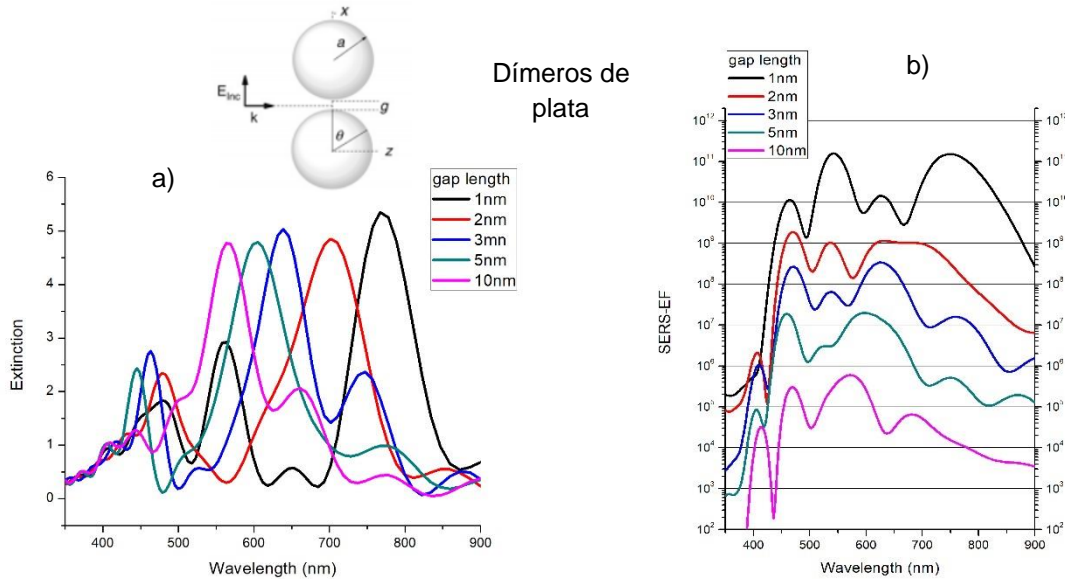


Figura 8.4.1. a) Área de la sección transversal de extinción para distintos tamaños de brecha (g) en función de la longitud de onda incidente. Tenga en cuenta la presencia de una resonancia LSP se desplaza más hacia el rojo para huecos más pequeños. (b) SERS-EF, en la brecha que hay en el dímoro, es decir, en el "punto caliente". En la parte superior se muestra la configuración de la simulación. La simulación se realizó para un dímoro de plata inmerso en agua con $\epsilon_M = 1.77$

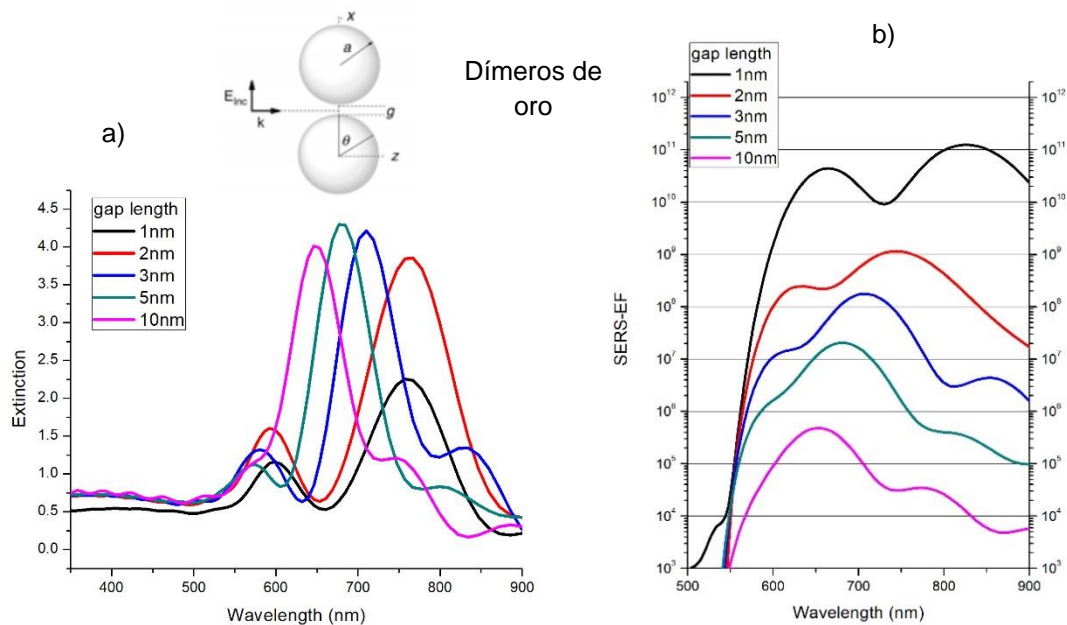


Figura 8.4.2. (a) Área de la sección transversal de extinción para distintos tamaños de brecha (g) en función de la longitud de onda incidente. Tenga en cuenta la presencia de una resonancia LSP se desplaza más hacia el rojo para huecos más pequeños. (b) SERS-EF, en la brecha que hay en el dímero, es decir, en el "punto caliente". En la parte superior izquierda de la simulación. La simulación se realizó para un dímero de oro inmerso en agua con $\epsilon_M = 1.77$

La verificación del EF mediante el método FDTD se ha examinado como otro enfoque para verificar la precisión de la fabricación del sustrato. El alto EF de 10^{11} se atribuye a la mejora significativa del campo eléctrico en las cavidades de las nanoestructuras y los nanogaps entre ellas, lo que está respaldado por simulaciones FDTD [25]. La interacción entre los dos objetos crea nuevas resonancias LSP que son el resultado del acoplamiento entre las diversas resonancias LSP individuales de las partículas aisladas. En cuanto a las partículas con gaps más pequeños, la resonancia más desplazada al rojo suele ser la más importante para SERS; la cual surge de la interacción o acoplamiento dipolares entre las dos resonancias LSP dipolares de una sola esfera. Lo llamaremos en términos generales la resonancia principal LSP acoplada del dímero. Esta resonancia, similar a un estado de enlace entre dos orbitales, se desplaza hacia el rojo con respecto a la resonancia dipolar de una sola esfera original. El corrimiento al rojo depende de la fuerza de la interacción y, por lo tanto, aumenta para brechas más pequeñas (interacciones más fuertes). Para el espacio más pequeño, es extremadamente sensible a la longitud exacta del espacio; un cambio de ~ 1 nm puede marcar una gran diferencia en la longitud de onda de resonancia. Adicionalmente aparecen otras resonancias en longitudes de onda más cortas de la resonancia LSP acoplada principal (especialmente para Ag). Son el resultado de la interacción de orden superior entre las resonancias LSP dipolares de una sola esfera o del acoplamiento dipolar entre las resonancias LSP de una esfera de orden superior (por ejemplo, cuadrupolares). La ausencia de estas resonancias secundarias en Au en comparación con Ag puede explicarse por la absorción intrínseca mucho mayor de Au por debajo de 600 nm (en longitud de onda). Es importante resaltar el hecho de que la magnitud del coeficiente de extinción no se ve muy afectada por la interacción (solo cambian las posiciones de resonancia).

8.5 MÉTODO FDTD EN EL DISEÑO Y LA FABRICACION DE SUSTRATOS SERS

Normalmente, hay dos sistemas SERS principales. Uno son los sistemas coloidales que incluyen coloides resonantes ópticos dispersos en soluciones, y el otro son los sustratos con

estructuras ópticas resonantes de construcción o patrón. Las herramientas de modelado computacional, como FDTD, pueden proporcionar una forma conveniente de "optimización de diseño e ingeniería basada en simulación para la fabricación de sustratos SERS, lo que permite una exploración rápida de múltiples configuraciones de diseño sin la necesidad de una fabricación extensa y pruebas físicas. El enfoque de "creación de prototipos virtuales" para el diseño de sustratos SERS, en lugar de los métodos experimentales convencionales basados en ensayo y error, beneficiará el desarrollo del método de nanofabricación y las pruebas experimentales en términos de ahorro de tiempo y costo de fabricación. Los sustratos SERS deseables deben poseer una alta sensibilidad, buena uniformidad de punto a punto (reproducibilidad) y estabilidad a largo plazo de las señales Raman mejoradas. Una alta sensibilidad de SERS significa un EF grande. La buena uniformidad punto a punto generalmente se origina en que casi no hay desviación de la señal SERS en las diferentes áreas de un sustrato, incluso con robustez geométrica. La estabilidad a largo plazo requiere la larga vida útil de una alta sensibilidad SERS. El método FDTD se puede utilizar para dirigir la fabricación del sustrato SERS antes del experimento, que es una forma conveniente y que ahorra tiempo en comparación con el enfoque de prueba-error. La versatilidad y flexibilidad del método FDTD indican su posibilidad no solo para el estudio de LSPR y el EF de diferentes tipos de estructuras de sustrato, sino también la influencia para el diseño de sustrato SERS con respecto a diferentes parámetros de material y diferentes tipos de estructura, como el índice de refracción de los materiales, el tamaño y la forma de las nanoestructuras, sobre la posición del LSPR en comparación con la posición del máximo de la intensidad del SERS. Por tanto, el método FDTD podría desempeñar un papel importante en el diseño y la fabricación de sustratos SERS, lo que dirigirá aún más el diseño del sustrato SERS, la fabricación y sus aplicaciones. Por otro lado, cabe señalar que el método FDTD es inherentemente aproximado, por lo que los resultados obtenidos del método FDTD serían aproximados sin importar cuán infinita precisión numérica proporcionen las potentes computadoras. Teniendo esto en cuenta, cuando usamos el FDTD para resolver problemas electromagnéticos, p. Ej. La respuesta óptica o la distribución del campo EM en sustratos SERS, una computadora siempre está lista para dar los resultados si no hay fallas catastróficas durante la implementación de una solución, sin embargo, es posible que no sea capaz de generar resultados suficientemente precisos, estos resultados en términos de estabilidad operativa, reproducibilidad y precisión, nos brindan una perspectiva amplia para que en el futuro, el método FDTD se use con más frecuencia para comprender los mecanismos EM, para diseñar y fabricar sustratos SERS para un factor de mejora alto, excelente reproducibilidad y estabilidad a largo plazo para análisis moleculares cuantitativos altamente sensibles en aplicaciones del mundo real.

Las simulaciones FDTD se han realizado en 3D con el objetivo de estudiar las diferencias de la interacción de las ondas electromagnéticas con la distribución de nanopartículas utilizada. Las simulaciones 3D se han realizado con dimensiones de la celda de simulación en los ejes x, y, z de 4 nm, respectivamente. Las condiciones de contorno de la celda de simulación son capa perfectamente adaptada (PML por sus siglas en inglés). La fuente de excitación ha sido una onda plana que se propaga en paralelo al eje z con la polarización del campo eléctrico paralelo al eje x. La amplificación del campo se ha estudiado excitando las nanopartículas con longitudes de onda que abarcan desde 350 nm a 900 nm, esto debido a que los láseres que más se utilizan en aplicaciones SERS son con longitudes de onda a 488 nm, 532 nm y 633 nm.

Mediante las imágenes AFM y SEM obtuvimos distribución de nanopartículas que son más regulares para poder parametrizarlas mediante el software de ImageJ y posteriormente obtener las condiciones adecuadas para obtener el tamaño de simulación. Los índices de refracción de oro y plata están integrados en el software los cuales son datos tabulados por “Jhonson and Christy” [34].

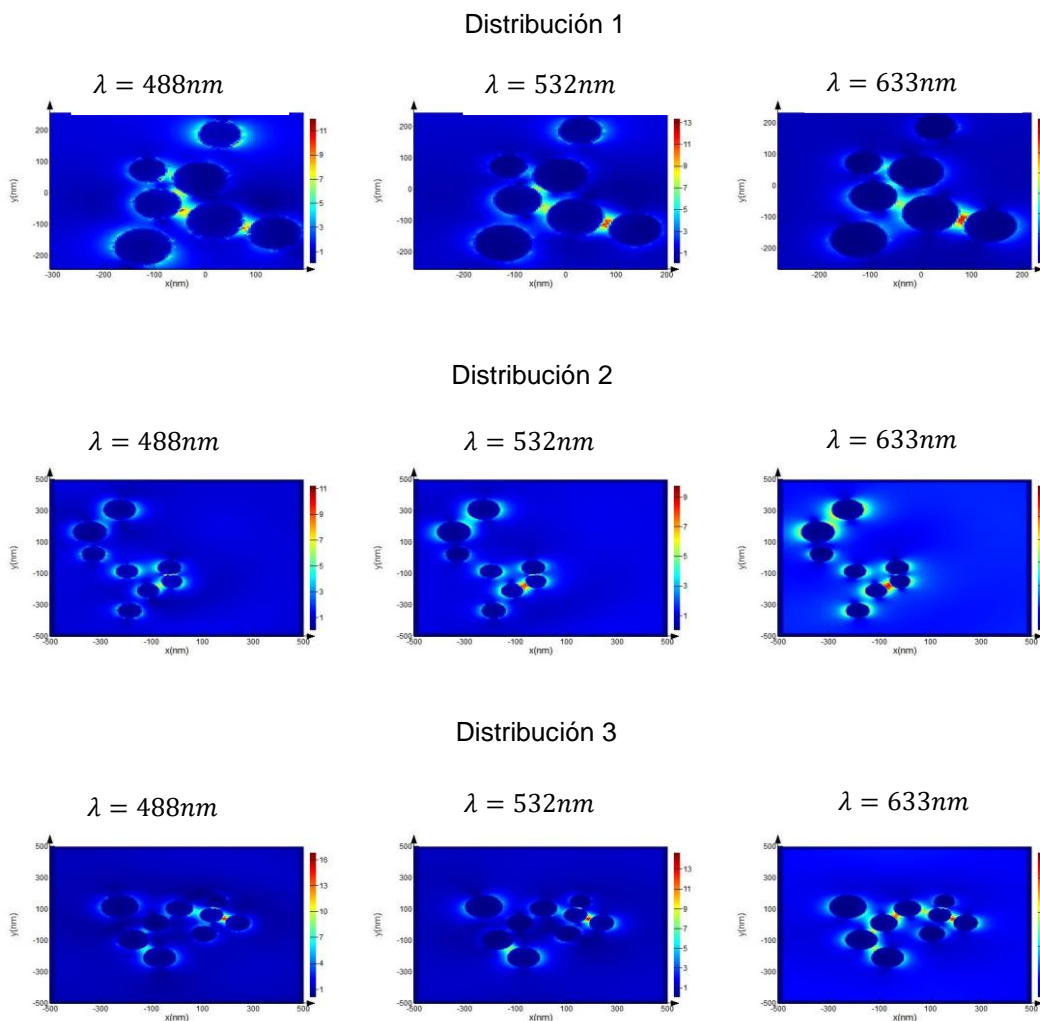


Figura 8.5.1. Distribución del campo eléctrico ($|E|/|E_0|$) para distribuciones de nanopartículas elegidas de los sustratos mostrados en la Figura 8.3.2. Cada distribución fue excitada con distintas longitudes de onda (488 nm, 532 nm, 633 nm). Las zonas rojas indican la zona donde la amplificación del campo eléctrico es máxima. Todas las distribuciones son para nanopartículas de plata,

Se analizaron las imágenes tomadas por AFM y SEM para poder distinguir ciertos patrones de nanopartículas que se forman debido a la superficie líquida, aunque el tamaño de las nanopartículas es muy grande esto podría controlarse de manera más eficiente mediante la disminución de la presión en la cámara de vacío y trabajando con corrientes bajas para que las nanopartículas puedan reducir su tamaño para obtener mejores distribuciones con tamaños más reducidos para aplicaciones en SERS debido a que el tamaño juega un papel muy importante en las aplicaciones plasmónicas. Además de que un estudio más riguroso sobre los tiempos de deposición y el tiempo que se deje la película sobre la superficie del líquido modifica la morfología y la concentración de los agregados ramificados, este tipo de estudios es muy importante porque con él se pueden fijar los parámetros del tiempo de

deposición y el tiempo sobre la superficie del líquido para poder obtener nanopartículas con espacios controlables entre ellas que estén entre 1 y 10 nanómetros que como lo demuestran las simulaciones es la región en la cual los factores de mejora son máximos.

Como se puede notar en las distribuciones de campo los lugares en los cuales la mejora es máxima es en los espacios entre dos nanopartículas sin embargo debido al gran tamaño de las nanopartículas y a la separación mayor a 30 nanómetros el campo eléctrico no es tan intenso por lo cual el factor de mejora no supera los 8×10^5 . De manera más clara en la Tabla 1 se muestran los factores de mejora correspondientes a cada distribución con su correspondiente longitud de onda de excitación.

Tabla 1	$\lambda = 488nm$	$\lambda = 532nm$	$\lambda = 633nm$
Distribución	SERS-EF	SERS-EF	SERS-EF
1	1.5×10^4	9×10^3	1.6×10^3
2	2×10^4	3.1×10^4	4.2×10^4
3	7.9×10^4	4.6×10^4	5.2×10^3

La Figura 8.5.1 muestra la evolución del campo eléctrico en función de las longitudes de onda de 488 nm, 532 nm y 633 nm. En todos los casos al desplazarse más la longitud de onda hacia el rojo se crean nuevas resonancias entre partículas, aunque de menor intensidad, mientras que la longitud de onda a 488 nm posee en la mayoría de los casos el máximo de intensidad entre partículas, aunque son solo unos cuantos espacios que se ven mejorados. De la figura 8.5.2 se puede comprender que los picos de absorción LSPR están muy cerca de la resonancia de la longitud de onda del laser utilizado en el caso de 488nm. por lo tanto, habrá resonancia entre la fuente laser y el LSPR, lo que dará como resultado una señal del factor de mejora (EF) muy mejorada.

Puesto que normalmente la síntesis de nanopartículas metálicas da lugar a mezcla de diferentes tamaños y morfologías, es importante tener métodos sencillos que permitan analizar una muestra e identificar estos parámetros. Las partículas metálicas exhiben un espectro UV-Vis caracterizado por una banda en el espectro visible La intensidad, forma y posición de este pico varía dependiendo del tamaño y forma de la nanopartícula. Su identificación y cuantificación puede por lo tanto permitir prever las propiedades morfológicas de las nanopartículas de forma indirecta [42]. En la figura 8.5.2 se muestran dos importantes efectos para nanopartículas esféricas: el primero, cuando el radio de la nanopartícula aumenta, entonces el dipolo de resonancia del plasmón gradualmente se desplaza hacia el rojo. El segundo efecto que se observa es que el pico de resonancia del cuadrupolo aumenta de intensidad al aumentar el tamaño de nanopartícula este efecto se vuelve más apreciable que el pico del dipolo, es mucho menos importante a medida que disminuye el tamaño de nanopartícula. Esto muestra que el modo cuadrupolo se puede "apagar" por el tamaño de partículas [43].

Estas mejoras están relacionadas con el tamaño de la separación como vimos anteriormente al existir separación entre nanopartículas provocaba que la longitud de onda del plasmon de superficie se desplazara más hacia el rojo hasta un punto en el cual la resonancia de plasmon coincidía con la longitud de onda de excitación de la máxima mejora de campo eléctrico. En este caso si ponemos atención en los factores de mejora de las distribuciones elegidas y comparamos con las longitudes de onda de la Figura 8.5.2. podemos notar que mientras el

tamaño de nanopartícula crece el máximo de la resonancia LSP se va corriendo hacia el rojo y como ponemos para nanopartículas más grandes el factor de mejora máximo está cerca de la resonancia LSP, aunque la mejora no es máxima el análisis de estas dos propiedades importantes para SERS puede mostrar dependencias en la resonancia LSP y el factor de máximo de SERS cuando se está buscando que un sustrato sea lo más eficiente posible.

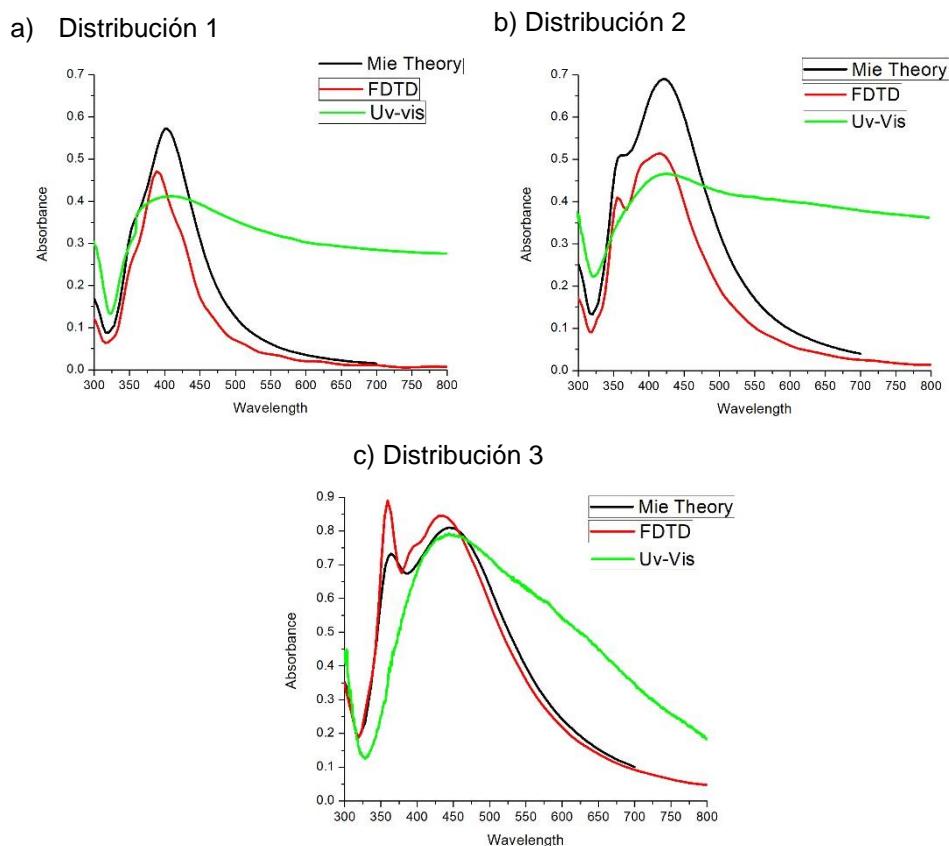


Figura 8.5.2. Comparación entre el espectro de absorción obtenidos mediante FDTD, teoría de Mie y el resultado experimental. Todos los espectros se calcularon para un mismo tamaño de nanopartícula, el cual se obtuvo de los resultados de SEM y AFM en el cual se utilizó el tamaño obtenido por la gráfica de distribución de tamaños en cada ejemplo para calcular el espectro absorción para cada caso, a)97nm, b)114nm, c)132nm.

En estos casos, determinamos el LSPR calculado para nanopartículas aisladas con tamaños promedio de nanopartículas obtenidos de las distribuciones de las figuras 8.1.1, 8.1.2 y 8.1.3 en la figura 8.5.2 se muestra la comparación entre los espectros obtenidos mediante FDTD, teoría de Mie y Uv-Vis, en el caso de teoría de Mie y FDTD se tomaron nanopartículas con un diámetro de nanopartícula de a) 97 nm, b) 114 nm, c) 132 nm que son los tamaños promedio para cada distribución. La longitud de onda LSPR teórica y experimental están muy cerca se puede notar que las curvas Uv-Vis son más anchas que el espectro de extinción FDTD y Mie, posiblemente debido a la amplia distribución de tamaños de nanopartículas es que se de este efecto pero como se puede notar el máximo de la resonancia está de acuerdo con la teoría, Desde el punto de vista de las excitaciones de LSPR, incluso una variación de unos pocos nanómetros en los diámetros de las nanopartículas sobre el sustrato afecta sus características de resonancia (es decir, la posición y la forma de la banda).

Ha falta de resultados experimentales sobre oro tomamos los resultados del estudio experimental ref. [40]. En el cual se describe el autoensamblaje de nanopartículas de oro sintetizadas por deposición catódica sobre superficies DES, esto con el fin de analizar el método que es análogo al que utilizaremos en trabajos futuros. Este estudio se centra en muestras de DES basadas en cloruro de colina y urea, su objetivo principal es estimar el efecto del tiempo de pulverización catódica sobre los parámetros de la estructura y evaluar los mecanismos de crecimiento de nanopartículas de oro. Los resultados llevan a comprender el crecimiento dependiente del tiempo y la estabilidad de las nanopartículas con respecto al efecto de los líquidos iónicos como entornos circundantes. Las distribuciones de tamaño revelan la formación de partículas de aproximadamente 5 nm de diámetro y las distribuciones no difieren significativamente con el tiempo de pulverización de oro además la prolongación del tiempo de pulverización catódica no provoca ningún cambio significativo en el tamaño de las nanopartículas.

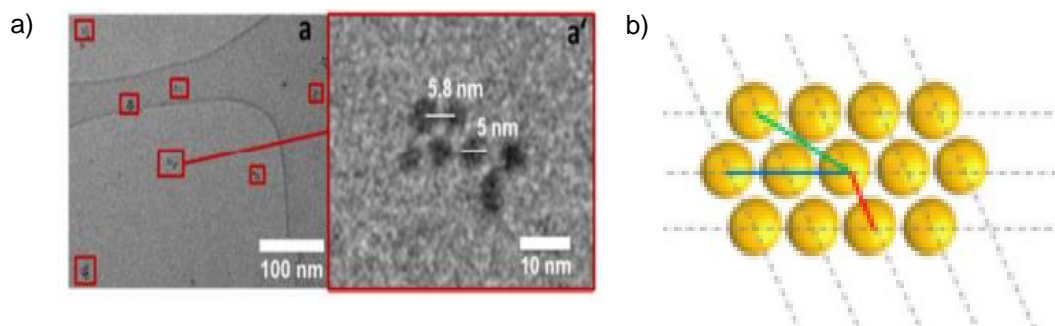


Figura 8.5.3. a) Micrografías TEM de nanopartículas de oro en DES sintetizadas por deposición por pulverización catódica a 20 mA y 0,05 mbar (presión de argón). b) Esquema de un dominio que muestra el orden de las nanopartículas de oro. imágenes tomadas de [40].

La combinación de interacciones específicas atractivas y repulsivas entre las NPs y las características de plantillas fisicoquímicas sobresalientes de los líquidos iónicos y las mezclas eutécticas forma una base sólida para explicar en detalle el autoensamblaje y el orden de las nanopartículas. Dado que el DES tiene un comportamiento iónico, significa que la superficie del DES tiene iones positivos y negativos, lo que puede afectar significativamente el crecimiento y el autoensamblaje de las nanopartículas. Se observa que después de la deposición hay una formación de balsas flotantes con una distancia entre partículas de aproximadamente $5,5 \pm 0,3$ nm. La prolongación del tiempo de pulverización de oro conduce a un aumento de la concentración de átomos de oro en la superficie del DES. Después de la deposición las nanopartículas se autoorganizan en dominios ordenados empaquetados cerrados. El artículo solo muestra el proceso de síntesis entonces mediante FDTD podemos obtener los siguientes resultados.

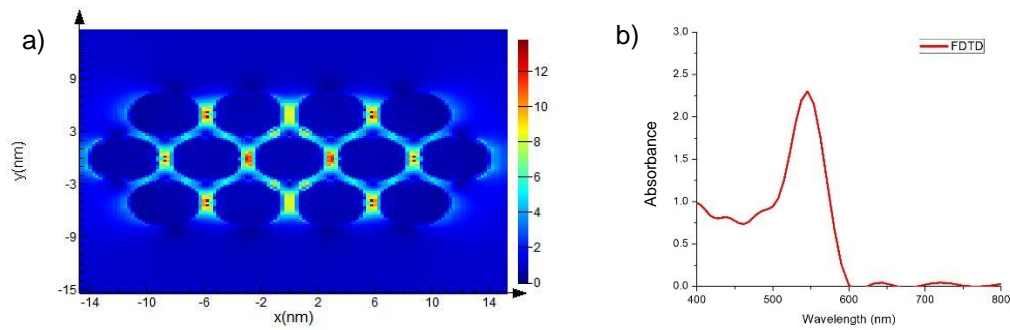


Figura 8.5.3. a) distribución del campo eléctrico ($|E|/|E_0|$) del autoensamblaje de nanopartículas de oro, tamaños y distribución tomados de [40], b) espectro de extinción.

Como se puede notar en la figura 8.5.3 la distribución de campo eléctrico es más intensa en los espacios entre nanopartículas, sin embargo, no se observan grandes mejoras como en el caso de nanopartículas de 50 nm de diámetro con separación de 1nm, en este caso la mejora es mucho menor considerando que la separación es de 0.8 nm entre partículas, este se debe a la interacción de la nanopartícula con la onda incidente debido al tamaño reducido de la nanopartículas la distribución de cargas es pequeña y por lo tanto la mejora también es muy pequeña. Para nanopartículas con $d < 20$ nm, el ancho de banda del plasmón aumenta progresivamente, a medida que disminuye su tamaño; cuando el diámetro es $d > 20$ nm, la anchura de banda se desliza a longitudes de onda más largas, se producen múltiplos y la oscilación es más compleja [41].

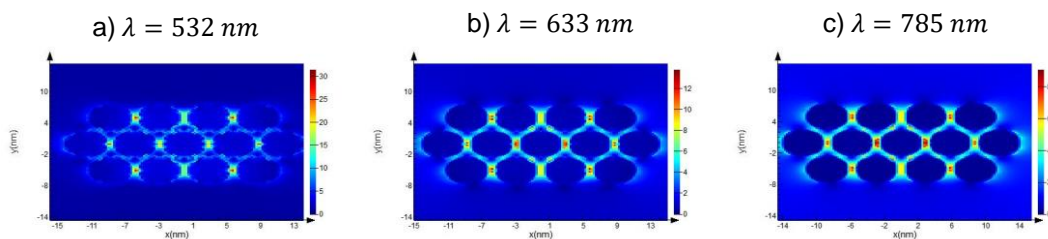


Figura 8.5.4. Distribución del campo eléctrico ($|E|/|E_0|$) del autoensamblaje de nanopartículas de oro excitado con diferentes longitudes de onda a) 532 nm. b) 633 nm, c) 785 nm.

Tabla 2	$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda = 633 \text{ nm}$	$\lambda = 785 \text{ nm}$
SERS-EF	9.7×10^5	3.5×10^4	6.7×10^3

La Figura 8.5.4 muestra la distribución del campo eléctrico en las longitudes de onda comúnmente utilizadas en espectroscopia Raman, como lo indican las distribuciones y en base a la aproximación $|E|^4$ se puede obtener la tabla 2 en la cual se puede notar que el factor de mejora disminuye considerablemente para longitud de onda más largas, una característica importante que se puede notar es que el LSPR está muy cercano al máximo factor de mejora.

Sin duda alguna la plata presenta mayor estabilidad en cuanto a factores de mejora en todo el espectro visible, sin embargo, las mejoras del oro y la plata son similares en las longitudes de onda de resonancia del oro. En cuanto a aplicaciones prácticas y estabilidad del sustrato el oro se desempeña mucho mejor debido a la oxidación y las características antibacteriales de la plata, aunque varios de los inconvenientes de la plata se resuelven mediante recubrimientos que protegen las nanopartículas. Las propiedades únicas de las matrices mono y bimetalicas de nanopartículas las hacen prometedoras para su uso en biomedicina, diagnóstico, catálisis, espectroscopia óptica, etc. Un interés significativo de la comunidad científica se centra en SERS. Este método ha demostrado ser una herramienta analítica cualitativa para el estudio de diversas moléculas orgánicas y agentes químicos. El efecto de amplificación de la dispersión Raman está asociado con la interacción de la radiación electromagnética con nanoestructuras metálicas, lo que conduce a la excitación de plasmones superficiales y a la aparición de campos ópticos locales altamente concentrados cerca de la superficie de la nanoestructura. Los materiales más populares para las estructuras SERS son los que se presentaron anteriormente (plata y oro). Al elegir la longitud de onda de la radiación láser incidente para el estudio de varios objetos, se debe tener en cuenta tanto la intensidad de la señal Raman como la ausencia del efecto de fluorescencia que oculta la señal Raman. A este respecto, la posición de la resonancia del plasmón superficial es de gran importancia para las estructuras SERS.

El método 3D-FDTD es una herramienta poderosa para el cálculo del LSPR y la mejora Raman de matrices de nanopartículas infinitas ya sea con condiciones periódicas o distribuciones aleatorias. Como se vio en secciones anteriores hemos podido comparar la posición del LSPR y el máximo de la mejora de SERS. Además, los resultados de nuestros experimentos simulados sugieren que, independientemente del tamaño y la forma de las nanoestructuras estudiadas, el espectro de extinción en ocasiones proporciona suficiente información para localizar con precisión el máximo de mejora de SERS. Finalmente, nuestros cálculos ilustran el papel clave de la elección de la forma y el tamaño de las nanopartículas en el diseño de autoensamblajes para predecir la posición del LSPR y así podemos obtener la distribución que nos proporcione mejores resultados sobre el factor de mejora de SERS.

9. CONCLUSIONES

- Se establecido un protocolo experimental para la síntesis y adherencia de nanopartículas de plata autoensambladas sobre sustratos de vidrio
- Si aumentamos la corriente suministrada a la espira el tamaño promedio de nanopartícula tiende a incrementar
- El factor más importante de este proceso es la presión ya que si reducimos la presión el tamaño promedio de partícula tendera a reducirse hasta un tamaño promedio específico
- El método FDTD es una poderosa herramienta para analizar las distribuciones de campo eléctrico en distribuciones y autoensamblaje de nanopartículas para poder determinar los lugares donde se formar “hotspots” y que área puede darnos una mayor mejora de SERS
- La comparación de las propiedades de absorción de nanopartículas mediante Uv-Vis, FDTD y Teoría de Mie proporciona información adicional que nos puede ayudar a identificar en donde podemos hallar los máximos de resonancia de plasmon superficial que es un claro indicador de en qué longitud de onda se hallara el máximo factor de mejora
- El análisis teórico de la aproximación $|E|^4$ aplicada en el cálculo de los factores de mejora teóricos de SERS es un claro indicador de lo que esperaríamos obtener en la medición experimental
- Los DES junto con la evaporación térmica presentan una alternativa sustentable para la síntesis de sustratos de bajo costo con tiempo de síntesis muy rápidos.
- Debido a que existe una amplia cantidad de DES los resultados pueden ser variados y con ellos podríamos sintetizar una gran variedad de agregados ramificados que puedan ser interesantes en aplicaciones plasmónicas debido a que los enlaces moleculares que tiene cada DES es diferente lo que permite a las moléculas del líquido interactuar con los átomos de plata/oro para crear agregados ramificados con una distribución de “hotspots” abundante.
- El tiempo de nucleación es el factor más importante debido a que produce agregados ramificados que pueden contener abundantes “hotspots”.
- Controlar los parámetros esenciales como presión, corriente y tiempo de deposición benefician en gran medida al tamaño de las nanopartículas que se depositan sobre el líquido, una menor presión conlleva a la utilización de corrientes menores que hacen que el tamaño medio de nanopartícula sea menor que cuando se utilizan presiones más altas.
- Con base en los resultados de la simulación FDTD se obtuvieron resultados electromagnéticos para el estudio de SERS que ayudan en gran medida a reducir tiempos y costos experimentales.
- El método FDTD puede ayudar a reducir costos de aplicación debido a que se pueden estudiar los factores de mejora de nanoestructuras sintetizadas por cualquier método

para determinar si el sustrato contiene “hotspots” abundantes y sus mejoras de campo eléctrico son máximas.

- Los resultados de la simulación demuestran que hay mejoras significativas del campo eléctrico en brechas nanopartículas de Ag y Au, validando así los resultados experimentales de la medición de SERS.
- Los sustratos desarrollados por este método en las condiciones adecuadas pueden mostrar aplicaciones potenciales que pueden ser candidatos prometedores en la detección de contaminantes ambientales y el diagnóstico biológico como moléculas de antibióticos.

REFERENCIAS

1. Güzel, R., Üstündağ, Z., Ekşi, H., Keskin, S., Taner, B., Durgun, Z. G., ... & Solak, A. O. (2010). Effect of Au and Au@ Ag core–shell nanoparticles on the SERS of bridging organic molecules. *Journal of colloid and interface science*, 351(1), 35-42.
2. Sivanesan, A., Witkowska, E., Adamkiewicz, W., Dziewit, Ł., Kamińska, A., & Waluk, J. (2014). Nanostructured silver–gold bimetallic SERS substrates for selective identification of bacteria in human blood. *Analyst*, 139(5), 1037-1043.
3. Yang, Y., Shi, J., Kawamura, G., & Nogami, M. (2008). Preparation of Au–Ag, Ag–Au core–shell bimetallic nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering. *Scripta Materialia*, 58(10), 862-865.
4. Li, J., Yan, H., Tan, X., Lu, Z., & Han, H. (2019). Cauliflower-inspired 3D SERS substrate for multiple mycotoxins detection. *Analytical chemistry*, 91(6), 3885-3892.
5. Krishnan, S. K., & Chipatecua Godoy, Y. (2019). Deep Eutectic Solvent-Assisted Synthesis of Au Nanostars Supported on Graphene Oxide as an Efficient Substrate for SERS-Based Molecular Sensing. *ACS Omega*.
6. Ge, X., Gu, C., Wang, X., & Tu, J. (2017). Deep eutectic solvents (DESs)-derived advanced functional materials for energy and environmental applications: challenges, opportunities, and future vision. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(18), 8209-8229.
7. Kumar, G. P., Shruthi, S., Vibha, B., Reddy, B. A., Kundu, T. K., & Narayana, C. (2007). Hot spots in Ag core– Au shell nanoparticles potent for surface-enhanced Raman scattering studies of biomolecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(11), 4388-4392.
8. Gromov, D. G., Dubkov, S. V., Savitskiy, A. I., Shaman, Y. P., Polokhin, A. A., Belogorokhov, I. A., & Trifonov, A. Y. (2019). Optimization of nanostructures based on Au, Ag, AuAg nanoparticles formed by thermal evaporation in vacuum for SERS applications. *Applied Surface Science*, 489, 701-707.
9. Ye, Z., Sun, G., Sui, C., Yan, B., Gao, F., Cai, P., ... & Wang, K. (2018). Surface enhanced Raman scattering substrates prepared by thermal evaporation on liquid surfaces. *Nanotechnology*, 29(37), 375502.
10. Ye, G. X., Michely, T., Weidenhof, V., Friedrich, I., & Wuttig, M. (1998). Nucleation, growth, and aggregation of Ag clusters on liquid surfaces. *Physical review letters*, 81(3), 622.
11. Richter, K., Birkner, A., & Mudring, A. V. (2010). Stabilizer-free metal nanoparticles and metal–metal oxide nanocomposites with long-term stability prepared by physical vapor deposition into ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(13), 2431-2435.
12. Yang, B., Ma, R. R., Li, D. M., Xia, A. G., & Tao, X. M. (2012). Aggregation behavior and microstructure of silver thin films on ionic liquid substrates. *Thin Solid Films*, 520(6), 2321-2325
13. Gromov, D. G., Mel'nikov, I. V., Savitskii, A. I., Trifonov, A. Y., Redichev, E. N., & Astapenko, V. A. (2017). Optical spectroscopy of arrays of Ag–Au nanoparticles obtained by vacuum-thermal evaporation. *Technical Physics Letters*, 43(3), 235-237.
14. Wagle, D. V., Zhao, H., & Baker, G. A. (2014). Deep eutectic solvents: sustainable media for nanoscale and functional materials. *Accounts of chemical research*, 47(8), 2299-2308.

15. Ge, X., Gu, C., Wang, X., & Tu, J. (2017). Deep eutectic solvents (DESs)-derived advanced functional materials for energy and environmental applications: challenges, opportunities, and future vision. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(18), 8209-8229.
16. Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical reviews*, 114(21), 11060-11082.
17. Zhang, Q., Vigier, K. D. O., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(21), 7108-7146.
18. Yang, B., Ma, R. R., Li, D. M., Xia, A. G., & Tao, X. M. (2012). Aggregation behavior and microstructure of silver thin films on ionic liquid substrates. *Thin Solid Films*, 520(6), 2321-2325.
19. Brune, H. (1998). Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation. *Surface Science Reports*, 31(4-6), 125-229.
20. Lu, C., Cheng, Y., Pan, Q., Tao, X., Yang, B., & Ye, G. (2016). One-dimensional growth of zinc crystals on a liquid surface. *Scientific reports*, 6(1), 1-7.
21. Ye, G. X., Michely, T., Weidenhof, V., Friedrich, I., & Wuttig, M. (1998). Nucleation, growth, and aggregation of Ag clusters on liquid surfaces. *Physical review letters*, 81(3), 622.
22. Zhang, C. H., Lv, N., Zhang, X. F., Yang, B., & Ye, G. X. (2011). Preferred structures of the atomic Ag islands on silicone oil surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(43), 435006.
23. Pérez, J. L., Murillo, R., & Gómez, R. (2005). Espectroscopías infrarroja y Raman. *línea*. <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>. Consultado el, 4.
24. Moskovits, M., Tay, L. L., Yang, J., & Haslett, T. (2002). SERS and the single molecule. In *Optical properties of nanostructured random media* (pp. 215-227). Springer, Berlin, Heidelberg.
25. Le Ru, E. and Etchegoin, P. (2008). Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy: and related plasmonic effects. Elsevier.
26. Pilot, R., Signorini, R., Durante, C., Orian, L., Bhamidipati, M. and Fabris, L. (2019). A review on improved Raman scattering at the surface. *Biosensors*, 9 (2), 57.
27. Johnson, PB and Christy, RW (1972). Optical constants of noble metals. *Physical review B*, 6 (12), 4370.
28. Ding, S. Y., You, E. M., Tian, Z. Q., & Moskovits, M. (2017). Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, 46(13), 4042-4076.
29. Yang, Z., Li, Q., Ruan, F., Li, Z., Ren, B., Xu, H., & Tian, Z. (2010). FDTD for plasmonics: Applications in enhanced Raman spectroscopy. *Chinese Science Bulletin*, 55(24), 2635-2642.
30. Elsherbeni, A. Z., & Demir, V. (2016). *The finite-difference time-domain method for electromagnetics with MATLAB simulations*. The Institution of Engineering and Technology.
31. Gedney, S. D. (2011). Introduction to the finite-difference time-domain (FDTD) method for electromagnetics. *Synthesis Lectures on Computational Electromagnetics*, 6(1), 1-250.
32. J. P. Berenger, Perfectly Matched Layer (PML) for Computational Electromagnetics. Morgan & Claypool Publishers, 2007.

33. Schneider, J. B. (2010). Understanding the finite-difference time-domain method. *School of electrical engineering and computer science Washington State University*, 181.
34. Johnson, P.B.; Christy, R.W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* 1972, 6, 4370–4379, doi:10.1103/PhysRevB.6.4370.
35. Palik, E.D. *Handbook of Optical Constants of Solids*; Academic Press, Inc.: New York, NY, USA, 1985.
36. Oldenburg, S. J. *Light Scattering from Gold Nanoshells*. Diss. Rice University, 2000. Recovered from <https://nanocomposix.com/pages/mie-theory-calculator#>
37. Zeng, Z., Liu, Y., & Wei, J. (2016). Recent advances in surface-enhanced raman spectroscopy (SERS): Finite-difference time-domain (FDTD) method for SERS and sensing applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 75, 162-173.
38. Wang, T., Zhang, Z., Liao, F., Cai, Q., Li, Y., Lee, S. T., & Shao, M. (2014). The effect of dielectric constants on noble metal/semiconductor SERS enhancement: FDTD simulation and experiment validation of Ag/Ge and Ag/Si substrates. *Scientific reports*, 4(1), 1-8.
39. Magno, Giovanni; Bélier, Benoit; Barbillon, Grégory (2018). *Al/Si Nanopillars as Very Sensitive SERS Substrates*. *Materials*, 11(9), 1534–. doi:10.3390/ma11091534
40. Raghuvanshi, V. S., Ochmann, M., Polzer, F., Hoell, A., & Rademann, K. (2014). Self-assembly of gold nanoparticles on deep eutectic solvent (DES) surfaces. *Chemical Communications*, 50(63), 8693-8696.
41. Cornejo, L. (2015). Resonancia del plasmon de la superficie (RPS); propiedades optoelectrónicas, Nuevas Tecnologías y Materiales.
42. UV-VIS, R. E. L. A. Y. (2008). RECIBIDO '(Doctoral dissertation, RESEARCH CENTER IN APPLIED CHEMISTRY).
43. Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment.