



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS
INSTITUTO DE FÍSICA

AUMENTO DEL CAMPO CERCANO EN DÍMEROS PLASMÓNICOS:
REPRESENTACIÓN ESPECTRAL

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:
MARTÍN ERNESTO FIGUEROA DELGADILLO

TUTOR PRINCIPAL
DRA. ANA CECILIA NOGUEZ GARRIDO
INSTITUTO DE FÍSICA

MIEMBRO DEL COMITÉ TUTOR
DR. GERARDO JORGE VÁZQUEZ FONSECA
INSTITUTO DE FÍSICA

MIEMBRO DEL COMITÉ TUTOR
DR. CARLOS IGNACIO MENDOZA RUIZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., JULIO DE 2017.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIA

A Dios y mi familia.

Por ser el pilar fundamental en todo lo que soy
y mi gran motor de vida.

No soy un cangrejo para dar pasos hacía atrás,
pero si soy un hombre que lucha por sus sueños
y camina siempre hacía adelante.

AGRADECIMIENTOS

Me alegra tratar amigos que les sobre corazón...

Autor: Melecio Díaz Chaidez.

Intérprete: Pascual “Antonio Aguilar” Barraza.

Canción popular: Que me entierren con la banda.

Quiero externar mi mayor agradecimiento a las dos personas más importantes en mi vida, mis padres: **Julia Delgadillo Saucedo** y **José Martín Figueroa Guillén**. Este logro se lo dedico especialmente a ustedes, ya que sin su paciencia, apoyo y afecto invaluable no hubiera sido posible. No hay palabras que describan lo mucho que los amo y los respeto, gracias por estar siempre conmigo, por sus consejos y sobre todo su amor incondicional. Es inefable la admiración que siento por ustedes. Gracias Dios por asignarme personas tan maravillosas.

Agradezco afectuosamente a toda mi familia, por sus consejos, regaños y apoyo incondicional. El camino ha sido duro, sin embargo, sus palabras me han ayudado a superar toda adversidad.

A aquellos que hicieron posible mi superación académica, mis profesores durante el posgrado. De manera muy especial, reitero mi profunda gratitud a la Dra. Ana Cecilia Noguez Garrido por ser mi tutora y compartir sus conocimientos conmigo, por su paciencia y por permitirme formar parte de su gran equipo de trabajo.

También agradezco a quienes integraron mi comité tutor: Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca y Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz. De igual manera, a mis sinodales: Dr. Wolf Luis Mochán Backal, Dr. Alejandro Reyes Coronado, Dra. Claudia Elizabeth Gutiérrez Wing y Dr. Carlos Javier Villagómez Ojeda. Sus comentarios y discusiones durante mi formación fueron muy enriquecedores por lo que les estaré por siempre agradecido.

Agradezco, con mucho cariño, a todos aquellos que contribuyeron en diferente medida y sentido en mis estudios y vida personal. En especial, a mis hermanos Bucaneros: Aarón, Andrés, Jorge, Juan, Rogelio y Leonardo, asimismo, a la banda del Rey: Eduardo (“el gallo”), Paco Yago y David y, por su puesto, a mis amigos del laboratorio de nanociencia computacional: Olinka, Rafa 1 y 2, Humberto, Ángela, Lupe y Yazmín. A mis mejores amigas Claudia, Frida, Belém y Alejandra quienes individualmente han hecho que mi vida sea más placentera. Finalmente a mis ex-compañeros de entrenamiento: Memo, Lalo, Felipe, Julio, Ismael y Marisol. Con todos ustedes, junto a Mario, Diego, Eloy, Toño, Carlos, Gaby, Iván y los que olvidé mencionar (“lo cual no fue mi intención”), he convivido en diferentes etapas de mi vida, la cual tendría menos sentido sin las experiencias compartidas con cada uno de ustedes, gracias infinitas por su inapreciable amistad.

A mis caseros Don Carlos y Doña Licha por tratarme y hacerme sentir como uno más de la familia.

Por último y no menos importante, mi más sincero agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por permitirme ser parte de esta gran comunidad y convivir en su atmósfera. Igualmente al Instituto de Física de la UNAM por el trato tan amable y cordial que recibí en todo momento y, finalmente, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante mis estudios de posgrado.

“Por mi raza hablará el espíritu”

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA PÁGINA I

AGRADECIMIENTOS PÁGINA II

ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS PÁGINA V

NOMENCLATURA PÁGINA VI

RESUMEN/ABSTRACT PÁGINA VII

INTRODUCCIÓN PÁGINA 1

1 MARCO TEÓRICO PÁGINA 4

1.1 Interacción de la luz con la materia 4

1.2 Mecanismos de absorción 9

2 METODOLOGÍA PÁGINA 16

2.1 Planteamiento del problema 17

2.2 Formalismo de la representación espectral 17

2.3 Teoría de modos normales 20

2.4 Procedimiento general 29

3 RESULTADOS PÁGINA 31

3.1 Dímero esférico en la aproximación dipolar 31

3.2 Dímeros esféricos: contribuciones multipolares 55

4 CONCLUSIONES PÁGINA 79

A FUNCIÓN DE GREEN PÁGINA 83

BIBLIOGRAFÍA PÁGINA 86

ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

*El mayor placer en la vida es hacer aquello que
la gente te dice que no eres capaz de hacer.*

Walter Bagehot.

Periodista, politólogo y economista inglés.

ACRÓNIMOS

CEM campo electromagnético

DDA Discrete Dipole Approximation

FDTD Finite-Difference Time-Domain

FEM Finite-Element Method

NP nanopartícula

OEM onda electromagnética

RE representación espectral

SERS Surface Enhanced Raman Spectroscopy

PS plasmón de superficie

RPS resonancia del plasmón de superficie

TERS Tip-Enhanced Raman Spectroscopy

T-Matrix Transmission Matrix

ABREVIATURAS

i.e. id est (Loc. lat.: esto es, es decir)

et al. et alii (Loc. lat.: y otros, y colaboradores)

v.g. verbi gratia (Loc. lat.: por ejemplo)

NOMENCLATURA

La inspiración requiere de paz y tranquilidad.

Patrick Süskind.

Escritor y guionista de cine alemán.

$Y_l^m(\theta, \phi)$	Armónicos esféricos de grado l y orden m .
$\mathbf{P}(\mathbf{r}; t)$	Campo de polarización.
$\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t)$	Campo externo incidente.
$\mathbf{E}_{\text{ind},i}(\mathbf{r}; t)$	Campo inducido por la i -ésima partícula.
$\mathbf{E}_{\text{total}}(\mathbf{r}; t)$	Campo total del sistema.
ϵ_{med}	Constante dieléctrica del medio homogéneo.
D	Distancia de centro a centro.
$Q_{\text{abs}}, Q_{\text{esp}}, Q_{\text{ext}}$	Eficiencia de absorción, esparcimiento y extinción.
s	Etiqueta el s -ésimo modo resonante o de superficie.
n_s	Factor de depolarización asociado al s -ésimo modo de superficie.
ω_p	Frecuencia de plasma.
$\epsilon_{\text{esf}}(\omega)$	Función dieléctrica de la esfera.
$C(s)$	Función espectral.
N_{med}	Índice de refracción del medio homogéneo.
$qlmi$	lm -ésimo momento multipolar de la i -ésima partícula.
$\mathbf{p}(\mathbf{r}; t)$	Momento dipolar.
$L_{\text{máx}}$	Orden máximo considerado en la aproximación multipolar.
$\sigma = D/2a$	Parámetro de separación.
$\langle \alpha(\omega) \rangle$	Polarizabilidad eléctrica compleja efectiva.
$\alpha_{lmi}(\omega)$	Polarizabilidad eléctrica multipolar.
$V_{lm}(i)$	Potencial eléctrico local alrededor del centro de la partícula i -ésima.
$V_{lm}^{\text{ext}}(i)$	Potencial generado por el campo externo incidente.
$V_{lm}^j(i)$	Potencial generado por el campo inducido por la partícula j -ésima.
$\langle \mathbf{S} \rangle$	Promedio temporal del vector de Poynting.
a_i	Radio de la i -ésima partícula esférica.
g	Separación interpartícula o distancia entre sus superficies.
$\langle \chi(\omega) \rangle$	Susceptibilidad eléctrica compleja efectiva.
$\chi(\omega)$	Susceptibilidad eléctrica compleja local macroscópica.
$u(\omega)$	Variable espectral.

R E S U M E N

En el presente trabajo de tesis se estableció la relación que existe entre las propiedades físicas de un sistema de nanopartículas interactuantes y sus propiedades ópticas. En particular, se examinó la absorción electromagnética y el aumento del campo eléctrico cercano de un sistema de dos nanopartículas esféricas metálicas inmersas en una matriz dieléctrica homogénea bajo la acción de un campo eléctrico externo. La respuesta óptica fue analizada en términos de la respuesta dieléctrica de las partículas y la matriz, la longitud de onda y el estado de polarización del campo eléctrico incidente, así como del tamaño de las partículas y la separación entre ellas.

Para calcular la respuesta óptica se utilizó el formalismo de la representación espectral, el cual permitió realizar un estudio sistemático de las propiedades ópticas del sistema de interés y determinar la importancia de las contribuciones multipolares en la respuesta del sistema como función de los parámetros físicos. La principal ventaja de este formalismo sobre otros métodos es que permite separar las contribuciones geométricas de las propiedades dieléctricas, facilitando la interpretación física de los resultados. La representación espectral establece la respuesta óptica de un sistema en términos de las excitaciones electromagnéticas de los modos normales del sistema. Los cálculos numéricos fueron realizados inicialmente dentro de la aproximación dipolar y, posteriormente, se incluyeron las correcciones al campo local producidas por las excitaciones multipolares de orden mayor. El origen físico de la imprecisión en la solución electrostática dipolar está relacionada con la alta inhomogeneidad del campo eléctrico local que se produce conforme las partículas se aproximan.

Al considerar las interacciones multipolares, se estableció un criterio de convergencia sobre la aproximación multipolar requerida en función de la distancia de separación y el diámetro de las partículas. Se determinó que la necesidad de considerar una aproximación multipolar de orden mayor para la convergencia de las propiedades ópticas depende principalmente de qué tan alejadas se encuentran las partículas entre sí y en qué dirección se polariza el campo externo. Los cálculos mostraron que el máximo aumento del campo eléctrico cercano para un par de partículas esféricas con 40 nm de diámetro, separadas 0.5 nm y bajo una polarización paralela del campo externo son del orden de 10^3 . Se encontró que tanto la frecuencia de los modos normales así como el aumento del campo eléctrico cercano son extremadamente sensibles a la longitud de onda del campo eléctrico incidente y al cambio en el índice de refracción del medio dieléctrico. Los resultados fueron comparados con diferentes cálculos teóricos y resultados experimentales y se encontró un buen acuerdo.

Esta investigación pretende aportar información relevante que conduzca al desarrollo de nuevos dispositivos que toman ventaja del fuerte confinamiento del campo eléctrico generado por el acoplamiento plasmónico, tales como dispositivos de espectroscopía Raman o de fluorescencia, celdas solares, pinzas ópticas, nanoantenas, entre otros, y al mismo tiempo establecer un procedimiento general para el análisis de otro tipo de sistemas. De igual forma, ofrecer a los investigadores experimentales una predicción rápida y confiable del comportamiento plasmónico entre nanopartículas interactuantes, lo cual puede ser de gran utilidad para quienes buscan perfeccionar las técnicas de síntesis y caracterización.

A B S T R A C T

The relationship that exists between the physical properties of a system of interacting nanoparticles and its optical properties has been established in the present work. In particular, we examined the electromagnetic absorption and the electric near-field enhancement of a system of two spherical metal nanoparticles embedded in a homogeneous dielectric host medium under the action of an external electric field. The optical response was analyzed in terms of the dielectric response of the particles and the host medium, the wavelength and the polarization state of the incident electric field, as well as the particles size and the separation between them.

To calculate the optical response we used the spectral representation formalism, which allows us to perform a systematic study of the optical properties of the system of interest and determine the importance of the multipole contributions in the response of the system as a function of physical parameters. The main advantage of this formalism over other methods is that it allows us to separate the geometrical contributions from those of the dielectric properties, facilitating the physical interpretation of the results. The spectral representation establishes the optical response of a system in terms of the electromagnetic excitations of the normal modes of the system. The numerical calculations were carried out initially within the dipole approximation and subsequently we included the corrections to the local field produced by the higher multipolar excitations. The physical origin of the inaccuracies of the dipole electrostatic solution is related to the highly inhomogeneous local electric field distributions that occur as the particles approach each other.

Considering the multipole interactions, a convergence criterion on the required multipole approximation has been established as a function of the interparticle separation and the diameter of the particles. For the convergence of the optical properties it was determined that the need to consider a higher-order multipole approximation depends mainly on how far apart the particles are to each other and in which direction the external field polarizes. The calculations showed that the largest electric near-field enhancement values for a pair of spherical particles with 40 nm in diameter, separated by 0.5 nm and under a parallel polarization of the external field are of the order of 10^3 . We found that both the frequency of the normal modes as well as the electric near-field enhancement are extremely sensitive to the wavelength of incident electric field and changes in the refractive index of the dielectric host medium. The results were compared with different theoretical calculations and experimental results and we found a good agreement.

This research aims to provide relevant information that will lead to the development of new devices that take advantage of the strong confinement of the electric field generated by the plasmonic coupling, such as devices of Raman spectroscopy or fluorescence, solar cells, optical tweezers, nanoantennas, among others, and at the same time setting up a general procedure for the analysis of other systems. Similarly, we wish to offer experimentalists fast and reliable predictions of the plasmonic behavior between interacting nanoparticles, which can be very useful for those who seek to improve synthesis and characterization techniques.

INTRODUCCIÓN

Two things are infinite: the universe and human stupidity; and I'm not sure about the universe.

Albert Einstein.

Premio Nobel de Física (1921).

En las últimas décadas, las nanopartículas (NPs) metálicas (entre 1 y 100 nm) han despertado gran interés en la investigación debido a sus peculiares propiedades ópticas, *v.g.*, la absorción de la energía electromagnética y el aumento del campo eléctrico cercano [1, 2]. Estas propiedades son debidas principalmente al fuerte acoplamiento entre la NP y la luz a través de la excitación de los plasmones de superficie (PSs), los cuales están relacionados a la excitación colectiva de los electrones en la banda de conducción de la NP, en respuesta a un campo electromagnético (CEM). Los PSs son desplazamientos de los electrones libres del metal que oscilan colectivamente y crean una densidad de carga superficial cerca de la interfaz entre cualesquiera dos materiales donde la parte real de la función dieléctrica cambia de signo a través de la interfaz (*v.g.*, una interfaz metal–dieléctrico). Esta densidad de carga genera ondas electromagnéticas evanescentes que viajan sobre la superficie sin alejarse de ella, pero su amplitud decae rápidamente con la distancia perpendicular a la misma, lo que revela su naturaleza localizada o no propagante. En el caso de NPs metálicas, dependiendo de su morfología, puede haber muchas formas de distribuir las cargas en la superficie, por lo que puede haber más de un modo de oscilación o densidad de carga cuyas frecuencias, anchos, amplitud de acoplamiento con el campo externo, dependen de diversos parámetros físicos del sistema [3, 4]. Cada una de estas oscilaciones colectivas es un modo resonante o normal, conocido como plasmón de superficie (PS) y la frecuencia a la cual es excitado es llamada la resonancia del plasmón de superficie (RPS). Estas frecuencias características o de resonancia dependen de una fuerza restauradora debido a la atracción coulombiana que se crea con el desplazamiento de la nube de electrones con respecto a los iones positivos, la cual actúa en contra de la fuerza ejercida por el campo eléctrico incidente que trata de separar las cargas. Por lo tanto, las distribuciones de carga que se generan en la superficie juegan un papel importante en determinar la fuerza restitutiva, y ésta a su vez determina las frecuencias de resonancia de los PSs.

En resonancia, los PSs dan lugar a un fuerte aumento de la sección transversal de extinción en el campo lejano [5] y a un fuerte aumento del campo eléctrico en la vecindad de la NP que puede ser mucho más grande que el campo de la luz incidente [1, 2]. Por consiguiente, los PSs abren la posibilidad de amplificar, concentrar y manipular la luz en la nanoescala, lo cual proporciona un método para mejorar o crear nuevos dispositivos optoelectrónicos, *v.g.*, nanoantenas y pinzas ópticas, entre otros [4]. En esta dirección, ambas propiedades

ópticas de los PSs pueden ser aprovechadas para transportar y almacenar energía [6, 7], para incrementar la eficiencia de absorción de luz de celdas solares [8-10], para controlar el crecimiento de NPs [11-13], para identificar moléculas a través de la espectroscopía Raman aumentada por superficie (Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS), del inglés) [14-17] o la espectroscopía Raman aumentada por puntas (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy (TERS), del inglés) [18, 19] o para aumentar la sensibilidad de la espectroscopía de fluorescencia [20-22].

Estas aplicaciones tecnológicas potenciales, surgen por la excitación de los PSs, los cuales poseen la propiedad de que su frecuencia puede sintonizarse modificando los parámetros físicos del sistema, *v.g.*, el tamaño, la morfología o las propiedades materiales de la partícula o del medio que la rodea, así como las propiedades del entorno, como la interacción con otros cuerpos polarizables, como otras partículas, un sustrato, una película, entre otros [4, 23, 24], los cuales son fundamentales para determinar las propiedades ópticas, electrónicas, térmicas, entre muchas otras. Así, para aprovechar al máximo el potencial de los PSs, resulta crucial el control de dichos parámetros, lo cual se puede lograr mediante el conocimiento preciso del efecto que causan en la respuesta óptica del sistema. De esta manera, las aplicaciones tecnológicas potenciales que puedan generarse dependerán de nuestra capacidad para fabricar y manipular nanomateriales con propiedades físicas bien definidas.

El objetivo general de este trabajo es encontrar la relación que existe entre las propiedades físicas de un sistema de partículas interactuantes y sus propiedades ópticas. El problema considerado aquí es el de un par de partículas esféricas interactuantes, *i.e.*, un dímero, inmersas en una matriz dieléctrica homogénea en respuesta a un campo eléctrico externo. El propósito es calcular la respuesta óptica de este sistema en términos de las propiedades dieléctricas de las partículas y de la matriz, la longitud de onda y el estado de polarización del campo incidente, así como del tamaño de las partículas y la separación entre ellas. En particular, el estudio se limita únicamente a examinar la absorción óptica y el aumento del campo eléctrico cercano en dímeros metálicos, los cuales son de considerable importancia en este contexto debido al enorme confinamiento del campo que puede presentarse en sus uniones cuando se acoplan sus PSs [2, 25-29]. Los dímeros pueden no ser la estructura óptima para generar grandes aumentos del campo eléctrico cercano, sin embargo, sirven como un modelo simple para conocer la influencia de los parámetros físicos que intervienen en el proceso. Es decir, aunque en la mayoría de los casos un dímero no modela adecuadamente una muestra que involucra muchas partículas pequeñas, su comportamiento puede aportar información útil para el análisis de sistemas más complejos [30].

Para lograr este objetivo, se desarrollaron programas computacionales basados en el formalismo de la representación espectral (RE), el cual será expuesto formalmente en la capítulo 2. En esta representación, la susceptibilidad o polarizabilidad eléctrica compleja efectiva del sistema se expresa de manera exacta como una suma de términos con polos simples [30, 31]. Cada uno de estos polos representa un modo normal o PS, y el peso de cada modo está relacionado

con qué tanto se acopla el **PS** con el campo externo. Es decir, la **RE** establece la respuesta óptica de un sistema en términos de las excitaciones electromagnéticas de los modos normales del sistema. La ventaja principal de la **RE** sobre otros métodos de solución, es que separa las contribuciones geométricas (forma y tamaño) de las propiedades dependientes de los materiales (función dieléctrica), permitiendo efectuar un estudio sistemático de la respuesta óptica y facilitando la interpretación de los resultados [32].

Una de las limitaciones de la **RE**, es que es válida sólo para partículas con tamaños mucho menores a la longitud de onda de la luz incidente, donde los efectos de retardo del **CEM** pueden ignorarse [30]. Otra de las limitaciones existentes es que para partículas muy próximas, los campos eléctricos no pueden describirse tan sólo por la teoría clásica, en concreto, para separaciones interpartícula o entre superficies menores a 0.5 nm, los efectos cuánticos, *v.g.*, tunelamiento de electrones, son significativos y modifican la respuesta óptica del sistema [33-37]. Asimismo, debido a la capacidad que tienen la plata (Ag) y el oro (Au) de soportar **PSs** que absorben, principalmente, en el espectro UV-Visible, junto con el hecho de que su proceso de síntesis es relativamente simple [38], estos metales nobles serán los únicos materiales que se utilizarán en el presente trabajo.

El trabajo está dividido en cuatro capítulos y un apéndice. El **capítulo 1** contiene una reseña de los fundamentos teóricos generales que sirven de base para el estudio de la absorción, esparcimiento y extinción de luz por sistemas de partículas con propiedades físicas bien definidas. Asimismo, se describen dos mecanismos de absorción relacionados con el tamaño de la partícula; el primer mecanismo tiene que ver con la absorción debida a las resonancias de los plasmones de superficie (**RPSs**) de los metales y el segundo mecanismo se debe a la relación entre el camino libre medio de los electrones de conducción y el tamaño finito de la partícula. En el **capítulo 2**, se describe el formalismo de la **RE**, el cual es utilizado para calcular las propiedades ópticas de interés, en concreto, la absorción electromagnética y el aumento del campo eléctrico cercano. El formalismo que se establece es general y válido para cualquier arreglo de partículas esféricas. Posteriormente, en el **capítulo 3**, se muestran y discuten los resultados correspondientes al análisis específico de la respuesta óptica de un dímero. Por último, en el **capítulo 4**, se presentan las conclusiones y algunas futuras líneas de investigación. Como complemento se anexa un apéndice, en el cual se expone el método de la función de Green; dicho método consiste en resolver sistemas lineales no homogéneos de la forma $\mathbb{A}\mathbf{x} = \mathbf{b}$, obteniendo \mathbf{x} en términos de los valores y vectores propios de una matriz real simétrica, la cual en la **RE** depende sólo de los parámetros geométricos del sistema.



1. MARCO TEÓRICO

Un cálculo perfecto, si fuera posible, reproduciría la naturaleza pero no la explicaría.

Philip Warren Anderson.
Premio Nobel de Física (1977).

En este capítulo se presentan las bases teóricas sobre las cuales se sustenta este trabajo. El problema general que se estudia es el de la interacción de la luz con un conjunto de **NPs** de un material y forma arbitraria y que se encuentran inmersas en un medio homogéneo. Se asumen las **NPs** suficientemente grandes, tal que se puede emplear la teoría electromagnética clásica, pero aún suficientemente pequeñas para observar la dependencia de sus propiedades ópticas sobre su forma y tamaño. Esto significa que las inhomogeneidades de las **NPs** son mucho más pequeñas comparadas con la longitud de onda del **CEM** incidente, así que cada punto de las **NPs** puede ser descrito en términos de una función dieléctrica macroscópica. Se plantean los conceptos que definen las secciones transversales de absorción, esparcimiento y extinción. Así mismo, se describen dos mecanismos de absorción relacionados con el tamaño de la **NP**: *i*) por las resonancias de los plasmones de superficie (**RPSs**) y *ii*) por el efecto de dispersión de los electrones por la superficie o el tamaño finito de la **NP**.

1.1 Interacción de la luz con la materia

La interacción de la luz con la materia, generalmente, se puede interpretar resolviendo las ecuaciones de Maxwell macroscópicas con las apropiadas condiciones a la frontera. Estas ecuaciones, para campos armónicos en el dominio de la frecuencia ω y en ausencia de cargas y corrientes libres, en unidades gaussianas, están dadas por [39]:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0, \quad (1.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = \frac{i\omega\mu}{c}\mathbf{H}, \quad \nabla \times \mathbf{H} = -\frac{i\omega\epsilon}{c}\mathbf{E}. \quad (1.2)$$

donde $i = \sqrt{-1}$ y c es la velocidad de la luz. Dichas ecuaciones deben satisfacerse por el campo eléctrico \mathbf{E} y el campo auxiliar \mathbf{H} de una onda electromagnética (**OEM**) en todos los puntos donde la permitividad eléctrica ϵ y la permeabilidad magnética μ sean continuas. En la figura 1.1, se describe la situación general del problema de esparcimiento, *i.e.*, la interacción de una partícula esparcidora con una **OEM**.

(ϵ_p, μ_p) y $(\epsilon_{\text{med}}, \mu_{\text{med}})$ definen las propiedades materiales de la partícula y del medio que la rodea, respectivamente, las cuales dependen en general de la frecuencia de la **OEM** incidente. $(\mathbf{E}_p, \mathbf{H}_p)$ denota el **CEM** dentro de la partícula y $(\mathbf{E}_{\text{med}}, \mathbf{H}_{\text{med}})$ el **CEM** del medio que rodea a la misma, el cual está dado por la superposición del campo incidente y el campo esparcido:

$$\mathbf{E}_{\text{med}} = \mathbf{E}_{\text{inc}} + \mathbf{E}_{\text{esp}}, \quad \mathbf{H}_{\text{med}} = \mathbf{H}_{\text{inc}} + \mathbf{H}_{\text{esp}},$$

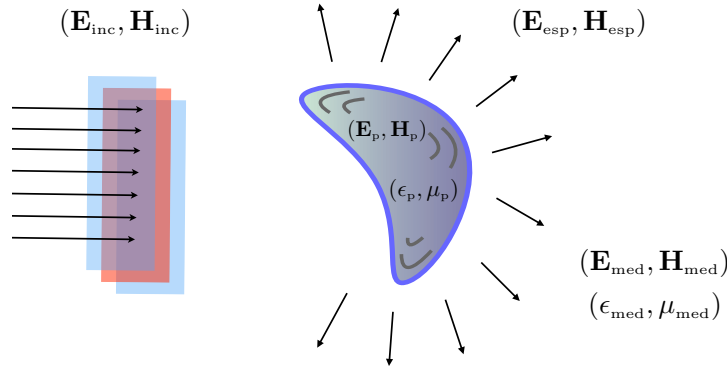


Figura 1.1: El CEM incidente $(\mathbf{E}_{\text{inc}}, \mathbf{H}_{\text{inc}})$ da origen a un campo en el interior de la partícula $(\mathbf{E}_p, \mathbf{H}_p)$ y a un campo esparcido fuera de ella $(\mathbf{E}_{\text{esp}}, \mathbf{H}_{\text{esp}})$. $(\mathbf{E}_{\text{med}}, \mathbf{H}_{\text{med}})$ es el campo total en el medio que rodea a la partícula.

con

$$\mathbf{E}_{\text{inc}} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}, \quad \mathbf{H}_{\text{inc}} = \mathbf{H}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)},$$

donde \mathbf{k} es el vector de propagación de la OEM, ω su frecuencia, t el tiempo y \mathbf{r} el vector de posición de un punto en el espacio. Los campos $(\mathbf{E}_p, \mathbf{H}_p)$ y $(\mathbf{E}_{\text{med}}, \mathbf{H}_{\text{med}})$ deben satisfacer las ecs. (1.1)–(1.2) con sus propiedades materiales (ϵ_p, μ_p) , $(\epsilon_{\text{med}}, \mu_{\text{med}})$, respectivas, en todos los puntos en donde éstas sean continuas. Sin embargo, al atravesar la frontera entre la partícula y el medio en el que está inmersa, hay un cambio repentino en las propiedades materiales que, desde un punto de vista macroscópico, define una discontinuidad en la frontera; así, se requiere que dichos campos cumplan con las siguientes condiciones a la frontera [40]:

$$\hat{n} \times [\mathbf{E}_{\text{med}} - \mathbf{E}_p] = 0, \quad \hat{n} \times [\mathbf{H}_{\text{med}} - \mathbf{H}_p] = 0, \quad (1.3)$$

donde \hat{n} define un vector normal dirigido hacia el exterior de la superficie de la partícula. Estas condiciones de frontera aseguran que las componentes tangenciales de los campos eléctricos y campos auxiliares \mathbf{H} en la frontera sean continuas a través de ésta; asimismo, establecen una condición suficiente para asegurar la conservación de la energía a través de la frontera [39, 40].

Por su parte, cuando una partícula metálica es excitada por un CEM, sus electrones oscilan con la misma frecuencia que el CEM del haz incidente. Las cargas excitadas pueden transformar parte de la energía contenida en el haz en otras formas de energía, *v.g.*, calor, a través de un proceso de absorción. Sin embargo, las cargas también pueden ser aceleradas y, por tanto, radiar energía en cualquier dirección, en un llamado proceso de esparcimiento. La suma de ambos procesos es llamada la extinción de la luz [40, 41]. Para medir cuantitativamente la cantidad de luz absorbida o esparcida por parte de un sistema se emplea el concepto de *sección transversal*. Para describir este concepto, se considera una OEM que incide sobre un conjunto de partículas de forma y tamaño arbitrario y que un detector a cierta distancia de las partículas capta las ondas esparcidas por éstas, tal como se muestra en la figura 1.2.

Sea U la cantidad de energía electromagnética por unidad de tiempo recibida por el detector en presencia de las partículas. Al retirar las partículas, la potencia recibida por el detector es U_0 , con $U_0 > U$; así, debido a la presencia de las partículas, se dice que el haz incidente ha

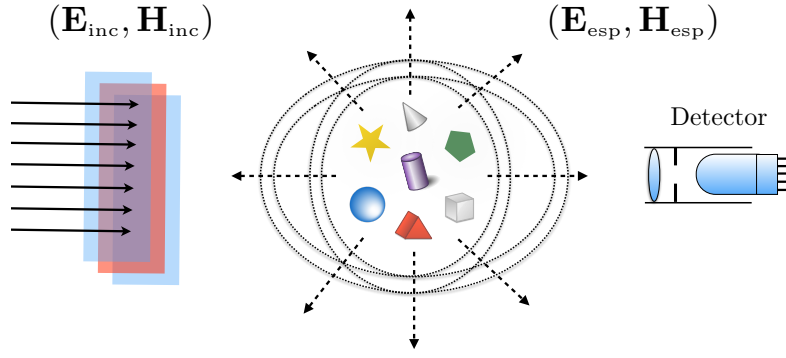


Figura 1.2: Extinción de luz por una colección de partículas en un medio homogéneo.

sufrido extinción.¹ Más aún, si el medio que rodea a las partículas es no absorbente, entonces la cantidad $U_0 - U$ se puede asociar a la energía absorbida y esparcida por dichas partículas. En general, dicha extinción depende de la composición química de las partículas, su forma, tamaño, orientación, del medio que las rodea, el número de partículas, la longitud de onda y el estado de polarización del haz incidente [40, 41].

Si ahora sólo una partícula está inmersa en un medio no absorbente y el sistema se ilumina por una onda plana, la potencia de radiación incidente sobre la partícula está dada por:

$$P_{\text{inc}} = AI_{\text{inc}}, \quad (1.4)$$

con I_{inc} la intensidad que caracteriza el CEM de la radiación incidente y A el área de la sección transversal geométrica de la partícula que atraviesa la radiación, *v.g.*, para una partícula esférica de radio a , $A = \pi a^2$. Igualmente, las potencias de radiación esparcida y absorbida por dicha partícula son proporcionales a la intensidad de la radiación incidente I_{inc} [42]:

$$P_{\text{esp}} = C_{\text{esp}}I_{\text{inc}}, \quad P_{\text{abs}} = C_{\text{abs}}I_{\text{inc}}, \quad (1.5)$$

donde las constantes de proporcionalidad C_{esp} y C_{abs} son llamadas secciones transversales de esparcimiento y absorción, respectivamente, las cuales tienen unidades de área [40]. La luz extinguida capturada por el detector es la suma de la energía esparcida y absorbida por la partícula y el medio que la rodea, cuya potencia de radiación es $P_{\text{ext}} = C_{\text{ext}}I_{\text{inc}}$. De lo dicho anteriormente, $P_{\text{ext}} = P_{\text{abs}} + P_{\text{esp}}$, de manera que:

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{esp}}. \quad (1.6)$$

En la práctica, para caracterizar un proceso de esparcimiento, resulta útil usar cantidades que son fáciles de medir y que son encontradas con mayor frecuencia. Una de esas cantidades es el vector de Poynting, el cual determina la magnitud y dirección de la cantidad de energía electromagnética transferida en todos los puntos del espacio. Para CEMs complejos armónicos, el vector de Poynting está definido como [39]:

¹En los experimentos, generalmente el detector mide la extinción de la luz, la cual es determinada midiendo, sobre el sistema en cuestión, la razón entre la irradiancia transmitida respecto a la irradiancia incidente, las cuales son registradas en un espectrofotómetro.

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \operatorname{Re} \{ \mathbf{E} \} \times \operatorname{Re} \{ \mathbf{H} \}, \quad (1.7)$$

donde Re denota la parte real. Si la orientación de una superficie plana con área A es determinada por un vector unitario \hat{n} normal a ésta, la cantidad de energía electromagnética que se transfiere a través de esta superficie es $\mathbf{S} \cdot \hat{n}A$, siempre que \mathbf{S} sea constante sobre la superficie. Sin embargo, cuando \mathbf{S} es una función de la posición y la superficie tiene forma arbitraria, lo anterior puede generalizarse a $\int \mathbf{S} \cdot \hat{n} dA$. Si se considera que la superficie A es cerrada y ésta envuelve un volumen V , entonces la potencia correspondiente a la energía electromagnética que atraviesa A viene dada por [40]:

$$P_{\text{abs}} = - \int_A \mathbf{S} \cdot \hat{n} dA. \quad (1.8)$$

El signo menos es debido a que hay dos opciones de elegir la normal unitaria para una superficie cerrada: hacia adentro y hacia afuera. Se elige la normal hacia afuera, así, si \mathbf{S} y \hat{n} están dirigidos en dirección opuesta en un punto dado, entonces $\mathbf{S} \cdot \hat{n} < 0$, por lo que el signo menos en la ec. (1.8) asegura que la contribución a la potencia P_{abs} es positiva. En consecuencia, P_{abs} es positiva si hay una transferencia neta de energía electromagnética hacia dentro del volumen V . Una P_{abs} positiva implica que la energía electromagnética es absorbida en V , *i.e.*, la energía electromagnética es convertida en otras formas de energía, *v.g.*, energía térmica, dentro de V [40].

La ec. (1.7) expresa el vector de Poynting instantáneo, el cual es una función que varía rápidamente en el tiempo para frecuencias que son usualmente de interés. Muchos instrumentos, *v.g.*, los detectores, a longitudes de onda cortas, no son capaces de seguir las altas frecuencias de este tipo de radiación ($\sim 10^{14} - 10^{15}$ Hz) y dan un promedio temporal de la respuesta. Este promedio temporal del vector de Poynting está definido como [40]:

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} \mathbf{S}(t') dt',$$

donde $\langle \rangle$ denota el promedio temporal y τ es un intervalo de tiempo largo comparado con $1/\omega$. Para campos armónicos en el tiempo, dicho vector está dado por [39]:

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{c}{8\pi} \operatorname{Re} \{ \mathbf{E} \times \mathbf{H}^* \},$$

donde $*$ denota el complejo conjugado. Ahora bien, suponiendo que A es el área de una esfera imaginaria de radio r que envuelve a una partícula que es atravesada por una OEM plana, en este caso, $\hat{n} = \hat{e}_r$ y la potencia P_{abs} expresada en términos de $\langle \mathbf{S} \rangle$ está dada por [40]:

$$P_{\text{abs}} = - \int_A \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \hat{e}_r dA.$$

Si $P_{\text{abs}} > 0$ la energía es absorbida dentro de la esfera, pero ya que el medio es no absorbente, esto implica que P_{abs} es la razón en la cual la energía es absorbida por la partícula.

El promedio del vector de Poynting sobre un tiempo muy superior al de la onda es llamada irradiancia y está definida como $I = |\langle \mathbf{S} \rangle|$, la cual representa el flujo de energía asociado a la radiación electromagnética en la dirección perpendicular a su dirección de propagación y es medida en unidades de energía por unidad de área y tiempo. Así mismo, el vector de Poynting promediado en el tiempo, en cualquier punto que pertenezca al medio que rodea la partícula, se escribe como la suma de tres términos [40]:

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{c}{8\pi} \operatorname{Re}\{\mathbf{E}_{\text{med}} \times \mathbf{H}_{\text{med}}^*\} = \langle \mathbf{S}_{\text{inc}} \rangle + \langle \mathbf{S}_{\text{esp}} \rangle + \langle \mathbf{S}_{\text{ext}} \rangle,$$

donde $\langle \mathbf{S}_{\text{inc}} \rangle = \frac{c}{8\pi} \operatorname{Re}\{\mathbf{E}_{\text{inc}} \times \mathbf{H}_{\text{inc}}^*\}$ es el vector de Poynting asociado al campo incidente y es independiente de la posición si el medio es no absorbente; $\langle \mathbf{S}_{\text{esp}} \rangle = \frac{c}{8\pi} \operatorname{Re}\{\mathbf{E}_{\text{esp}} \times \mathbf{H}_{\text{esp}}^*\}$ es asociado al campo esparcido y $\langle \mathbf{S}_{\text{ext}} \rangle = \frac{c}{8\pi} \operatorname{Re}\{\mathbf{E}_{\text{inc}} \times \mathbf{H}_{\text{esp}}^* + \mathbf{E}_{\text{esp}} \times \mathbf{H}_{\text{inc}}^*\}$ es un término que surge como consecuencia de la interacción entre la onda incidente y la onda esparcida. Por lo tanto, las potencias de extinción, esparcimiento y absorción en términos del vector de Poynting promediado en el tiempo, pueden ser obtenidas a través de:

$$P_{\text{ext}} = - \int_A \langle \mathbf{S}_{\text{ext}} \rangle \cdot \hat{e}_r dA = - \frac{c}{8\pi} \operatorname{Re} \int_A (\mathbf{E}_{\text{inc}} \times \mathbf{H}_{\text{esp}}^* + \mathbf{E}_{\text{esp}} \times \mathbf{H}_{\text{inc}}^*) \cdot \hat{e}_r dA, \quad (1.9)$$

$$P_{\text{esp}} = + \int_A \langle \mathbf{S}_{\text{esp}} \rangle \cdot \hat{e}_r dA = + \frac{c}{8\pi} \operatorname{Re} \int_A (\mathbf{E}_{\text{esp}} \times \mathbf{H}_{\text{esp}}^*) \cdot \hat{e}_r dA, \quad (1.10)$$

$$P_{\text{abs}} = P_{\text{ext}} - P_{\text{esp}}, \quad (1.11)$$

donde en la ec. (1.10) el signo (+) se debe a que $\langle \mathbf{S}_{\text{esp}} \rangle$ y \hat{n} están en la misma dirección.

En resumen, para obtener las secciones transversales de un conjunto de partículas caracterizadas por una función dieléctrica e inmersas en una matriz dieléctrica homogénea, es necesario resolver las ecuaciones de Maxwell en un medio material con las condiciones a la frontera adecuadas [39, 40]. El conocimiento de los CEMs de la radiación incidente ($\mathbf{E}_{\text{inc}}, \mathbf{H}_{\text{inc}}$) y el campo esparcido ($\mathbf{E}_{\text{esp}}, \mathbf{H}_{\text{esp}}$) por las partículas, permite determinar el vector de Poynting y con ello las potencias de radiación extinguida, esparcida y absorbida a través de las ecs. (1.9), (1.10) y (1.11). Una vez calculadas éstas, se obtienen las secciones transversales correspondientes mediante las ecs. (1.5) y (1.6). Para una descripción detallada de los campos incidentes y esparcidos en casos concretos y su solución correspondiente, véase la referencia [40].

Por último, resulta conveniente en muchos casos definir eficiencias ópticas adimensionales, las cuales se definen de manera inmediata a partir de las ecs. (1.4) y (1.5) [1, 2, 40]. Una eficiencia, *v.g.*, la de absorción, es la razón entre la potencia de radiación absorbida y la potencia de radiación incidente, o equivalentemente, la razón entre la sección transversal de absorción y la sección transversal geométrica del objeto esparcidor, es decir:

$$Q_{\text{abs}} \equiv \frac{P_{\text{abs}}}{P_{\text{inc}}} = \frac{C_{\text{abs}}}{A}.$$

De manera análoga, se definen las eficiencias de esparcimiento y extinción:

$$Q_{\text{esp}} \equiv \frac{P_{\text{esp}}}{P_{\text{inc}}} = \frac{C_{\text{esp}}}{A}, \quad Q_{\text{ext}} \equiv \frac{P_{\text{ext}}}{P_{\text{inc}}} = \frac{C_{\text{ext}}}{A}.$$

1.2 Mecanismos de absorción

Como ya se mencionó, las NPs pueden absorber y esparcir energía, y dependiendo de la forma y tamaño de las mismas, un mecanismo puede dominar sobre el otro [3, 43]. En este trabajo se trata con NPs esféricas con tamaños menores o iguales a 40 nm de diámetro, por lo que el mecanismo o proceso de absorción resulta dominante y el proceso de esparcimiento puede ser despreciado, *i.e.*, $C_{\text{esp}} \approx 0$, tal que $C_{\text{ext}} \approx C_{\text{abs}}$ [3, 43]. De esta forma, para entender mejor los fenómenos que determinan las líneas espectrales, se discutirán a continuación dos mecanismos de absorción de luz relacionados con el tamaño de la NP. El primer mecanismo tiene que ver con la absorción debida a las resonancias de los plasmones de superficie en el metal. El segundo mecanismo se debe a la relación entre el camino libre medio de los electrones de conducción y la dispersión de los electrones por la superficie o el tamaño finito de la NP.

1.2.1 Absorción por plasmones de superficie

Considérese una NP metálica eléctricamente neutra hecha de un material lineal, homogéneo, isotrópico y no magnético caracterizada por una función dieléctrica dependiente de la frecuencia $\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega)$ con una susceptibilidad eléctrica compleja local macroscópica, $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$. La NP está inmersa en una matriz no magnética homogénea con constante dieléctrica ϵ_{med} . Al aplicar un campo eléctrico de frecuencia característica ω sobre el sistema, se ejerce una fuerza sobre las cargas, la cual provoca que la nube de electrones sufra un desplazamiento con respecto a los iones positivos; las cargas libres son desplazadas, lo cual produce un campo de polarización interno dado por [39]:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}; t) = \chi(\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}; t), \quad (1.12)$$

donde $\mathbf{E}(\mathbf{r}; t)$ es el campo eléctrico en el punto de observación \mathbf{r} . La NP en consideración tiene forma arbitraria, pero su tamaño se asume mucho más pequeño que la longitud de onda de la luz incidente, tal que los efectos de retardo del CEM incidente pueden ser despreciados. De esta manera, el campo eléctrico asociado a la luz incidente es considerado como un campo espacialmente uniforme que oscila temporalmente a una frecuencia ω (aproximación cuasiestática [40]). En la aproximación macroscópica, la absorción óptica de la NP está asociada con los modos normales de polarización, los cuales están caracterizados por un campo de polarización $\mathbf{P}(\mathbf{r}; t)$, que es una función continua de la posición y que varía lentamente en la escala de distancias interatómicas [31]. Cuando los efectos de retardo del CEM incidente son ignorados, los modos normales son clasificados en tres tipos [31]: a) modos transversales, con $\nabla \cdot \mathbf{P} = 0$ en todas partes y a una frecuencia característica ω_T , la frecuencia del fonón óptico transversal b) modos longitudinales, con $\nabla \times \mathbf{P} = 0$ en todas partes y a una frecuencia característica ω_L , la frecuencia del fonón óptico longitudinal y finalmente, c) modos de superficie, con $\nabla \cdot \mathbf{P} = \nabla \times \mathbf{P} = 0$ dentro de la NP, pero con $\nabla \cdot \mathbf{P} \neq 0$ en su superficie; estos

modos de superficie son ondas electromagnéticas evanescentes, los cuales no están localizados necesariamente cerca de la superficie de la NP, sino que el término de superficie se debe a que están acompañados por una carga de polarización $\sigma_P = \mathbf{P} \cdot \hat{n}$ sobre la superficie. Los modos longitudinales tienen carga de polarización dentro de la NP mientras que los modos transversales no tienen carga de polarización en ninguna parte. Fuchs [31], mostró que la absorción óptica de partículas pequeñas está asociada con la distribución de carga de polarización de superficie (dipolar, cuadrupolar, octupolar, etc.).² Los modos de superficie son comúnmente llamados plasmones de superficie (PSs), y la frecuencia a la cual es excitado es nombrada la resonancia del plasmón de superficie (RPS).

Por lo tanto, es posible determinar indirectamente la frecuencia de los modos de superficie encontrando la sección transversal de extinción y calculando el campo de polarización para cada modo, donde $\chi(\omega)$ exhibe un comportamiento resonante. Usualmente, la frecuencia e intensidad de estos modos se obtiene de la sección transversal de extinción, la cual es proporcional a la parte imaginaria de la susceptibilidad [39, 40] (ver ec. (2.8)). Los picos que resultan en los espectros de extinción son asociados al comportamiento resonante en las frecuencias de estos modos de superficie que tienen una carga de polarización [42, 43]. Sin embargo, este procedimiento indirecto no asegura que cada pico represente un modo resonante, así que una interpretación clara y general de las RPSs es solamente posible para unos cuantos casos particulares en los que las ecuaciones de Maxwell pueden resolverse de manera exacta. Entre estas soluciones se conocen la solución de Mie para el caso de esferas [40, 41, 44-47], el caso de cilindros infinitos por Lind y Greenberg [48-50] y el caso de esferoides por Asano y Yamamoto [40, 51-53]. Por este motivo, resulta común recurrir a métodos numéricos para encontrar de manera aproximada las propiedades ópticas de sistemas conformados por partículas con formas más complejas, tal como las partículas poligonales, *v.g.*, icosaedros, cuboctaedros, decaedros, en forma de estrella, entre otras [42]. Entre estos métodos resaltan la aproximación de dipolos discretos (Discrete Dipole Approximation (DDA), del inglés) [54], el método de la matriz T (Transmission Matrix (T-Matrix), del inglés) [55], el método de diferencias finitas en el dominio del tiempo (Finite-Difference Time-Domain (FDTD), del inglés) [56], el método de elementos finitos (Finite-Element Method (FEM), del inglés) [57], entre otros [41, 58]. Sin embargo, a pesar de los múltiples métodos de solución existentes, la correspondencia uno a uno entre las RPSs y los parámetros como la forma, tamaño, el entorno físico o dieléctrico de un sistema universal es aún un gran desafío.

1.2.2 Absorción por efecto de tamaño finito

Una de las propiedades importantes en el estudio de las ecuaciones de Maxwell es la función dieléctrica, ya que ésta proporciona información acerca del comportamiento de las OEMs en la materia, lo cual es útil para entender la propagación de éstas en el espacio y en el tiempo.

²Cuando las partículas son suficientemente grandes, tal que los efectos de retardo son importantes, los modos transversales también están asociados con la absorción óptica [31].

En general, la función dieléctrica de un material en bulto depende del vector de onda \mathbf{k} y de la frecuencia ω de la OEM incidente [40]. Sin embargo, para NPs pequeñas (con radios mayores a 1 nm [23]), el tamaño también influye, por lo que este efecto, conocido como dispersión por la superficie o de *tamaño finito*, debe ser incluido en la función dieléctrica para asemejar las propiedades materiales de las partículas con tamaños nanométricos [59]. En NPs metálicas, la respuesta de los electrones en interacción con una OEM es determinada por su función dieléctrica. En el límite de longitud de onda larga ($\mathbf{k} \rightarrow 0$), la función dieléctrica, $\epsilon(\omega; a)$, está dada por la contribución de las transiciones interbanda, $\epsilon_{\text{inter}}(\omega)$, y la contribución de las transiciones intrabanda o de electrones libres, $\epsilon_{\text{intra}}(\omega, a)$, donde ésta última debe contener los parámetros de forma y tamaño para incluir el efecto de dispersión por la superficie [3, 60].³ Asumiendo que las contribuciones son aditivas, la función dieléctrica está dada por [3, 42]:

$$\epsilon(\omega; a) = \epsilon_{\text{inter}}(\omega) + \epsilon_{\text{intra}}(\omega, a). \quad (1.13)$$

Las contribuciones interbanda son debidas a las transiciones electrónicas de bandas ocupadas a bandas vacías separadas por una brecha de energía. Los electrones interbanda están *ligados* por una fuerza restauradora dada por la diferencia de energía entre los estados electrónicos base y excitados, usualmente en la región ultravioleta (UV) para metales [40]. Las contribuciones intrabanda vienen de las transiciones electrónicas en el nivel de Fermi en bandas semi-llenas o, de otra manera, cuando una banda llena se traslapa en energía con una banda vacía [42]. Estas transiciones también proporcionan un mecanismo de absorción pero a bajas energías, en metales, desde el infrarrojo hasta el rango de la luz visible. En metales, los electrones en el nivel de Fermi pueden ser excitados por fotones de bajas energías, tal que se dice que los electrones son *libres*. Para estudiar los electrones libres o de conducción de un metal, Drude propuso como modelo un gas de electrones libres que no colisionan entre sí y que se mueven contra un fondo fijo de iones inmóviles de carga positiva [40]. Según el modelo de Drude, la función dieléctrica de los electrones libres está dada por [28, 40]:

$$\epsilon_{\text{Drude}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)}, \quad (1.14)$$

donde $\omega_p^2 = 4\pi\eta e^2/m_e$ es la frecuencia de plasma⁴, la cual corresponde a la frecuencia natural de las oscilaciones de carga de los electrones libres, *i.e.*, el desplazamiento periódico del gas de electrones libres como un todo [40] y $\gamma_0 = 1/\tau$ es la constante de amortiguamiento debido a la dispersión de los electrones y está determinada por el camino libre medio que recorren los electrones en el material en bulto antes de sufrir colisión con los iones positivos, y por la velocidad de Fermi de la nube de electrones, *i.e.*, $\gamma_0 = v_F/l$ [23]. A temperaturas bajas, el tiempo entre colisiones τ es determinado por impurezas e imperfecciones con la red, mientras que a temperatura ambiente los electrones libres son dispersados por los iones del sistema [62].

³Estudios previos muestran que la contribución de las transiciones interbanda puede considerarse independiente del tamaño de la partícula [23, 61].

⁴ η representa la densidad de electrones libres, e la carga del electrón y m_e su masa efectiva.

Para construir la función dieléctrica $\epsilon(\omega; a)$ que asemeje bien las propiedades materiales de la partícula en la escala nanométrica, se toma como punto de partida la función dieléctrica medida experimentalmente para metales en bulto, $\epsilon_{\text{exp}}^{\text{bulto}}(\omega)$, y posteriormente se incorporan los principales efectos en la escala apropiada. La función dieléctrica experimental tiene contribuciones debido a las transiciones electrónicas interbanda e intrabanda, las cuales son aditivas, por lo que [42]:

$$\epsilon_{\text{exp}}^{\text{bulto}}(\omega) = \epsilon_{\text{inter}}^{\text{bulto}}(\omega) + \epsilon_{\text{intra}}^{\text{bulto}}(\omega), \quad (1.15)$$

donde se considera que la contribución intrabanda o de electrones libres, $\epsilon_{\text{intra}}^{\text{bulto}}(\omega)$, puede ser aproximada por el modelo de Drude, ec. (1.14), es decir:

$$\epsilon_{\text{intra}}^{\text{bulto}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)}. \quad (1.16)$$

En el modelo de Drude, las transiciones interbanda no son consideradas, pero en el experimento los electrones ligados crean un fondo positivo que apantalla a los electrones libres, como consecuencia, el valor de ω_p se ve reducido. Así, los valores teóricos de ω_p no concuerdan con aquellos obtenidos experimentalmente. Por ejemplo, el modelo de Drude predice que para la plata (Ag), $\hbar\omega_p = 9.2$ eV [40], pero el valor medido experimentalmente es de 3.9 eV [63]. Por lo tanto, para reproducir adecuadamente los resultados experimentales en NPs metálicas, es necesario incluir las transiciones interbanda.

El modelo de Drude es un modelo clásico que describe apropiadamente la contribución de las transiciones intrabanda de los metales en bulto. Sin embargo, en NPs pequeñas el tamaño de la partícula puede ser menor que el camino libre medio de los electrones libres, por lo que los electrones de conducción son dispersados por la superficie de la partícula debido al tamaño de ésta en lugar de los iones positivos, dando lugar a un camino libre medio menor al que se tiene en el sistema macroscópico. Por lo tanto, no se puede usar $\epsilon_{\text{exp}}^{\text{bulto}}(\omega)$ directamente y se tienen que hacer algunas correcciones [42]. El primer paso para construir la función dieléctrica de la NP metálica, es obtener la función dieléctrica interbanda restando las contribuciones intrabanda de las en bulto, *i.e.*:

$$\epsilon_{\text{inter}}^{\text{bulk}}(\omega) = \epsilon_{\text{exp}}^{\text{bulk}}(\omega) - \epsilon_{\text{intra}}^{\text{bulk}}(\omega). \quad (1.17)$$

El siguiente paso es considerar que los electrones libres sufren un efecto de amortiguamiento adicional debido a la dispersión por la superficie o el tamaño finito de la partícula. Para incluir la dispersión de los electrones por la superficie es necesario modificar la contribución de los electrones libres o intrabanda cambiando el término de amortiguamiento. Para partículas esféricas, Kreibig [23] sugirió sumar a la constante de amortiguamiento en bulto, γ_0 , un término de amortiguamiento adicional $\gamma(a)$ en el modelo de Drude debido a la dispersión por la superficie de la partícula, el cual está dado por $\gamma(a) = Bv_F/a$, donde a es el radio de la partícula, v_F es la velocidad de Fermi de la nube de electrones y B es un factor empírico, del orden de 1, el cual incorpora los detalles del proceso de dispersión [60, 64]. Por lo tanto,

la expresión para la función dieléctrica debida a los electrones libres incluyendo el efecto de tamaño finito está dado por:

$$\epsilon_{\text{intra}}(\omega, a) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0 + i\gamma(a))}. \quad (1.18)$$

Finalmente, empleando las ecs. (1.16), (1.17) y (1.18), se obtiene la función dieléctrica de una NP dependiente del tamaño, ec. (1.13), la cual incluye la contribución de las transiciones intrabanda o de los electrones libres, la dispersión de los electrones por la superficie y la contribución de las transiciones interbanda o de los electrones ligados:

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega; a) &= \epsilon_{\text{exp}}^{\text{bulk}}(\omega) - \epsilon_{\text{intra}}^{\text{bulk}}(\omega) + \epsilon_{\text{intra}}(\omega, a), \\ &= \epsilon_{\text{exp}}^{\text{bulk}}(\omega) + \omega_p^2 \left[\frac{1}{\omega^2 + \gamma_0^2} - \frac{1}{\omega^2 + (\gamma_0 + \gamma(a))^2} \right] + i \frac{\omega_p^2}{\omega} \left[\frac{\gamma_0 + \gamma(a)}{\omega^2 + (\gamma_0 + \gamma(a))^2} - \frac{\gamma_0}{\omega^2 + \gamma_0^2} \right]. \end{aligned} \quad (1.19)$$

En la tabla 1.1, se muestran los valores utilizados en este trabajo para la plata (Ag) y el oro (Au). El valor de B fue elegido igual a la unidad por tratar el caso de esferas [64].

Metal	$\hbar\omega_p$ (eV)	$(\omega_p/\gamma_0)^{-1}$	v_F (10^6 m/s)
Ag	9.20	0.00188	1.39
Au	8.55	0.01260	1.40

Tabla 1.1: Parámetros de Drude para metales en bulto [40, 42]. El valor de la velocidad de la luz se consideró como $c = 299,792,458$ m/s y $\hbar = 6.5821192815 \times 10^{-16}$ eVs.

En la figura 1.3, se muestran la parte real e imaginaria de las contribuciones interbanda e intrabanda, así como los valores experimentales de la función dieléctrica de la plata (Ag) y el oro (Au). Los valores experimentales fueron tomados del artículo de Johnson y Christy [63], quienes, a partir de mediciones de transmisión y reflexión de la luz sobre películas delgadas evaporadas al vacío a temperatura ambiente, obtuvieron los valores de $[n(\omega), \kappa(\omega)]$ de la Ag y el Au, los cuales están relacionados con la parte real, $\epsilon_1(\omega)$, y la parte imaginaria, $\epsilon_2(\omega)$, de la función dieléctrica compleja, $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, mediante las siguientes relaciones [65]:

$$\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - \kappa^2(\omega), \quad \epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega), \quad (1.20)$$

con n el índice de refracción y κ el coeficiente de extinción. La contribución debida a las transiciones intrabanda o de los electrones libres, se calcula usando el modelo de Drude, a través de la ec. (1.16) y considerando los valores de la tabla 1.1. La contribución debido a las transiciones interbanda o de los electrones ligados se obtiene sustrayendo la contribución intrabanda de los valores medidos experimentalmente, ec. (1.17).

Para la Ag, se observa que la principal contribución de las transiciones interbanda a la parte imaginaria, ϵ_2 , de la función dieléctrica, ocurre para longitudes de onda menores a 325 nm, mientras que para longitudes de onda mayores la contribución es casi nula. En cuanto a la parte real, ϵ_1 , de la función dieléctrica, las contribuciones de las transiciones interbanda son

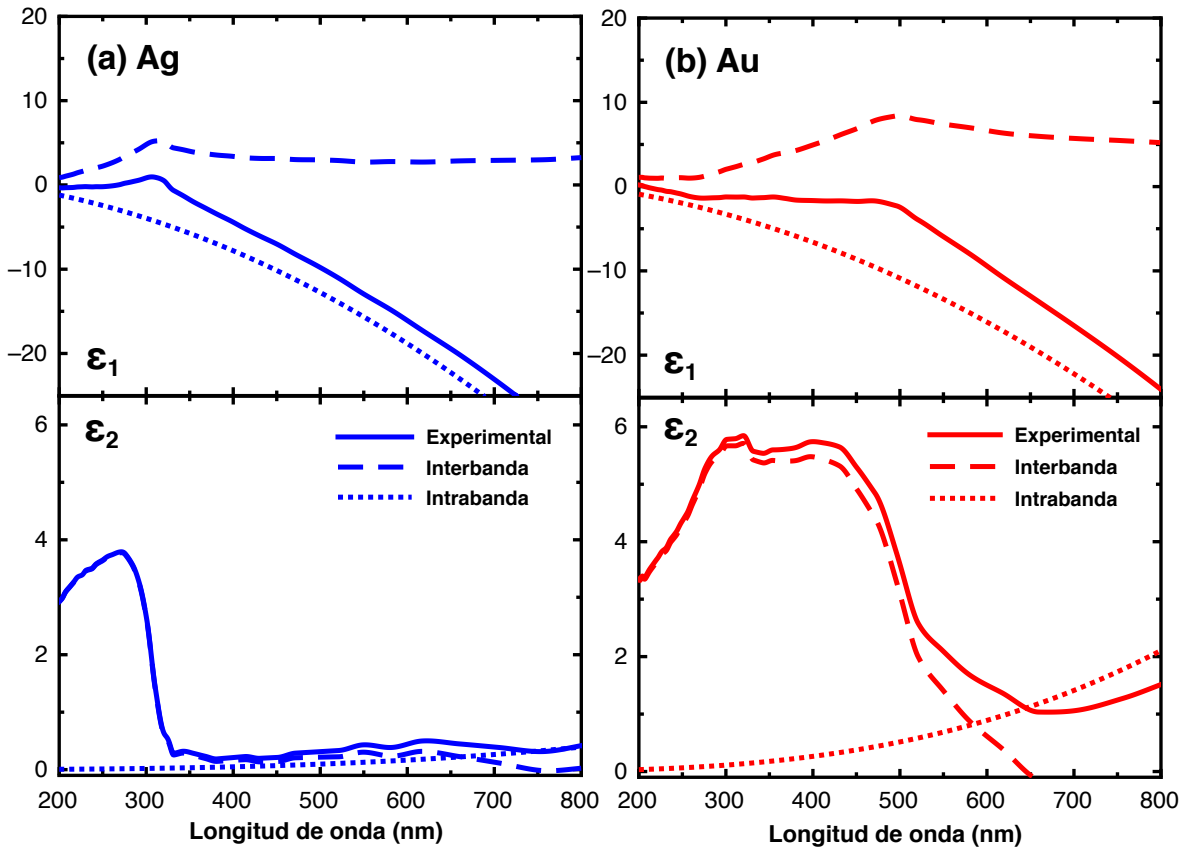


Figura 1.3: (a) Parte real, ϵ_1 , e imaginaria, ϵ_2 , de la función dieléctrica de la Ag y (b) el Au. Se muestran las contribuciones intrabanda e interbanda, así como los valores experimentales [63]. Resultados reproducidos de la referencia [66].

siempre diferentes de cero y se aprecia un máximo alrededor de 315 nm, mientras que para longitudes de onda mayores, se observa un comportamiento prácticamente constante y uniforme. Para el Au, se observa que el modelo de Drude no reproduce ni cercanamente su función dieléctrica. La contribución de las transiciones interbanda, predominan en la parte imaginaria, ϵ_2 , de la función dieléctrica para longitudes de onda menores a 550 nm, mientras que para longitudes de onda mayores dicha contribución decrece rápidamente. Con respecto a la parte real, ϵ_1 , de la función dieléctrica, las contribuciones de las transiciones interbanda son siempre diferentes de cero y se aprecia un máximo alrededor de 495 nm, mientras que para longitudes de onda mayores, su comportamiento es suave pero no constante. Las observaciones anteriores fueron reportadas anteriormente por González, Reyes y Noguez [66] quienes atribuyen que la contribución a ϵ_1 de las transiciones interbanda sólo actúan como un fondo positivo que varía lentamente y apantalla a los electrones libres, cambiando de algún modo su entorno, y así la posición de las RPSs. Asimismo, mencionan que la parte imaginaria de ϵ_{inter} contribuye al proceso de absorción, a veces éstas se traslapan con las RPSs de NPs de Au, lo cual conduce a una menor intensidad de las RPSs; sin embargo, no hacen diferencia para la Ag, ya que las RPSs se localizan usualmente a longitudes de onda mayores a 325 nm. Se debe tener presente que los electrones ligados no participan en el movimiento colectivo de la nube de electrones; así, las transiciones interbanda absorben energía pero no contribuyen a las RPSs [3].

Finalmente, en la figura 1.4, se muestran la parte real e imaginaria de la función dieléctrica de la Ag y el Au, incluyendo el efecto de tamaño finito. Se grafica la función dieléctrica $\epsilon(\omega; a)$ dada por la ec. (1.19) para diferentes radios a , utilizando los parámetros de la tabla 1.1 y los valores experimentales de Johnson y Christy para modelar $\epsilon_{\text{exp}}^{\text{bulk}}(\omega)$ [63].

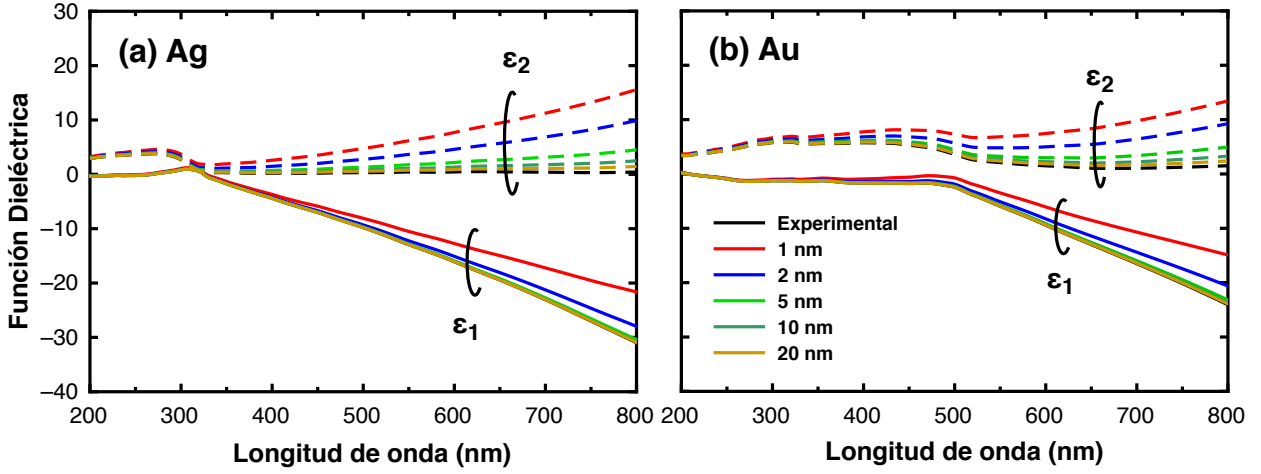


Figura 1.4: (a) Función dieléctrica de la Ag y (b) el Au incluyendo el efecto de tamaño finito para diferentes radios a . Se muestra el valor experimental con fines de comparación.

Se observa que mientras más pequeña es la NP, mayor es la diferencia respecto al valor experimental o de bulo, lo cual indica que incluir el efecto de la dispersión de los electrones por la superficie es de suma importancia si se están considerando NPs pequeñas. Asimismo, cabe mencionar que la curva del valor experimental de ϵ_1 (línea negra) está por debajo de la curva correspondiente para esferas de 20 nm de radio (línea dorada), pero ya que ambos valores son muy próximos entre sí parece que las curvas se traslapan, pero este no es el caso, existe una mínima diferencia entre ambas curvas. Analizando la eficiencia de absorción de NPs esféricas de radios diferentes, Noguez [43] encontró que el efecto de dispersión por la superficie o de tamaño finito son despreciables para NPs con tamaños mayores a 50 nm de radio, tal que la función dieléctrica del metal en bulo reproduce apropiadamente sus propiedades ópticas. Por su parte, Bohren y Huffman [40], así como Noguez [3, 43] han establecido, de manera independiente, que el efecto de dispersión por la superficie no modifica la posición de los modos de superficie, *i.e.*, las RPSs, pero si efectan el acoplamiento de dichos modos con el campo eléctrico externo, haciendo los picos de resonancia más anchos y menos intensos.

Por último, cerca de la frecuencia de plasma de los metales $\omega^2 \gg [\gamma_0 + \gamma(a)]^2$ y, de manera aproximada, la función dieléctrica en la región del infrarrojo cercano, donde la influencia de las transiciones interbanda pueden ser ignoradas, se comporta como [40]:

$$\epsilon_1(\omega) = \text{Re} \{ \epsilon(\omega; a) \} \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \epsilon_2(\omega) = \text{Im} \{ \epsilon(\omega; a) \} \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \left(\gamma_0 + B \frac{v_F}{a} \right),$$

de donde se puede ver que el efecto de tamaño finito sobre la parte real de la función dieléctrica no es importante, pero para la parte imaginaria sí lo es y en consecuencia, para la absorción de la energía electromagnética.



2. METODOLOGÍA

*Y pensar que pudimos enlazar nuestras manos y
apurar en un beso la comunión de fértiles veranos.*

Ramón Modesto López Velarde Berumen.

Poeta Zacatecano.

Una vez determinada la función dieléctrica de las NPs, se debe elegir un método para estudiar las RPSs del sistema físico de interés. Como se mencionó en el capítulo anterior, existen múltiples métodos de solución tanto teóricos como numéricos que permiten calcular y analizar, de manera exacta o aproximada, la respuesta óptica de un sistema particular, *v.g.*, la solución de Mie, DDA, FDTD, FEM, T-Matrix, entre otros [41]. Cada método tiene sus ventajas y desventajas sobre los demás [58], los cuales han permitido explorar y explotar el potencial de una infinidad de sistemas con propiedades físicas bien definidas, *v.g.*, la morfología, el tamaño, las propiedades materiales, entre otros. En este trabajo, se eligió la representación espectral (RE) y el capítulo actual se dedica a describir de manera concisa el formalismo correspondiente. La ventaja principal de la RE respecto a otros métodos, es que separa las contribuciones geométricas, como la forma y tamaño, de las propiedades dependientes del material, como la función dieléctrica, facilitando la interpretación física de los resultados. Esta separación permite realizar un estudio sistemático de las propiedades ópticas de las NPs: una vez elegida la forma, las frecuencias de los PSs de partículas con tamaños y propiedades dieléctricas diferentes, así como la interacción con otros cuerpos polarizables, pueden ser calculadas con un esfuerzo mínimo. Lo anterior justifica la elección del formalismo de la RE, ya que dicha separación no se puede realizar con ningún otro método de solución en la actualidad. Se presenta la teoría para examinar la absorción óptica y el aumento del campo eléctrico cercano de un sistema general de partículas esféricas interactuantes, tal como el que se muestra en la figura 2.1. Finalmente, se establece un procedimiento general que permite examinar sistemas de partículas con otras morfologías.

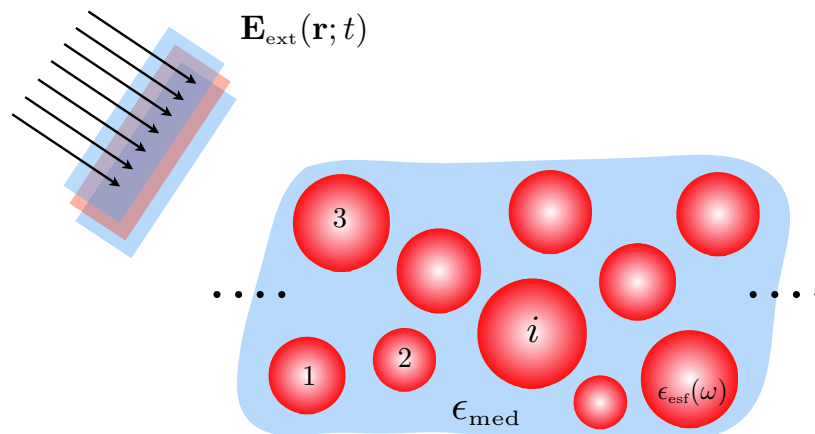


Figura 2.1: Sistema de partículas esféricas interactuantes en un medio dieléctrico no magnético homogéneo en respuesta a un campo eléctrico externo.

2.1 Planteamiento del problema

El problema considerado aquí es el de un sistema de partículas esféricas hechas de un material lineal, homogéneo, isótropo y no magnético caracterizadas por una función dieléctrica compleja local dependiente de la frecuencia, $\epsilon_{\text{esf}}(\omega)$, con sus posiciones distribuidas al azar e inmersas en una matriz no magnética homogénea con constante dieléctrica real ϵ_{med} y bajo la acción de un campo eléctrico externo, tal como se muestra en la figura 2.1. El propósito es establecer una metodología que permita calcular y analizar las propiedades ópticas de interés de este tipo de sistemas en términos de sus propiedades físicas.

2.2 Formalismo de la representación espectral

En 1974, R. Fuchs estudiando las propiedades ópticas de partículas de forma arbitraria, en específico, cubos de cristal iónicos, introdujo una nueva teoría conocida como la **representación espectral (RE)** [31]. En el trabajo de Fuchs quedó demostrado que la susceptibilidad eléctrica compleja de la partícula puede ser escrita como una suma sobre los modos normales del sistema. Años más tarde, D. Bergman [67] y G. Milton [68] demostraron que la función dieléctrica efectiva de cualquier composito de dos fases en tres dimensiones puede ser siempre escrita en términos de una RE.¹ Luego de cierto tiempo, F. Claro y R. Rojas extendieron el método de Fuchs para estudiar sistemas de partículas polarizables en interacción [30, 70, 71].

En esta representación, la susceptibilidad o polarizabilidad eléctrica compleja efectiva del sistema se expresa de manera exacta como una suma de términos con polos simples. Cada uno de estos polos representa un modo normal o **PS**, y el peso de cada modo está relacionado con qué tanto se acopla el **PS** con el campo externo incidente [30, 31]. Esta susceptibilidad eléctrica compleja efectiva para una partícula de forma arbitraria, ignorando los efectos de retardo y en el sistema de coordenadas de sus ejes principales, está dado por [31]:

$$\langle \chi(\omega) \rangle = -\frac{1}{4\pi} \sum_s \frac{C(s)}{u(\omega) - n_s}, \quad (2.1)$$

donde n_s es el factor de depolarización asociado con el s -ésimo modo resonante, $C(s)$ es llamada la función espectral y representa el peso de acoplamiento de cada modo con el campo externo y $u(\omega)$ es la variable espectral (ver ec. (2.3)). Se ha demostrado que los factores de depolarización, n_s , y las funciones espectrales, $C(s)$, son funciones que dependen sólo de los parámetros geométricos del sistema, mientras que la variable espectral, $u(\omega)$, es una función de las propiedades dieléctricas únicamente [30, 31]. De esta forma, el número de modos ópticamente activos (*i.e.*, las **RPSs**), sus factores de depolarización, n_s , así como sus pesos de acoplamiento, $C(s)$, son independientes de las propiedades dieléctricas de la partícula y del medio en el que se encuentra. Fuchs demostró que los factores de depolarización y los pesos

¹Composito (composite, del inglés), es un sistema compuesto por una matriz homogénea e inclusiones de otros materiales totalmente sumergidas en la matriz, *v.g.*, partículas metálicas en un medio dieléctrico [69].

de acoplamiento son números reales positivos, los cuales satisfacen las siguientes condiciones [31, 72]:

$$0 < n_s < 1 \quad \text{y} \quad \sum_s C(s) = 1, \quad (2.2)$$

donde la última condición es una regla de suma que indica físicamente que la intensidad total de todos los modos del sistema se conserva [3, 32]. Es decir, la energía del campo externo incidente se conserva y está distribuida entre los diferentes modos resonantes.

2.2.1 Frecuencias de resonancia y sección transversal

Por su parte, la variable espectral está definida como [3, 32]:

$$u(\omega) = \frac{1}{1 - \epsilon_{\text{esf}}(\omega)/\epsilon_{\text{med}}}, \quad (2.3)$$

donde $\epsilon_{\text{esf}}(\omega)$ es la función dieléctrica local de la partícula y ϵ_{med} es la constante dieléctrica real del medio en el que se encuentra, el cual se asumirá no absorbente. Dado que $\epsilon_{\text{esf}}(\omega)$ es una función compleja, la variable espectral lo será también, *i.e.*, $u(\omega) = u_1(\omega) + iu_2(\omega)$. Los polos de la susceptibilidad, ec. (2.1), conducen a las frecuencias Ω_s de los modos resonantes o RPSs de la partícula, dadas por:

$$u(\Omega_s) = n_s. \quad (2.4)$$

Esto es, cuando las propiedades dieléctricas a una frecuencia dada iguala la condición de resonancia impuesta por la geometría. Cuando Ω_s es una frecuencia compleja, *i.e.*, $\Omega_s = \omega_s - i\Gamma$, la parte real ω_s representa la frecuencia del s -ésimo modo resonante, mientras que la parte imaginaria $-\Gamma$ representa la tasa de relajación [3, 32]. Haciendo uso de la función dieléctrica para la esfera, dada por:

$$\epsilon(\omega; a) = \epsilon_{\text{inter}}^{\text{bulk}}(\omega) + \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0 + i\gamma(a))} \right] \equiv \epsilon_{\text{esf}}(\omega)$$

e introduciéndola en (2.3), asimismo, considerando la condición (2.4), se puede analizar el comportamiento de las frecuencias de los modos resonantes de un sistema general usando la RE [32, 42]. La frecuencia del s -ésimo PS está dada por [32]:

$$\text{Re} \{ \Omega_s \} \equiv \omega_s = \sqrt{-\Gamma^2 + \omega_p^2 n_s A_s},$$

donde $A_s = \{ n_s [\epsilon_{\text{inter}}^{\text{bulk}}(\omega) + 1 - \epsilon_{\text{med}}] + \epsilon_{\text{med}} \}^{-1}$ e $\text{Im} \{ \Omega_s \} \equiv \Gamma = [\gamma_0 + \gamma(a)]/2$. Si el tiempo de relajación disminuye o equivalentemente el amortiguamiento aumenta, Γ aumenta y las frecuencias de los PSs se corren al rojo. Sin embargo, este corrimiento es despreciable para metales típicos, ya que $\Gamma \ll \omega_p$ [40]. Si se asume que no hay contribuciones de las transiciones interbanda ($\epsilon_{\text{inter}}^{\text{bulk}} = 0$) y la partícula está en vacío ($\epsilon_{\text{med}} = 1$), entonces $A_s = 1$ para la s -ésima RPS, por consiguiente, la s -ésima frecuencia de resonancia en vacío está dada por:

$$\omega_s^{\text{vac}} = \sqrt{-\Gamma^2 + \omega_p^2 n_s} \simeq \omega_p \sqrt{n_s}, \quad (2.5)$$

lo cual significa que cuanto mayor sea la frecuencia de plasma, mayor será el corrimiento al azul de las RPSs. Por otro lado, cuando la partícula está en un medio dieléctrico con $\epsilon_{\text{med}} > 1$:

$$0 < A_s = [n_s(1 - \epsilon_{\text{med}}) + \epsilon_{\text{med}}]^{-1} < 1, \quad (2.6)$$

ya que $0 < n_s < 1$ [31, 72]. Esto implica que las frecuencias de los PSs en un medio dieléctrico con $\epsilon_{\text{med}} > 1$ sufren siempre un corrimiento al rojo con respecto a aquellas en vacío [32, 42]:

$$\omega_s = \omega_s^{\text{vac}} \sqrt{A_s}. \quad (2.7)$$

Ya que A_s depende del modo resonante mismo, n_s , este corrimiento es diferente para cada RPS. Por ejemplo, mientras más pequeño sea n_s , mayor será el corrimiento al rojo. Finalmente, si las transiciones interbanda son consideradas ($\epsilon_{\text{inter}}^{\text{bulk}} > 0$), A_s es menor que antes, por lo que las RPSs se corren incluso más al rojo [32]. Por último, la sección transversal de extinción para una partícula aislada está definida a través del teorema óptico [40]:

$$C_{\text{ext}} = 4\pi k \text{Im} \{ \langle \chi(\omega) \rangle \}, \quad (2.8)$$

donde $k = 2\pi\sqrt{\epsilon_{\text{med}}}/\lambda$ es la magnitud del vector de onda. Sustituyendo (2.1) en (2.8) y realizando los cálculos pertinentes, se obtiene:

$$C_{\text{ext}} = k \sum_s \frac{C(s)u_2(\omega)}{[u_1(\omega) - n_s]^2 + u_2^2(\omega)}. \quad (2.9)$$

De la expresión anterior, es claro que el s -ésimo modo resonante se encuentra cuando la parte real de la variable espectral es igual al factor de depolarización correspondiente a dicho modo y la parte imaginaria tiende a cero, es decir, cuando:

$$u_1(\omega_s) = n_s \quad \text{y} \quad u_2(\omega_s) \ll 1. \quad (2.10)$$

Cuando ambas relaciones se cumplan, se habrán encontrado las RPSs del sistema, *i.e.*, la ecuación anterior establece una condición de resonancia. Por su parte, el que se satisfaga dicha condición dependerá del tipo de geometría, metal y/o dieléctrico que se considere en el sistema [32, 42]. Asimismo, en el caso que se cumpla la condición (2.10), la intensidad de la sección transversal de extinción será proporcional a [42]:

$$C_{\text{ext}} = k \frac{C(s)}{u_2(\omega_s)}. \quad (2.11)$$

Por lo tanto, mientras más pequeño sea $u_2(\omega_s)$ y más grande el peso de acoplamiento $C(s)$, mayor será la intensidad de las RPSs [32]. Las ecs. (2.10) y (2.11), muestran explícitamente cómo la geometría y las propiedades materiales ajustan la respuesta óptica del sistema por separado a través de los factores de depolarización y las funciones espectrales.

Para explotar este hecho, resulta posible realizar el estudio sistemático de las RPSs de una gran variedad de sistemas ya sea fijando la geometría de la partícula, *i.e.*, se consideran n_s y $C(s)$ como constantes, y se varía la variable espectral $u(\omega)$ o viceversa, se fijan las propiedades dieléctricas $u(\omega)$, y se varían los parámetros geométricos. Para variar $u(\omega)$ en la ec. (2.3), se eligen diferentes materiales para la NP y el medio que la rodea, simultáneamente o uno a la vez. El método es conceptualmente simple, lo cual permite una interpretación física directa de los resultados. Sin embargo, su principal limitación es que es válida para NPs con tamaños menores o iguales a 40 nm de diámetro, donde los procesos de esparcimiento y de radiación no contribuyen de manera significativa a la respuesta óptica del sistema, por lo que pueden ser ignorados y el sistema sólo absorbe energía [3].

Finalmente, una vez conocida la susceptibilidad eléctrica efectiva del sistema, ec. (2.1), resulta directo determinar la polarizabilidad eléctrica compleja efectiva $\langle\alpha(\omega)\rangle$ del mismo, la cual se obtiene con ayuda de algunas relaciones de la teoría electromagnética [39]. La polarizabilidad eléctrica $\alpha(\omega)$ está definida a través de la relación $\mathbf{p}(\mathbf{r}; t) = \alpha(\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}; t)$, donde $\mathbf{p}(\mathbf{r}; t)$ es el momento dipolar y $\mathbf{E}(\mathbf{r}; t)$ el campo eléctrico. Igualmente, la polarización de un sistema está definida como el momento dipolar por unidad de volumen. Además, dicha polarización está relacionada con la susceptibilidad eléctrica a través de la relación $\mathbf{P}(\mathbf{r}; t) = \chi(\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}; t)$. Con lo anterior, es posible calcular la polarizabilidad eléctrica compleja efectiva del sistema a través de la relación [3]:

$$\langle\alpha(\omega)\rangle = -\frac{v}{4\pi} \sum_s \frac{C(s)}{u(\omega) - n_s}, \quad (2.12)$$

siendo v el volumen de la NP.

2.3 Teoría de modos normales

Considérese un sistema de N partículas esféricas compuestas de un material lineal, homogéneo, isotrópico y no magnético de función dieléctrica compleja $\epsilon_{\text{esf}}(\omega)$ inmersas en una matriz no magnética homogénea de constante dieléctrica real ϵ_{med} , tal como el que se mostró en la figura 2.1. Se quiere analizar la respuesta de este sistema a un campo eléctrico externo $\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t)$ asociado a una OEM de longitud de onda mucho más grande que el tamaño de las NPs y la separación entre ellas (aproximación cuasiestática). Se asume que las NPs son lo suficientemente pequeñas, por lo que se pueden ignorar las excitaciones magnéticas. Las NPs están distribuidas aleatoriamente con la única restricción que no se traslapen entre sí.

Las propiedades ópticas del sistema de partículas se calculan obteniendo la respuesta del sistema al llamado campo local. En este caso, el campo local en el sitio de la i -ésima partícula es la suma del campo externo más el campo inducido por las otras partículas del sistema. Entre más cercanas se encuentren las partículas, más inhomogéneo se vuelve el campo eléctrico

local. La forma más fácil de calcular el campo local en estos sistemas es suponiendo que el campo externo induce un dipolo eléctrico sobre cada una de las partículas, obteniéndose la respuesta del sistema al campo externo por medio de la interacción entre cada dipolo (aproximación dipolar). Sin embargo, esta aproximación funciona sólo cuando las partículas son suficientemente pequeñas y se encuentran muy lejanas entre sí. No obstante, conforme las partículas se aproximan, el campo local sobre el sitio de la partícula i -ésima se modifica debido a las distribuciones de carga de orden mayor al dipolar inducidas por la interacción con las distribuciones de carga multipolares de las partículas cercanas; así, para obtener una mejor aproximación del campo local, hay que realizar un desarrollo en momentos multipolares (aproximación multipolar). Entre más se acerquen las partículas, mayor es el número de multipolos que se requieren para obtener la respuesta del sistema al campo externo. Sin embargo, cuando se consideran interacciones multipolares, el problema numérico se hace cada vez más complejo, por lo que resulta necesario restringir el número de interacciones multipolares.

El campo externo y la distribución de carga eléctrica de las demás partículas inducen sobre la partícula i -ésima una distribución de carga ρ_i con momento multipolar q_{lmi} dado por [30]:

$$q_{lmi} = -\frac{2l+1}{4\pi}\alpha_{lmi}(\omega)V_{lm}(i), \quad (2.13)$$

donde $V_{lm}(i)$ es la componente (l, m) en el desarrollo multipolar del potencial eléctrico local alrededor del centro de la partícula i -ésima y $\alpha_{lmi}(\omega)$ define su polarizabilidad eléctrica multipolar. Aquí, el lm -ésimo momento multipolar inducido en la i -ésima partícula está definido por [39]:

$$q_{lmi} = \int_{v_{\text{esf}}} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^l \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) [Y_l^m(\theta, \phi)]^* d^3r, \quad (2.14)$$

donde los Y_l^m 's son los armónicos esféricos de grado l y orden m [73]:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad (2.15)$$

con $P_l^m(\cos \theta)$ los polinomios asociados de Legendre [73].

Para una partícula aislada, el potencial eléctrico local es justo el potencial generado por el campo externo, pero si hay más partículas presentes, sus excitaciones modifican el campo en el sitio de la i -ésima partícula [30]. Así, el potencial completo está dado por la contribución del campo externo y la debida al campo inducido por cada una de las demás partículas. Si se ignoran los efectos de retardo, lo cual significa que la longitud de onda del campo aplicado es más grande que las dimensiones relevantes del sistema, la componente (l, m) del potencial eléctrico local sobre la partícula i -ésima puede ser escrito en la forma [30]:

$$V_{lm}(i) = V_{lm}^{\text{ext}}(i) + \sum_{j \neq i} V_{lm}^j(i). \quad (2.16)$$

Así mismo, a partir del desarrollo multipolar del campo generado por la j -ésima partícula:

$$V_{lm}^j(i) = \sum_{l'm'} (-1)^{l'} A_{lmi}^{l'm'j} q_{l'm'j}, \quad (2.17)$$

donde $A_{lmi}^{l'm'j}$ es la matriz que acopla la interacción entre las distribuciones multipolares de la i -ésima con la j -ésima partícula, la cual viene dada por [30, 74]:

$$A_{lmi}^{l'm'j} = (-1)^{m'} \frac{[Y_{l+l'}^{m-m'}(\theta_{ij}, \phi_{ij})]^*}{R_{ij}^{l+l'+1}} \times \left[\frac{(4\pi)^3}{(2l+1)(2l'+1)(2l+2l'+1)} \frac{(l+l'+m-m')!(l+l'-m+m')!}{(l'+m')!(l+m)!(l'-m')!(l-m)!} \right]^{1/2}, \quad i \neq j, \quad (2.18)$$

donde $\mathbf{R}_{ij} = (R_{ij}, \theta_{ij}, \phi_{ij})$ es el vector de posición que une el centro de la partícula i -ésima con el centro de la partícula j -ésima. Sustituyendo (2.17) en (2.16), con la restricción $j \neq i$ o equivalentemente definiendo $A_{lmi}^{l'm'i} = 0$, se obtiene:

$$V_{lm}(i) = V_{lm}^{\text{ext}}(i) + \sum_{l'm'j} (-1)^{l'} A_{lmi}^{l'm'j} q_{l'm'j}.$$

Por lo tanto, la ec. (2.13) queda de la forma:

$$q_{lmi} = -\frac{2l+1}{4\pi} \alpha_{lmi}(\omega) \left[V_{lm}^{\text{ext}}(i) + \sum_{l'm'j} (-1)^{l'} A_{lmi}^{l'm'j} q_{l'm'j} \right]. \quad (2.19)$$

Físicamente, los coeficientes $A_{lmi}^{l'm'j}$ representan la intensidad del acoplamiento directo del momento de orden (l, m) de la partícula i -ésima con el momento de orden (l', m') de la partícula j -ésima, tal que la convención anterior establece que una partícula no se acopla directamente consigo misma [30].

Por su parte, las partículas aisladas pueden acoplarse a un CEM a través de la excitación de los modos de superficie. Si se elige una función dieléctrica local para las esferas $\epsilon_{\text{esf}}(\omega)$ y se describe su respuesta a dicho campo, estos modos dan lugar a una polarizabilidad eléctrica multipolar que, para una esfera homogénea de radio a_i inmersa en un matriz homogénea de constante dieléctrica ϵ_{med} , está dada por [30, 75]:

$$\alpha_{lmi}(\omega) = \frac{l(\epsilon_{\text{esf}}(\omega) - \epsilon_{\text{med}})}{l(\epsilon_{\text{esf}}(\omega) + \epsilon_{\text{med}}) + \epsilon_{\text{med}}} a_i^{2l+1},$$

donde a causa de la simetría azimutal, éstas son independientes de m . Reescribiendo la ecuación anterior en términos de la variable espectral, ec. (2.3), resulta:

$$\alpha_{lmi}(\omega) = \frac{n_0^l}{n_0^l - u(\omega)} a_i^{2l+1}, \quad (2.20)$$

donde $n_0^l = l/(2l+1)$ son los factores de depolarización multipolares de una esfera aislada. Los polos de la ec. (2.20), *i.e.*, $u(\omega_0^l) = n_0^l$, proporcionan las frecuencias de los modos de superficie multipolares de la esfera aislada.

Sustituyendo la ec. (2.20) en (2.19) y realizando los cálculos pertinentes, se encuentra el siguiente sistema de ecuaciones acopladas:

$$\sum_{l'm'j} \left[-u(\omega) \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{ij} + H_{lmi}^{l'm'j} \right] x_{l'm'j} = f_{lmi}, \quad (2.21)$$

en donde

$$x_{lmi} = \frac{q_{lmi}}{(la_i^{2l+1})^{1/2}}, \quad f_{lmi} = -\frac{(la_i^{2l+1})^{1/2}}{4\pi} V_{lm}^{\text{ext}}(i)$$

y

$$H_{lmi}^{l'm'j} = n_0^l \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{ij} + (-1)^{l'} \frac{(ll' a_i^{2l+1} a_j^{2l'+1})^{1/2}}{4\pi} A_{lmi}^{l'm'j}.$$

Si se denota $\mu = (l, m, i)$ y $\mu' = (l', m', j)$, se puede reescribir (2.21) en una forma más compacta:

$$\sum_{\mu'} [-u(\omega) \delta_{\mu\mu'} + H_{\mu}^{\mu'}] x_{\mu'} = f_{\mu}, \quad (2.22)$$

donde $\delta_{\mu\mu'} = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{ij}$ y

$$H_{\mu}^{\mu'} = n_0^l \delta_{\mu\mu'} + (-1)^{l'} \frac{(ll' a_i^{2l+1} a_j^{2l'+1})^{1/2}}{4\pi} A_{\mu}^{\mu'}.$$

Más aún, la ec. (2.22) puede verse como un sistema matricial:

$$[-u(\omega)\mathbb{I} + \mathbb{H}]\mathbf{X} = \mathbf{F}, \quad (2.23)$$

donde \mathbf{X} y \mathbf{F} son vectores columna cuyos elementos son x_{μ} y f_{μ} , respectivamente, mientras que \mathbb{H} es una matriz con elementos $H_{\mu}^{\mu'}$ e \mathbb{I} es la matriz identidad con elementos $\delta_{\mu\mu'}$. La matriz \mathbb{H} es real simétrica y depende sólo de las propiedades geométricas del sistema.

El sistema de ecuaciones lineales no homogéneo (2.21) es infinito y en él están incluidas todas las interacciones multipolares del sistema. Sin embargo, resolver todas las ecuaciones simultáneamente es un problema numérico complejo, por lo que resulta necesario restringir el número de interacciones multipolares. Para ello, se puede notar que los coeficientes $A_{lmi}^{l'm'j}$, dados por la ec. (2.18), decrecen conforme aumenta el valor de l o l' , por lo que es razonable suprimir todos los acoplamientos con l o l' mayores a cierto valor $L_{\text{máx}}$, el cual depende de las

propiedades físicas del sistema, *v.g.*, el tamaño de las partículas y la separación entre ellas, entre otros, y se elige de manera tal que la interacción multipolar haya convergido.

Para resolver el sistema de ecuaciones dado por (2.22), se recurre al método de la función de Green [76], el cual se describe en el apéndice A. La solución general de este tipo de sistemas está dada por la relación (A.12), la cual se identifica en este caso como x_μ , con lo cual:

$$x_\mu = \sum_{\mu'} \mathbb{G}_\mu^{\mu'}(u) f_{\mu'}, \quad (2.24)$$

donde $\mathbb{G}_\mu^{\mu'}(u)$ es la matriz asociada a \mathbb{H} , cuyo elemento $\mu\mu'$ está dado por:

$$\mathbb{G}_\mu^{\mu'}(u) = - \sum_s \frac{\mathbb{U}_\mu^s (\mathbb{U}^{-1})_s^{\mu'}}{u(\omega) - n_s}, \quad (2.25)$$

en donde \mathbb{U} es la matriz unitaria que diagonaliza a \mathbb{H} , *i.e.*:

$$\sum_{\mu\mu'} (\mathbb{U}^{-1})_s^\mu H_\mu^{\mu'} \mathbb{U}_{\mu'}^{s'} = n_s \delta_{ss'},$$

con n_s los valores propios de \mathbb{H} , los cuales representan los factores de depolarización antes mencionados; el índice s etiqueta los modos de superficie del sistema. Por lo tanto, la solución general a la ec. (2.22) está dada por:

$$x_\mu = - \sum_{\mu', s} \frac{\mathbb{U}_\mu^s (\mathbb{U}^{-1})_s^{\mu'}}{u(\omega) - n_s} f_{\mu'}. \quad (2.26)$$

Regresando a la notación (l, m, i) , la solución (2.26) se escribe como:

$$q_{lmi} = - \sum_{l', m', j} (l' a_i^{2l'+1} a_j^{2l'+1})^{1/2} \langle \chi(\omega) \rangle_{lmi}^{l'm'j} V_{l'm'}^{\text{ext}}(j). \quad (2.27)$$

La ec. (2.27) relaciona el momento multipolar (l, m) de la esfera i , a los coeficientes del potencial externo en todas las esferas j , a través de la susceptibilidad eléctrica compleja generalizada o efectiva del sistema:

$$\langle \chi(\omega) \rangle_{lmi}^{l'm'j} \equiv - \frac{1}{4\pi} \sum_s \frac{C_{lmi}^{l'm'j}(s)}{u(\omega) - n_s}, \quad (2.28)$$

en donde

$$C_{lmi}^{l'm'j}(s) = \mathbb{U}_{lmi}^s (\mathbb{U}^{-1})_s^{l'm'j}, \quad (2.29)$$

define el peso de acoplamiento de los modos de superficie con el campo externo [30, 70].

2.3.1 Eficiencia de absorción

Como en el caso de una partícula individual, se puede determinar la eficiencia de absorción de un sistema de N partículas si se conoce la polarizabilidad eléctrica efectiva del mismo. En la aproximación lineal, el momento dipolar efectivo de las partículas depende linealmente del campo externo a través de la polarizabilidad eléctrica compleja efectiva $\langle\alpha(\omega)\rangle$, la cual se quiere definir. Cuando las partículas se encuentran muy apartadas y en presencia de un campo externo, la polarizabilidad eléctrica efectiva es idéntica a la polarizabilidad eléctrica dipolar de una partícula aislada. Pero cuando las partículas se aproximan, todas las interacciones multipolares inducidas modifican la polarizabilidad eléctrica efectiva del sistema. Para obtener $\langle\alpha(\omega)\rangle$ se asume que el campo eléctrico externo es uniforme, tal que el campo que siente cada partícula es el mismo [31]. Por consiguiente, el potencial externo $V_{l'm'}^{\text{ext}}(j)$ resulta independiente del índice de posición (j) [72]. Por lo tanto, si se realiza la suma sobre todas las partículas, se puede calcular el momento dipolar total al tomar $l = 1$ y hacer $V_{l'm'}^{\text{ext}}(j) = V_{1m'}^{\text{ext}}\delta_{l'1}$ en la ec. (2.27), con lo cual:

$$Q_{1m} \equiv \sum_i q_{1mi} = - \left[\sum_i a_i^3 \right] \sum_{m'} \langle\chi(\omega)\rangle_m^{m'} V_{1m'}^{\text{ext}}, \quad (2.30)$$

en donde

$$\langle\chi(\omega)\rangle_m^{m'} = -\frac{1}{4\pi} \sum_s \frac{C_m^{m'}(s)}{u(\omega) - n_s} \quad (2.31)$$

es la susceptibilidad eléctrica compleja generalizada o efectiva del sistema, con

$$C_m^{m'}(s) = \left[\sum_i a_i^3 \right]^{-1} \sum_{i,j} (a_i a_j)^{3/2} \mathbb{U}_{1mi}^s (\mathbb{U}^{-1})_s^{1m'j}. \quad (2.32)$$

De igual forma, para un campo externo uniforme, las componentes multipolares del potencial generado por dicho campo están relacionadas con sus componentes cartesianas a través de [77, 78]:

$$V_{1m'}^{\text{ext}} = \begin{cases} -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} E_z^0, & \text{si } m' = 0 \\ -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} (-E_x^0 + iE_y^0), & \text{si } m' = 1 \\ -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} (E_x^0 + iE_y^0), & \text{si } m' = -1 \end{cases} \quad (2.33)$$

con (E_x^0, E_y^0, E_z^0) las amplitudes del campo externo en las tres direcciones cartesianas. Es decir, m' está asociado a la dirección de polarización del campo externo.

Por último, conociendo la susceptibilidad eléctrica compleja efectiva del sistema, ec. (2.31), resulta directo determinar la polarizabilidad eléctrica efectiva del mismo y con ello la eficiencia de absorción, la cual está definida a través del teorema óptico y considerando el hecho que para NPs con tamaños menores o iguales a 40 nm de diámetro $Q_{\text{ext}} \approx Q_{\text{abs}}$ [3, 43]:

$$Q_{\text{abs}}^m = \frac{C_{\text{abs}}^m}{A} = \frac{4\pi k \text{Im} \{ \langle \alpha(\omega) \rangle_m^{m'} \}}{A}, \quad (2.34)$$

donde $k = 2\pi N_{\text{med}}/\lambda$ con N_{med} el índice de refracción del medio homogéneo, A es el área de sección transversal geométrica de las partículas y

$$\langle \alpha(\omega) \rangle_m^{m'} = -\frac{v}{4\pi} \sum_s \frac{C_m^{m'}(s)}{u(\omega) - n_s} \quad (2.35)$$

es la polarizabilidad eléctrica compleja efectiva del sistema, con v el volumen de una partícula. Los índices m y m' sirven para identificar las contribuciones de la propiedad óptica de interés para cada dirección independiente de la polarización del campo externo incidente.

2.3.2 Aumento del campo eléctrico cercano

Finalmente, para obtener el aumento del campo eléctrico cercano de un sistema de N partículas interactuantes inmersas en un medio dieléctrico y bajo la acción de un campo eléctrico externo, es necesario determinar una expresión que permita incorporar los momentos multipolares de las N partículas, previamente encontrados con la RE, ec. (2.27). Para establecer esto, se asume que el campo total del sistema está formado por la contribución del campo externo incidente más la contribución del campo inducido por cada una de las partículas del sistema:

$$\mathbf{E}_{\text{total}}(\mathbf{r}; t) = \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t) + \sum_{i=1}^N \mathbf{E}_{\text{ind},i}(\mathbf{r}; t), \quad (2.36)$$

donde la forma del campo externo $\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t)$ es conocida. Por su parte, para calcular el campo eléctrico inducido, se elige un sistema coordenado con origen en el centro de la i -ésima partícula esférica, tal como se muestra en la figura 2.2.

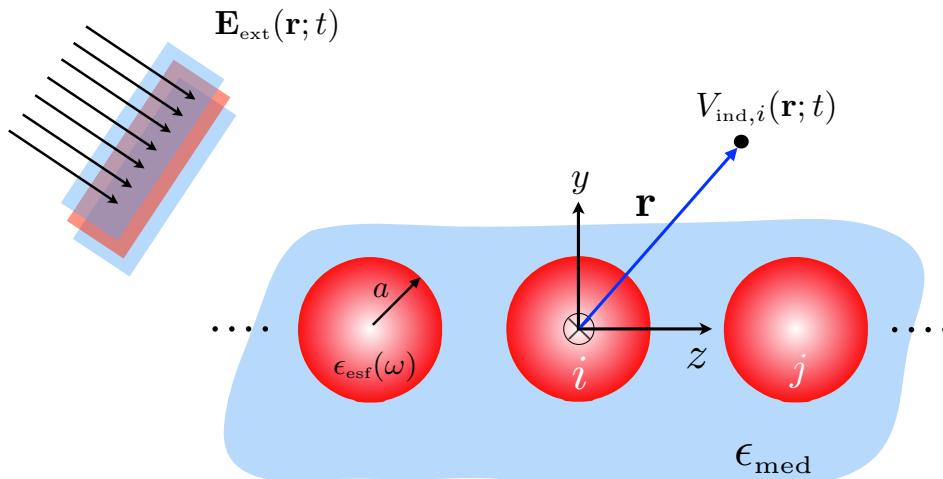


Figura 2.2: Cálculo del campo inducido por un sistema de partículas interactuantes.

Por consiguiente, el potencial eléctrico en un punto en el medio debido a las partículas polarizadas, puede ser escrito como un desarrollo en armónicos esféricos [39]:

$$V_{\text{ind},i}(\mathbf{r}; t) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} q_{lmi} \frac{Y_l^m(\theta_i, \phi_i)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^{l+1}}, \quad (2.37)$$

donde los coeficientes de los momentos multipolares q_{lmi} están definidos como en la ec. (2.14), o concretamente en términos de la RE, por la ec. (2.27). Nótese que el término con $l = 0$ es excluido de la suma anterior puesto que las partículas son neutras. Por otro lado, se sabe que el campo electrostático es conservativo [39], por lo que el campo eléctrico inducido puede ser obtenido a través del gradiente de un potencial escalar, *i.e.*, $\mathbf{E}_{\text{ind},i}(\mathbf{r}; t) = -\nabla V_{\text{ind},i}(\mathbf{r}; t)$. En consecuencia, las componentes de dicho campo, en coordenadas esféricas, están dadas por:

$$E_{r,i} = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi(l+1)}{2l+1} q_{lmi} \frac{Y_l^m(\theta_i, \phi_i)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^{l+2}}, \quad (2.38)$$

$$E_{\theta,i} = -\sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} q_{lmi} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^{l+2}} \frac{\partial Y_l^m(\theta_i, \phi_i)}{\partial \theta_i}, \quad (2.39)$$

$$E_{\phi,i} = -\sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{im}{\sin \theta_i} q_{lmi} \frac{Y_l^m(\theta_i, \phi_i)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^{l+2}}, \quad (2.40)$$

donde \mathbf{r}_i son las coordenadas de los centros de las partículas y \mathbf{r} es el vector de posición del punto de observación, *i.e.*, donde se quiere calcular el campo; asimismo, los Y_l^m son los armónicos esféricos convencionales (2.15) y su derivada respecto a θ_i puede ser expresada como una combinación lineal de otros Y_l^m 's:²

$$\frac{\partial Y_l^m(\theta_i, \phi_i)}{\partial \theta_i} = m \cot(\theta_i) Y_l^m(\theta_i, \phi_i) + \sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_l^{m+1}(\theta_i, \phi_i) e^{-i\phi_i}. \quad (2.41)$$

Más aún, haciendo un cambio de coordenadas, se encuentra que las correspondientes componentes cartesianas del campo eléctrico inducido están dadas por:

$$E_{x,i} = E_{r,i} \sin \theta_i \cos \phi_i + E_{\theta,i} \cos \theta_i \cos \phi_i - E_{\phi,i} \sin \phi_i, \quad (2.42)$$

$$E_{y,i} = E_{r,i} \sin \theta_i \sin \phi_i + E_{\theta,i} \cos \theta_i \sin \phi_i + E_{\phi,i} \cos \phi_i, \quad (2.43)$$

$$E_{z,i} = E_{r,i} \cos \theta_i - E_{\theta,i} \sin \theta_i, \quad (2.44)$$

donde $E_{r,i}$, $E_{\theta,i}$ y $E_{\phi,i}$ están definidas por las ecs. (2.38), (2.39) y (2.40), respectivamente. Por lo tanto, el campo inducido por cada una de las partículas del sistema está dado por:

$$\mathbf{E}_{\text{ind},i}(\mathbf{r}; t) = E_{x,i} \hat{\mathbf{e}}_{x,i} + E_{y,i} \hat{\mathbf{e}}_{y,i} + E_{z,i} \hat{\mathbf{e}}_{z,i}, \quad (2.45)$$

²<http://functions.wolfram.com/Polynomials/SphericalHarmonicY/20/01/01/>.

con $(\hat{\mathbf{e}}_{x,i}, \hat{\mathbf{e}}_{y,i}, \hat{\mathbf{e}}_{z,i})$ los vectores unitarios cartesianos correspondientes a cada partícula [73]. Finalmente, al sustituir la ec. (2.45) en la ec. (2.36) y realizar la suma sobre las partículas del sistema, se obtiene el campo eléctrico total.

En resumen, una vez calculados los momentos multipolares q_{lmi} , ec. (2.27), se determinan las componentes esféricas del campo eléctrico inducido a través de (2.38), (2.39) y (2.40). Posteriormente, se calculan las componentes cartesianas del mismo y con ello se obtiene el campo inducido por cada partícula, ec. (2.45); una vez calculados éstos, se añade el campo eléctrico externo para obtener el campo eléctrico total, ec. (2.36), el cual quedará descrito ya en términos de una RE. Finalmente, para calcular el aumento del campo eléctrico cercano, se sabe que éste se define como la razón entre el módulo del campo eléctrico total y el módulo del campo eléctrico externo aplicado, es decir [28]:

$$\left| \frac{\mathbf{E}_{\text{total}}(\mathbf{r}; t)}{\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t)} \right|. \quad (2.46)$$

Las relaciones anteriores son generales y válidas para cualquier arreglo de partículas esféricas y dirección arbitraria del campo eléctrico externo incidente. Esto nos permite explorar una infinidad de sistemas con propiedades físicas bien definidas, *v.g.*, el tamaño, la separación interpartícula, la polarización del campo externo, las propiedades materiales de las partículas y el medio, entre otros, con el fin de encontrar una configuración que optimice la excitación de los PSs y, con ello, maximizar la amplificación del campo eléctrico en la vecindad de las NPs, lo cual puede ser de gran utilidad para múltiples aplicaciones tecnológicas potenciales. En esta dirección, el aumento del campo eléctrico cercano está relacionado directamente con la amplificación de la señal Raman mediante las técnicas de espectroscopía, tales como SERS o TERS, en las cuales la sección transversal Raman se aumenta elásticamente por un factor dado por [28]:

$$M \approx \left| \frac{\mathbf{E}_{\text{local}}(\omega)}{\mathbf{E}_0} \right|^4, \quad (2.47)$$

donde $\mathbf{E}_{\text{local}}(\omega)$ es el campo local que actúa sobre las moléculas y \mathbf{E}_0 el campo que las ilumina. La escala de M con la cuarta potencia es una de las razones por la cual SERS y TERS se han convertido en una poderosa herramienta de análisis en la espectroscopía molecular. Un problema inherente en la espectroscopía Raman convencional es que las secciones transversales típicas son muy bajas ($\approx 10^{-30}$ cm²/molécula), lo cual dificulta la identificación de una molécula individual [28, 79]. Esta débil sección transversal puede aumentarse cuando las moléculas son adsorbidas en estructuras metálicas debido al aumento del campo eléctrico producido en la proximidad de la superficie metálica. Esta técnica, conocida como SERS [14, 15], fue empleada por Nie [80] y Kneipp *et al.* [81], quienes demostraron que la sección transversal Raman efectiva de moléculas aromáticas pequeñas puede ser aumentada por un factor de 14–15 órdenes de magnitud [25]. Este aumento ha permitido optimizar tecnologías que aprovechan los procesos de absorción óptica o para detectar la señal Raman de unas

cuantas o inclusive una molécula individual [79-83]. Asimismo, dicho aumento ha sido útil para mejorar la sensibilidad y funcionalidad de las espectroscopías ópticas [17, 84-86], en la destrucción fototérmica de células cancerosas y bacterias patógenas [24, 87], para transportar y almacenar energía [6, 7], en la optimización de los dispositivos fotovoltaicos [8, 9], entre otros [88-93].

Cabe destacar que en **SERS** no sólo se emplean superficies rugosas [94]; actualmente, a manera de sustrato, se utilizan **NPs** metálicas, así como agregados de ellas con diferentes tamaños y/o morfologías, las cuales permiten confinar grandes campos en espacios muy reducidos [80, 81, 95, 96]. Asimismo, se ha encontrado que el factor de aumento de la señal Raman de moléculas en la vecindad de dímeros de **NPs** metálicas es mucho mayor que el correspondiente a partículas individuales (*i.e.*, monómeros) [79, 97, 98]. Por lo tanto, las **NPs** metálicas sirven como bloques de construcción naturales para actuar como antenas ópticas [88, 89, 99]. En el proceso de diseñar experimentalmente nanoestructuras con diferentes configuraciones, resulta difícil controlar de manera precisa el tamaño de la brecha entre monómeros [100, 101]. En la literatura, ha habido intentos por controlar experimentalmente el tamaño de la brecha y estudiar el aumento de las señales ópticas como una función del tamaño de la brecha [102, 103]. Teóricamente, métodos computacionales tales como **DDA** [2], **FDTD** [97, 104, 105] y **FEM** [106] han desempeñado un rol significativo en el diseño de geometrías que puedan ser empleadas como sustratos potenciales en experimentos **SERS**. En base a esto, las recientes investigaciones se enfocan en la búsqueda de arreglos de **NPs**, de forma y tamaño bien definidas, que permitan aumentar y localizar el campo mediante la excitación de sus **PSs**, debido a las prometedoras aplicaciones tecnológicas potenciales que ofrecen. Dichas aplicaciones dependerán de nuestra capacidad para fabricar y manipular nanomateriales con propiedades físicas bien definidas.

2.4 Procedimiento general

En esta última sección se establecen los pasos que hay que seguir para resolver un sistema específico. La finalidad es exponer un panorama general de los puntos que hay que considerar en la resolución de un problema particular con la **RE** y así calcular su respuesta óptica, en concreto, la eficiencia de absorción y el aumento del campo eléctrico cercano. El procedimiento es el siguiente:

- 1) Elegir el sistema y etiquetar las partículas en él. Asimismo, fijar sus posiciones o construir un algoritmo para determinar los vectores de posición que unen los centros de las partículas i y j , es decir, $\mathbf{R}_{ij} = (R_{ij}, \theta_{ij}, \phi_{ij})$.
- 2) Lo anterior, determinará si el sistema tiene o no simetrías para posibles simplificaciones.
- 3) Acorde a la morfología de las partículas, se eligen las polarizabilidades correspondientes, las cuales se reescriben en términos de la variable espectral $u(\omega)$, ec. (2.3). De igual manera, se debe conocer o determinar la matriz de acoplamiento o de interacción.

- 4) Se reescribe el sistema de ecuaciones lineales acopladas de tal forma que las contribuciones geométricas del sistema estén separadas de las propiedades dieléctricas del mismo.
- 5) Se resuelve el sistema de ecuaciones no homogéneo o se diagonaliza la matriz resultante, la cual dependerá sólo de la geometría del sistema. La dimensión de esta matriz estará condicionada por las características propias de cada configuración.
- 6) Los valores propios de esta matriz definen los factores de depolarización. Asimismo, la matriz unitaria que diagonaliza a la misma, la cual se construye con los vectores propios de la matriz a diagonalizar, sirve para definir los pesos de acoplamiento de los modos de superficie del sistema; véase, *v.g.*, la ec. (2.29) o (2.32).
- 7) Aplicando el método de solución establecido en el apéndice A, se determinan los momentos multipolares de las partículas en términos de los factores de depolarización y los pesos de acoplamiento, ver ec. (2.27).
- 8) Una vez conocidos los momentos multipolares, se puede calcular la eficiencia de absorción así como el aumento del campo eléctrico cercano a través de (2.34) y (2.46), respectivamente.³
- 9) Finalmente, los parámetros tanto geométricos como dieléctricos serán elegidos libremente, lo cual permitirá el estudio sistemático de un sinnúmero de configuraciones de interés.

Nótese que este procedimiento no se limita a estudiar sólo sistemas con partículas esféricas, al contrario, si se conocen las polarizabilidades y la matriz de acoplamiento de las partículas con otras morfologías, seremos capaces de calcular su respuesta óptica. Es decir, en principio, siguiendo el procedimiento anterior, se pueden obtener las propiedades ópticas de un sinnúmero de sistemas de partículas interactuantes de formas y tamaños bien definidos. Sin embargo, es necesario determinar primero las expresiones explícitas de un sistema específico, como en el caso del dímero esférico que será presentado y analizado en el siguiente capítulo. Para arreglos de partículas con morfologías complejas esto puede ser una tarea difícil de realizar, no obstante, una vez encontradas dichas expresiones, su respuesta óptica puede ser calculada con gran precisión, lo cual permitirá establecer tendencias del sistema en estudio.

³Cabe aclarar que estas relaciones fueron derivadas para el caso particular de partículas esféricas interactuantes, sin embargo, la correspondencia a otras morfologías se sigue de manera similar.



3. RESULTADOS

*Never look down on anybody
unless you're helping them up...*

Jesse Louis Jackson

Activista, clérigo y político estadounidense.

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos en la investigación. El análisis específico que se llevó a cabo corresponde a un dímero esférico metálico no magnético inmerso en un medio dieléctrico homogéneo y bajo la acción de un campo eléctrico uniforme. En primera aproximación, se calculó la respuesta óptica del sistema considerando sólo las interacciones dipolares. Posteriormente, se consideró una solución exacta al incluir las correcciones al campo producidas por las interacciones multipolares de orden mayor. Para evaluar la precisión de los resultados, se compararon los mismos con otros trabajos o métodos de solución.

3.1 Dímero esférico en la aproximación dipolar

Sea un dímero de NPs esféricas metálicas con función dieléctrica local $\epsilon_{\text{esf}}(\omega)$ y radios a_1 y a_2 , respectivamente. El dímero se encuentra inmerso en un medio no magnético homogéneo de constante dieléctrica real ϵ_{med} y bajo la acción de un campo eléctrico uniforme $\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t)$. Como se muestra en la figura 3.1, las NPs están separadas por una distancia característica de centro a centro D .

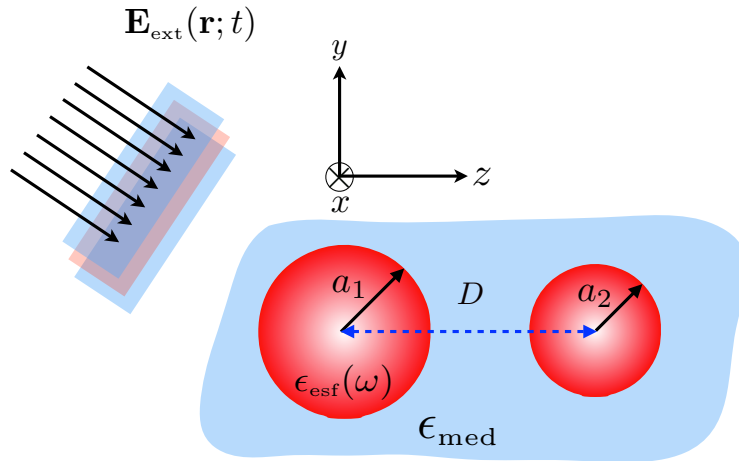


Figura 3.1: Ilustración esquemática del sistema en estudio: dímero esférico metálico.

Cuando una NP metálica aislada inmersa en un medio dieléctrico está bajo la acción de un campo eléctrico externo, su momento dipolar es proporcional a dicho campo, pero si hay más NPs en el sistema, las excitaciones dipolares de cada NP modifican el campo dipolar de las demás. En el caso de dos partículas:

$$\mathbf{p}_1(\mathbf{r}; t) = \alpha_1(\omega) [\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t) + \mathbb{T}_{12} \cdot \mathbf{p}_2(\mathbf{r}; t)], \quad (3.1)$$

$$\mathbf{p}_2(\mathbf{r}; t) = \alpha_2(\omega) [\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t) + \mathbb{T}_{21} \cdot \mathbf{p}_1(\mathbf{r}; t)], \quad (3.2)$$

donde $\alpha_1(\omega)$ y $\alpha_2(\omega)$ son las polarizabilidades eléctricas dipolares de la NP 1 y 2, respectivamente. \mathbb{T}_{12} y \mathbb{T}_{21} son los tensores que acoplan la interacción entre los momentos dipolares inducidos por las NPs, los cuales están definidos como [39]:

$$\mathbb{T}_{ij} = \frac{3\mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{r}_{ij} - r_{ij}^2 \mathbb{I}}{r_{ij}^5}, \quad \text{con} \quad \mathbb{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{r}_{ij} = \begin{pmatrix} r_x^2 & r_x r_y & r_x r_z \\ r_y r_x & r_y^2 & r_y r_z \\ r_z r_x & r_z r_y & r_z^2 \end{pmatrix}.$$

Sustituyendo (3.2) en (3.1) y reagrupando términos similares:

$$[\mathbb{I} + \alpha_2(\omega)\mathbb{T}_{12}]^{-1} [\mathbb{I} - \alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)\mathbb{T}_{12}\mathbb{T}_{21}] \cdot \mathbf{p}_1(\mathbf{r}; t) = \alpha_1(\omega)\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t). \quad (3.3)$$

Dada la geometría del sistema, $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_{21} = (0, 0, r = D)$ y debido a la simetría del mismo:

$$\begin{aligned} \mathbb{T}_{12} = \mathbb{T}_{21} &= \frac{3\mathbf{r}_{12} \otimes \mathbf{r}_{12} - r_{12}^2 \mathbb{I}}{r_{12}^5}; & r_{12} &= |\mathbf{r}_{12}| \equiv r, \\ &= \frac{3}{r^3} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} - \frac{1}{r^3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} &= \frac{1}{r^3} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Por lo cual, los dos factores que aparecen en (3.3) son, respectivamente:

$$[\mathbb{I} + \alpha_2(\omega)\mathbb{T}_{12}]^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{1-A} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{1-A} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1+2A} \end{pmatrix}, \quad A = \frac{\alpha_2(\omega)}{D^3} \quad (3.5)$$

y

$$[\mathbb{I} - \alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)\mathbb{T}_{12}\mathbb{T}_{21}] = \begin{pmatrix} 1-B & 0 & 0 \\ 0 & 1-B & 0 \\ 0 & 0 & 1-4B \end{pmatrix}, \quad B = \frac{\alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)}{D^6}. \quad (3.6)$$

Por último, multiplicando (3.5) por (3.6) y sustituyendo en (3.3), se obtiene:

$$\begin{pmatrix} \frac{1-B}{1-A} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1-B}{1-A} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-4B}{1+2A} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{p}_1(\mathbf{r}; t) = \alpha_1(\omega)\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t), \quad (3.7)$$

el momento dipolar $\mathbf{p}_1(\mathbf{r}; t)$ de la partícula 1 y posteriormente, al sustituir el mismo en la ec. (3.2), se encuentra el momento dipolar $\mathbf{p}_2(\mathbf{r}; t)$ de la partícula 2. Una vez conocidos los

momentos $\mathbf{p}_1(\mathbf{r}; t)$ y $\mathbf{p}_2(\mathbf{r}; t)$, se calculan las propiedades ópticas de interés; en específico, se analizó la eficiencia de absorción y el aumento del campo eléctrico cercano.

3.1.1 Homodímeros

Un *homodímero* consiste en dos NPs idénticas, *i.e.*, sus radios ($a_1 = a_2 \equiv a$) y polarizabilidades eléctricas dipolares [$\alpha_1(\omega) = \alpha_2(\omega) \equiv \alpha(\omega)$] son las mismas. En consecuencia, los momentos dipolares son los mismos. Con lo anterior, $B = A^2$ con $A = \alpha(\omega)/D^3$, por lo que, la ec. (3.7) se reduce a:

$$\left[\frac{1}{\alpha(\omega)} \mathbb{I} - \mathbb{T}_{12} \right] \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}; t) = \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t), \quad (3.8)$$

con $\alpha(\omega)$ dada por (2.20) con $l = 1$ y \mathbb{T}_{12} dada por (3.4). De la ec. (3.8), se encuentra explícitamente el momento dipolar en las tres direcciones:

$$p_x = \frac{\alpha(\omega)}{1 + \frac{\alpha(\omega)}{D^3}} E_x^0, \quad p_y = \frac{\alpha(\omega)}{1 + \frac{\alpha(\omega)}{D^3}} E_y^0, \quad p_z = \frac{\alpha(\omega)}{1 - \frac{2\alpha(\omega)}{D^3}} E_z^0, \quad (3.9)$$

con (E_x^0, E_y^0, E_z^0) las amplitudes del campo eléctrico externo; las relaciones encontradas (3.9) son congruentes con varios autores [30, 75]. Por otro lado, sustituyendo (2.20) con $l = 1$ en (3.8) y considerando que $\mathbb{T}_{12} = \mathbb{T}_{21} \equiv \mathbb{T}$, se obtiene:

$$[-u(\omega)\mathbb{I} + \mathbb{H}] \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}; t) = \mathbf{K}^{\text{ext}}(\mathbf{r}; t), \quad (3.10)$$

$$\mathbf{K}^{\text{ext}}(\mathbf{r}; t) \equiv n_0 a^3 \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t) \quad \text{y} \quad \mathbb{H} = n_0 (\mathbb{I} - a^3 \mathbb{T}). \quad (3.11)$$

\mathbb{H} es una matriz real simétrica que depende de los parámetros geométricos a, D y $n_0 = 1/3$, mientras que $u(\omega)$ depende sólo de las propiedades dieléctricas. De esta forma, las contribuciones geométricas del sistema quedan separadas de las propiedades dependientes de los materiales, como se requiere en la RE. La solución general al sistema (3.10) está dada por (A.12), con lo cual:

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}; t) = -\frac{v}{4\pi} \sum_s \frac{C(s)}{u(\omega) - n_s} \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t), \quad (3.12)$$

donde el único elemento del operador $\mathbf{G}(u)$ considerado, asociado a la matriz \mathbb{H} , es aquel con $l = l' = 1$; asimismo, \mathbb{U} y n_s son la matriz unitaria que diagonaliza a \mathbb{H} y sus valores propios o factores de depolarización, respectivamente; el índice s etiqueta los modos de superficie del sistema, v es el volumen de una esfera y $C(s)$ está definido por:

$$C(s) = \mathbb{U}_1^s (\mathbb{U}^{-1})_s^1 = |\mathbb{U}_1^s|^2, \quad (3.13)$$

el cual indica qué tanto se acopla el s -ésimo modo de superficie con el campo eléctrico externo. Es decir, el s -ésimo modo resonante está caracterizado por un factor de depolarización n_s y

un peso de acoplamiento $C(s)$.

Por su parte, la ec. (3.12) puede ser reescrita de manera conveniente como:

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}; t) = \alpha_{\text{eff}}(\omega) \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t), \quad (3.14)$$

donde $\alpha_{\text{eff}}(\omega)$ puede verse como una polarizabilidad efectiva definida como:

$$\alpha_{\text{eff}}(\omega) = -\frac{v}{4\pi} \sum_s \frac{C(s)}{u(\omega) - n_s}. \quad (3.15)$$

Dada la simetría del sistema, $\alpha_{\text{eff}}(\omega)$ tiene sólo dos componentes independientes: la normal y la paralela al eje de simetría (eje z) del dímero. Para identificar estas componentes se introduce un índice m , el cual puede tomar los valores: 0 para una polarización paralela (\parallel) y ± 1 para una polarización perpendicular (\perp) del campo externo. En la RE, estas componentes se escriben como:

$$\alpha_{\text{eff}}^m(\omega) = -\frac{v}{4\pi} \sum_s \frac{C^m(s)}{u(\omega) - n_s^m}, \quad (3.16)$$

donde m denota la componente diagonal de $\alpha_{\text{eff}}(\omega)$. Así, $\alpha_{\text{eff}}^{\parallel}(\omega)$ y $\alpha_{\text{eff}}^{\perp}(\omega)$ corresponden al momento dipolar inducido en la partícula cuando el campo externo se aplica en dirección paralela o normal al eje de simetría, respectivamente, ec. (3.14).

De las ecs. (3.11) y (3.4), se tiene que la matriz $\mathbb{H}_{3 \times 3}$ es ya diagonal, *i.e.*, $\mathbb{U} = \mathbb{I}$, y sus valores propios (dos de ellos degenerados), en la RE, definen los factores de polarización que, en este caso, están dados por:

$$n_{1,2} = n_0 \left(1 + \frac{a^3}{D^3} \right) = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{8\sigma^3} \right) \equiv n^{\perp}, \quad (3.17)$$

$$n_3 = n_0 \left(1 - \frac{2a^3}{D^3} \right) = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{1}{4\sigma^3} \right) \equiv n^{\parallel}, \quad (3.18)$$

donde σ define un parámetro de separación adimensional, el cual está definido en unidades del diámetro de la esfera, *i.e.*, $\sigma \equiv D/2a$, tal que la unidad indica que las NPs se tocan. Asimismo, se sabe que los modos resonantes ocurren para ciertos valores especiales de la función dieléctrica [30], los cuales se etiquetan como ε^* y están definidos por los polos de la ec. (3.16), por lo que:

$$u(\omega_s) = \frac{1}{1 - \epsilon_{\text{esf}}^m(\omega_s)/\epsilon_{\text{med}}} = n_s^m \quad \Rightarrow \quad -\varepsilon^* = -\frac{\epsilon_{\text{esf}}^m(\omega_s)}{\epsilon_{\text{med}}} = \frac{1}{n_s^m} - 1, \quad (3.19)$$

de la cual, se establece la condición de resonancia del modo dipolar para cada polarización del campo externo:

$$\frac{\epsilon_{\text{esf}}^{\perp}(\omega)}{\epsilon_{\text{med}}} = -\frac{16\sigma^3 - 1}{8\sigma^3 + 1} \quad \text{y} \quad \frac{\epsilon_{\text{esf}}^{\parallel}(\omega)}{\epsilon_{\text{med}}} = -\frac{8\sigma^3 + 1}{4\sigma^3 - 1}. \quad (3.20)$$

Las expresiones (3.17), (3.18) y (3.20) son exactas para la aproximación dipolar y su comportamiento se muestra en la figura 3.2.

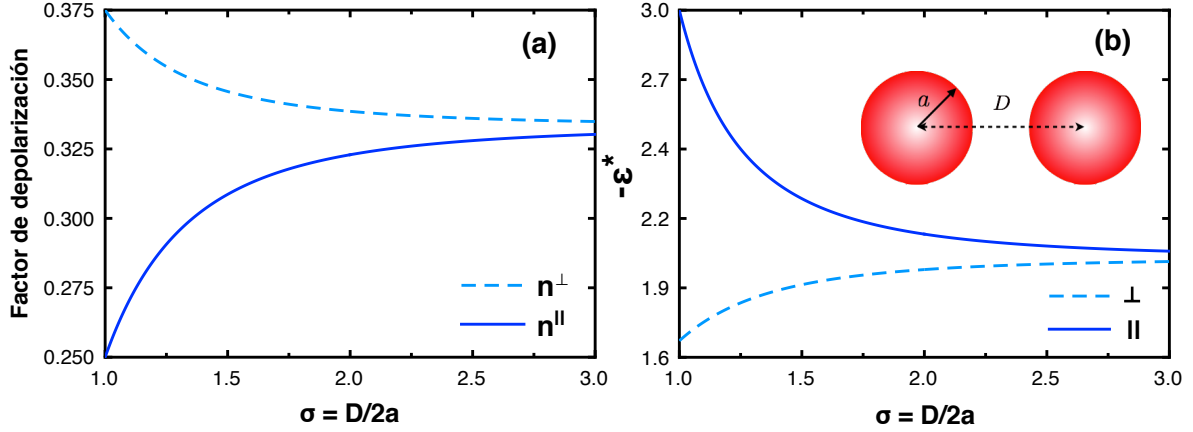


Figura 3.2: (a) Factor de depolarización y (b) valor de $-\epsilon^*$ para el modo normal dipolar de un homodímero en función de σ , para ambas polarizaciones del campo externo.

Cuando aumenta el acoplamiento entre las NPs (*i.e.*, $\sigma \rightarrow 1$), se observa que $\epsilon_{\text{esf}}^\parallel(\omega)$ aumenta rápidamente. Físicamente, esto significa que en la geometría de dos NPs, la polarizabilidad de la nube de electrones aumenta, lo cual se atribuye al acoplamiento atractivo entre los dipolos vecinos (ver figura 3.7a). Esto se manifiesta como un corrimiento al rojo en la RPS dipolar. En contraste, cuando $\sigma \rightarrow 1$, $\epsilon_{\text{esf}}^\perp(\omega)$ disminuye lentamente en comparación con $\epsilon_{\text{esf}}^\parallel(\omega)$. Físicamente, la polarizabilidad de la nube de electrones disminuye, lo cual se debe al acoplamiento repulsivo entre los dipolos vecinos (ver figura 3.7b). Esta lenta disminución se exhibe como un ligero corrimiento al azul en la RPS dipolar. De igual forma, se observa que a grandes distancias ($\sigma \rightarrow \infty$), no hay diferencia entre una excitación paralela o una perpendicular, *i.e.*, la respuesta es independiente de la polarización del campo incidente. En este caso, ambos valores del factor de depolarización resultan idénticos al valor correspondiente de la esfera aislada $n_0 = 1/3$ y la condición de resonancia $\epsilon_{\text{esf}}(\omega) = -2\epsilon_{\text{med}}$ es obtenida, la cual es bien conocida [40]. En el límite opuesto, *i.e.*, para NPs en contacto ($\sigma = 1$), $n^\perp = \frac{3}{8}$ y $n^\parallel = \frac{1}{4}$ o bien $\epsilon_{\text{esf}}^\perp(\omega) = -\frac{5}{3}\epsilon_{\text{med}}$ y $\epsilon_{\text{esf}}^\parallel(\omega) = -3\epsilon_{\text{med}}$, respectivamente.

De la misma forma, las frecuencias propias de los modos resonantes del sistema se obtuvieron de los polos de la ec. (3.16), ver ec.(2.5). Las frecuencias dipolares de un homodímero y la correspondiente a una esfera aislada en vacío se resumen en la figura 3.3.

Se muestra que cuando las NPs están muy alejadas, hay una sola frecuencia de resonancia bien localizada en $\omega_p/\sqrt{3}$, lo cual es razonable, ya que si $D \rightarrow \infty$, las NPs actúan como si fueran esferas aisladas y el valor anterior corresponde a esta situación [40]. Por su parte, para esferas en contacto ($D = 2a$) hay dos frecuencias de resonancia:

$$\omega^\perp = \sqrt{\frac{3}{8}}\omega_p \quad \text{y} \quad \omega^\parallel = \frac{\omega_p}{2},$$

una para cada estado de polarización del campo externo.

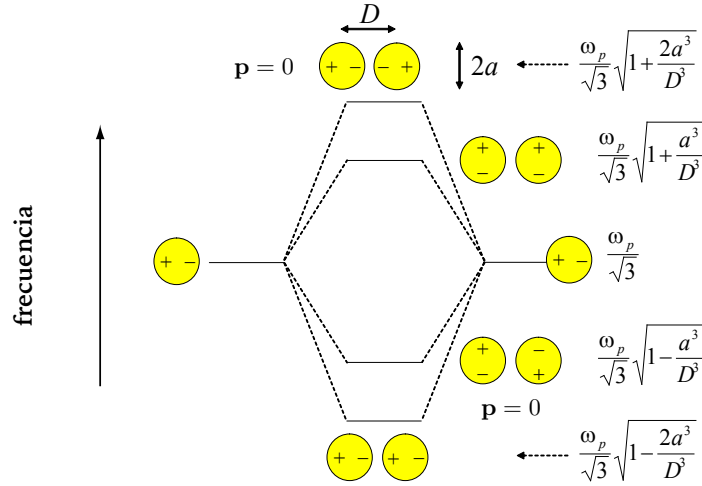


Figura 3.3: Frecuencias de resonancia de un dímero y una esfera individual en vacío. Se muestran las frecuencias tanto de los modos oscuros ($\mathbf{p} = 0$) como las de los modos brillantes (\mathbf{p}_{net}) [104]. Los modos brillantes son los de mayor interés debido al fuerte acoplamiento entre el campo externo y la estructura a través de su momento dipolar neto. Los modos oscuros son ópticamente inactivos por lo que no tienen efecto en la absorción electromagnética [30].

Lo anterior, muestra el comportamiento hipotético del homodímero en casos límites, no obstante, un análisis más completo incluyendo las interacciones multipolares de orden mayor al dipolar es necesario para describir mejor el comportamiento a distancias de separación pequeñas, el cual se discute más adelante.

3.1.2 Eficiencia de absorción

Una vez obtenida la polarizabilidad eléctrica efectiva del sistema, ec. (3.16), se calculó la eficiencia de absorción a través del teorema óptico [39, 40]:

$$Q_{\text{abs}}^m = \frac{4\pi k \text{Im} \{ \alpha_{\text{eff}}^m(\omega) \}}{A}, \quad (3.21)$$

donde $k = 2\pi\sqrt{\epsilon_{\text{med}}}/\lambda$ y $A = \pi a^2$ es el área de sección transversal geométrica de una esfera. En la aproximación dipolar, un sólo modo de superficie o resonante ($s = 1$) es excitado y por consiguiente, el valor de $C^m(s)$ es igual a la unidad, *i.e.*, el peso de acoplamiento del modo dipolar es el mismo para ambas polarizaciones del campo externo. Asimismo, los picos en las eficiencias de absorción como una función de la longitud de onda, corresponden a la absorción debida a la excitación de los modos electromagnéticos colectivos del sistema por el campo externo incidente. Estos modos son llamados ópticamente activos [77].

Campo paralelo, $m = 0$

Cuando el campo externo es aplicado paralelo al eje de simetría, de la ec. (3.21) y de la convención establecida, se encontró que la eficiencia de absorción está dada por:

$$Q_{\text{abs}}^{\parallel} = \frac{16\pi a \sqrt{\epsilon_{\text{med}}}}{3\lambda} \frac{u_2(\omega)}{[u_1(\omega) - n^{\parallel}]^2 + u_2^2(\omega)}, \quad (3.22)$$

donde n^{\parallel} está definida por (3.18), asimismo se multiplicó por un factor de 2 debido a las dos partículas en el sistema. Además, $\lambda = 2\pi c/\omega$ es la longitud de onda del campo incidente.

Campo perpendicular, $m = \pm 1$

De la misma forma, para una polarización del campo perpendicular al eje de simetría:

$$Q_{\text{abs}}^{\perp} = \frac{16\pi a \sqrt{\epsilon_{\text{med}}}}{3\lambda} \frac{u_2(\omega)}{[u_1(\omega) - n^{\perp}]^2 + u_2^2(\omega)}, \quad (3.23)$$

donde n^{\perp} está definida por (3.17). En las ecs. (3.22) y (3.23), $u_1(\omega)$ y $u_2(\omega)$ son las partes real e imaginaria de la variable espectral, ec. (2.3), las cuales están definidas como:

$$u_1(\omega) = \frac{\epsilon_{\text{med}} [\epsilon_{\text{med}} - \epsilon_1(\omega)]}{[\epsilon_{\text{med}} - \epsilon_1(\omega)]^2 + \epsilon_2^2(\omega)}, \quad (3.24)$$

$$u_2(\omega) = \frac{\epsilon_{\text{med}} \epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_{\text{med}} - \epsilon_1(\omega)]^2 + \epsilon_2^2(\omega)}, \quad (3.25)$$

donde $\epsilon_1(\omega)$ y $\epsilon_2(\omega)$ son las partes real e imaginaria de la función dieléctrica de la esfera, ec. (1.19), y ϵ_{med} es la constante dieléctrica del medio homogéneo. Las funciones dieléctricas de los materiales en bulto para la plata (Ag) y el oro (Au) fueron tomadas de la referencia [63].

En la figura 3.4, se grafica la eficiencia de absorción de un homodímero de Ag con esferas de 10 nm de radio inmerso en vacío ($\epsilon_{\text{med}} = 1$) en función de la longitud de onda. Se muestran los espectros correspondientes a diferentes parámetros de separación σ y para ambas polarizaciones del campo externo.

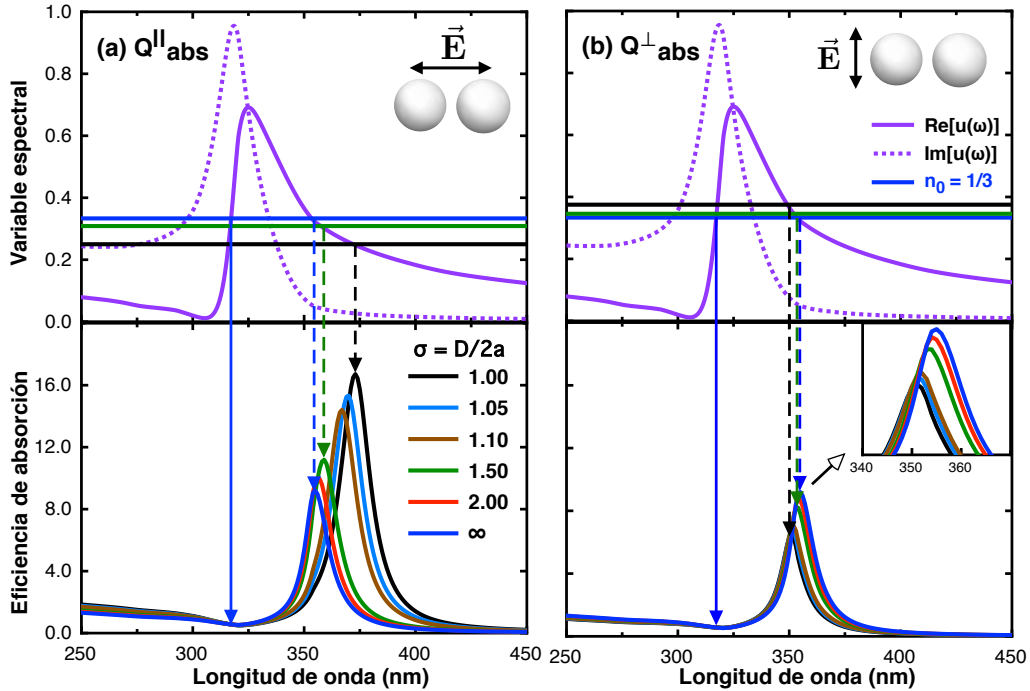


Figura 3.4: El panel superior muestra el comportamiento de $u(\omega)$ para Ag en vacío. El panel inferior muestra la eficiencia de absorción de homodímeros para una polarización del campo externo (a) paralela y (b) perpendicular al eje de simetría. Las flechas verticales punteadas indican la posición de la RPS. La flecha vertical sólida (alrededor de 320 nm) indica uno de los cruces en donde $u_1(\omega_s) = n_s$ pero el valor de $u_2(\omega_s)$ es grande. Asimismo, se muestran algunos valores de los n_s ($\sigma = 1.0, 1.5, \infty$) como líneas horizontales para señalar dónde se debe cumplir la condición de resonancia, ec. (2.10).

El comportamiento de la RPS para cada parámetro de separación, σ , puede describirse a través de la condición de resonancia, ec. (2.10). Para todo valor de σ , la parte real de la variable espectral, $u_1(\omega)$, cruza en dos ocasiones la línea del factor de depolarización, así $u_1(\omega_s) = n_s$, pero en sólo uno de ellos, el valor de la parte imaginaria de la variable espectral, $u_2(\omega_s) \ll 1$. Primero, alrededor de 320 nm, $u_1(\omega_s) = n_s$, pero el valor de $u_2(\omega_s)$ es cercano a la unidad, por lo que no se satisface por completo la condición de resonancia (2.10) (en esta longitud de onda tanto la parte real, $\epsilon_1(\omega)$, como la parte imaginaria, $\epsilon_2(\omega)$, de la función dieléctrica de la Ag son casi cero, ver figura 1.3). Por el contrario, en el otro cruce, el valor de $u_2(\omega_s) \ll 1$, por lo que a esta frecuencia o longitud de onda se localiza la posición de la RPS dipolar para cada σ , como se indica en las figuras 3.4a y 3.4b. Para una polarización paralela, figura 3.4a, se observa que conforme las esferas se aproximan, la RPS del dímerno presenta un corrimiento al rojo respecto a la RPS de esferas aisladas ($\sigma \rightarrow \infty$, $n_0 = 1/3$), la cual está localizada alrededor de 355 nm, el cual es un resultado bien conocido [43]; igualmente, se aprecia un notorio aumento en su intensidad, lo cual concuerda cualitativamente con los experimentos [29, 91, 107, 108]. En cambio, para una polarización perpendicular, figura 3.4b, la RPS sufre un ligero corrimiento al azul, así como una tenue reducción en su intensidad conforme σ disminuye [107]. En ambos casos, el corrimiento se justifica por los valores de los factores de depolarización, (3.18) y (3.17), para cada σ . El comportamiento anterior está en acuerdo con las predicciones del modelo de hibridación plasmónico propuesto por Nordlander *et al.* [104], en el cual se establece que el acoplamiento de los plasmones del dímerno puede ser visto como combinaciones de enlace y antienlace de los plasmones de las NPs individuales.

Por otro lado, en la figura 3.5, se muestra una situación similar a la presentada en la figura 3.4, con la diferencia que las esferas son de Au y el medio dieléctrico es agua ($\epsilon_{\text{med}} = 1.77$).

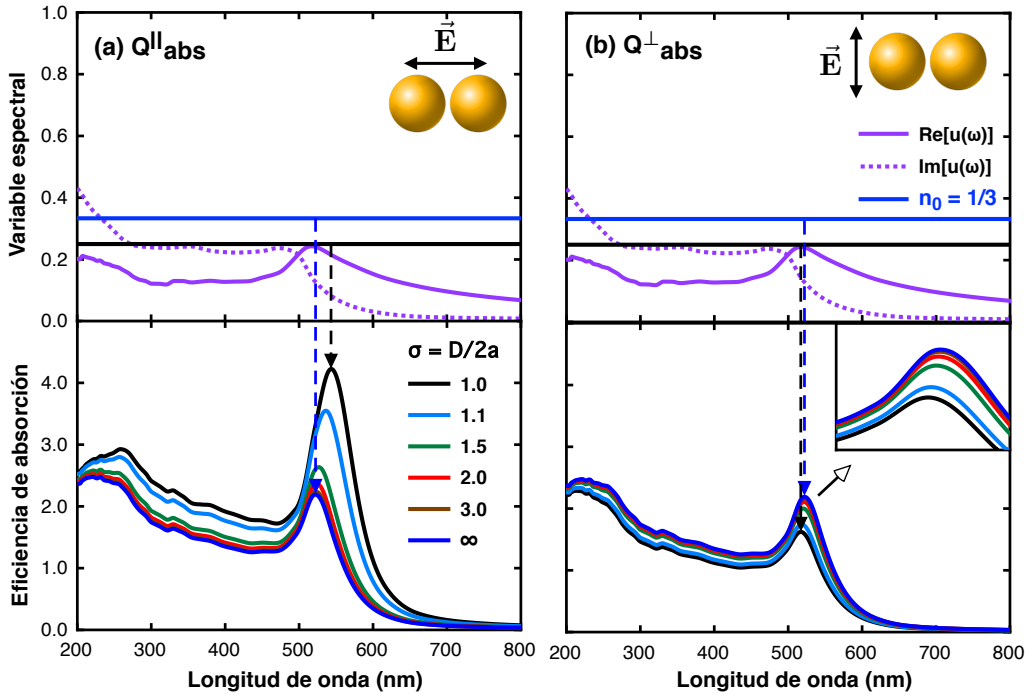


Figura 3.5: Lo mismo que en la figura 3.4 pero para dímeros de Au en agua ($\epsilon_{\text{med}} = 1.77$).

En este caso, la condición de resonancia (2.10) nunca se satisface, ya que la parte real de $u(\omega)$ jamás cruza la línea horizontal, *i.e.*, $u_1(\omega_s) \neq n_s$, lo cual hace aparentar que no hay una RPS, al menos para esta configuración. Sin embargo, un máximo en la eficiencia de absorción, correspondiente al caso de esferas muy lejanas ($\sigma \rightarrow \infty$), es localizado alrededor de 523 nm, cuando el denominador de (3.22) o (3.23) alcanza un valor mínimo, y es a partir de este valor que se puede establecer el comportamiento del sistema conforme las esferas se aproximan. Las observaciones son similares al caso analizado anteriormente. La diferencia más notable es que la intensidad de la eficiencia de absorción de dímeros de Ag en aire es alrededor de cuatro veces más grande que la correspondiente a dímeros de Au en agua. Esta diferencia en intensidad puede ser en parte atribuida a la constante de amortiguamiento, γ_0 , de la Ag en bulto, la cual es menor que la del Au, ver tabla 1.1. Sin embargo, el factor principal de esta diferencia en intensidades es la condición de resonancia (2.10).

Por su parte, Noguez y Román [32] argumentaron que para tratar de asociar dicho máximo a una resonancia, se debe aumentar la cantidad de energía transferida de la luz incidente al sistema, ya sea sintonizando las propiedades dieléctricas del medio o moviendo la condición de resonancia modificando la geometría del sistema. Durante la excitación del PS, la acumulación de carga crea un campo eléctrico en la vecindad de las NPs (además del campo incidente). Este campo induce la polarización del medio dieléctrico, lo cual resulta en una acumulación de carga en los límites del medio (*i.e.*, en la interfaz entre el dieléctrico y las NPs metálicas) que compensa parcialmente la acumulación de carga debida al movimiento de los electrones de conducción en la NP. Esta reducción de carga dependerá de la constante dieléctrica del medio, ϵ_{med} ; cuanto mayor sea ϵ_{med} , mayor es la carga de polarización y, por lo tanto, mayor es el efecto en el PS. Reducir la carga neta en la superficie de la NP implica una reducción en la fuerza restauradora, lo cual conlleva a una menor frecuencia de resonancia. Por lo tanto, al aumentar la constante dieléctrica del medio, la RPS se desplazará hacia longitudes de onda más grandes, *i.e.*, la RPS sufre un corrimiento al rojo [3].

En la figura 3.6, se muestra el comportamiento de la eficiencia de absorción de un homodímero de Au al cambiar el índice de refracción, $N_{\text{med}} = \sqrt{\epsilon_{\text{med}}}$, del medio dieléctrico en el que se encuentran inmersos. Se observa que al aumentar el valor de N_{med} , la condición de resonancia impuesta por la geometría puede ser alcanzada, como se observa para el caso del dióxido de titanio (TiO_2). Esto es debido principalmente a que la influencia de las transiciones interbanda es reducida al aumentar N_{med} , por lo que la energía es transferida más eficientemente a la RPS [32]. Respecto al comportamiento de la variable espectral, $u(\omega)$, tanto la parte real $u_1(\omega)$ como la parte imaginaria $u_2(\omega)$, mantienen su forma, sólo aumentan en magnitud. Asimismo, debido a la configuración del sistema y a que se está en la aproximación dipolar, una sola RPS aparece en los espectros de absorción, sin embargo, si se incluyen las interacciones multipolares, el número de RPS puede variar y aunque el modificar el valor de N_{med} no cambia el número de RPS del sistema, si permite una mejor visualización de las mismas.

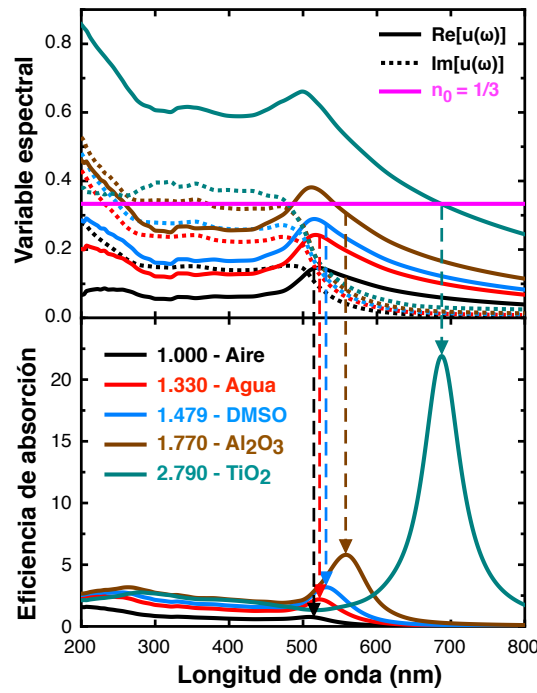


Figura 3.6: Efecto del medio sobre la RPS de un homodímero de Au con esferas de 10 nm de radio y un parámetro de separación $\sigma \rightarrow \infty$ ($n_s = n_0 = 1/3$), la polarización del campo es paralela al eje de simetría. Se muestra el valor del índice de refracción, N_{med} , entre ellos para el dimetilsulfóxido (DMSO), zafiro (Al_2O_3) y dióxido de titanio (TiO_2).

La influencia del estado de polarización del campo eléctrico externo sobre la RPS dipolar en los espectros de absorción puede explicarse con el electromagnetismo clásico, en concreto, a través de las fuerzas atractivas o repulsivas entre los dipolos inducidos [39]. La situación se ilustra en la figura 3.7.

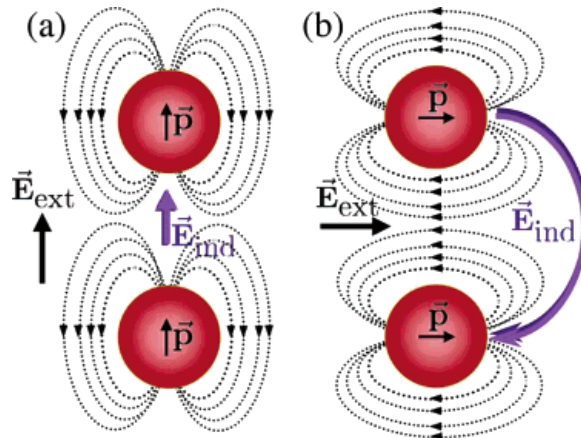


Figura 3.7: Modelo del campo cercano inducido para un campo aplicado (a) paralelo y (b) perpendicular al eje de simetría. Figura tomada de la referencia [3].

Cuando un campo externo es aplicado en dirección paralela al eje de simetría, éste polariza las partículas induciendo dos dipolos en fase, lo cual genera un campo local inducido que apunta en la misma dirección que el campo incidente pero en contra de la fuerza restauradora. En consecuencia, los campos dipolares se refuerzan mutuamente, por lo que la interacción interpartícula es fuertemente atractiva para una polarización paralela, lo cual resulta en una reducción en la frecuencia de la RPS, *i.e.*, un corrimiento al rojo. En cambio, si el campo

externo es aplicado en dirección perpendicular, éste polariza el campo local inducido en contra del campo incidente pero en la misma dirección que la fuerza restauradora. En consecuencia, los campos dipolares se debilitan, por lo que la interacción interpartícula repulsiva es muy débil para una polarización perpendicular, lo cual resulta en un ligero aumento en la frecuencia de la RPS, *i.e.*, un ligero corrimiento al azul. Este comportamiento es el que se mostró en las eficiencias de absorción para cada estado de polarización, lo cual resulta congruente con las observaciones experimentales [29, 91, 107, 108].

3.1.3 Aumento del campo eléctrico cercano

Considérese la geometría mostrada en la figura 3.8.

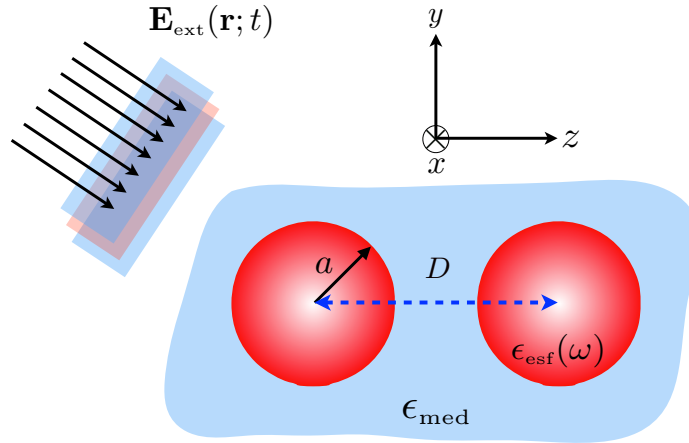


Figura 3.8: Dímero metálico en un medio dieléctrico bajo la acción de un campo eléctrico externo. Las partículas están centradas en $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1) = (0, 0, -D/2)$ y $\mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2) = (0, 0, D/2)$, respectivamente.

Al igual que en el cálculo de la eficiencia de absorción, si se conocen los momentos dipolares de las NPs, se puede calcular el aumento del campo eléctrico cercano. El campo eléctrico total del sistema está formado por las contribuciones del campo eléctrico externo, el cual es el mismo para cada NP, más la del campo inducido por cada una de las NPs, es decir:

$$\mathbf{E}_{\text{total}}(\mathbf{r}; t) = \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t) + \sum_{i=1}^2 \mathbf{E}_{\text{ind},i}(\mathbf{r}; t),$$

donde la forma del campo externo es conocida. Por otro lado, se sabe que en la zona cercana ($2a \ll r \ll \lambda$ o $kr \ll 1$), el campo inducido por cada una de las NPs es, en la aproximación dipolar, igual al campo generado por un dipolo [39]:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{ind},i}(\mathbf{r}; t) &= \mathbb{M}_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i(\mathbf{r}; t), \\ &= -\frac{v}{4\pi} \mathbb{M}_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{E}_{\text{ext},i}(\mathbf{r}; t) \sum_s \frac{C^m(s)}{u(\omega) - n_s^m}, \\ &= -\frac{a^3}{3} \mathbb{M}_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t) \sum_s \frac{C^m(s)}{u_1(\omega) + iu_2(\omega) - n_s^m}, \end{aligned} \quad (3.26)$$

donde se ha introducido la ec. (3.14) y \mathbb{M}_i está definido como:

$$\begin{aligned} \mathbb{M}_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) &= \frac{3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \otimes (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^2 \mathbb{I}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^5}, \\ &= \frac{3}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^5} \begin{pmatrix} (x - x_i)^2 & (x - x_i)(y - y_i) & (x - x_i)(z - z_i) \\ (y - y_i)(x - x_i) & (y - y_i)^2 & (y - y_i)(z - z_i) \\ (z - z_i)(x - x_i) & (z - z_i)(y - y_i) & (z - z_i)^2 \end{pmatrix} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

con (x_i, y_i, z_i) las coordenadas del centro de cada NP y $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i| = \sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 + (z - z_i)^2}$.

Al igual que antes, la polarización del campo se manipula a través del índice m , y el valor del peso de acoplamiento $C^m(s) = 1$ para cada estado de polarización.

Campo paralelo, $m = 0$

Si el campo externo es aplicado a lo largo del eje de simetría, entonces:

$$\mathbf{E}_{\text{ext}}^{\parallel}(\mathbf{r}; t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_z^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} E_z^0,$$

donde E_z^0 es la amplitud del campo incidente. Así, el campo eléctrico total está dado por:

$$\mathbf{E}_{\text{total}}^{\parallel}(\mathbf{r}; t) = \mathbf{E}_{\text{ext}}^{\parallel}(\mathbf{r}; t) - \frac{a^3}{3} \frac{1}{[u_1(\omega) - n^{\parallel}] + i u_2(\omega)} \sum_{i=1}^2 \mathbb{M}_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}}^{\parallel}(\mathbf{r}; t),$$

donde n^{\parallel} está dado por (3.18). Por lo tanto, para una polarización en z , el aumento del campo eléctrico cercano puede ser calculado a través de:

$$\left| \frac{\mathbf{E}_{\text{total}}^{\parallel}(\mathbf{r}; t)}{\mathbf{E}_{\text{ext}}^{\parallel}(\mathbf{r}; t)} \right| = \left| \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{a^3}{3} \frac{1}{[u_1(\omega) - n^{\parallel}] + i u_2(\omega)} \sum_{i=1}^2 \mathbb{M}_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|. \quad (3.27)$$

Campo perpendicular, $m = \pm 1$

Si el campo es perpendicular al eje de simetría, hay dos posibles direcciones de éste:

$$\mathbf{E}_{\text{ext}}^{\perp}(\mathbf{r}; t) = \begin{pmatrix} E_x^0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} E_x^0 \quad \text{o} \quad \mathbf{E}_{\text{ext}}^{\perp}(\mathbf{r}; t) = \begin{pmatrix} 0 \\ E_y^0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} E_y^0,$$

donde E_x^0, E_y^0 son la amplitud del campo incidente. Así,

$$\mathbf{E}_{\text{total}}^{\perp}(\mathbf{r}; t) = \mathbf{E}_{\text{ext}}^{\perp}(\mathbf{r}; t) - \frac{a^3}{3} \frac{1}{[u_1(\omega) - n^{\perp}] + i u_2(\omega)} \sum_{i=1}^2 \mathbb{M}_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}}^{\perp}(\mathbf{r}; t),$$

donde n^{\perp} está dado por (3.17). Por lo tanto, para una polarización en x :

$$\left| \frac{\mathbf{E}_{\text{total}}^{\perp}(\mathbf{r}; t)}{\mathbf{E}_{\text{ext}}^{\perp}(\mathbf{r}; t)} \right| = \left| \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} - \frac{a^3}{3} \frac{1}{[u_1(\omega) - n^{\perp}] + iu_2(\omega)} \sum_{i=1}^2 \mathbb{M}_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right|, \quad (3.28)$$

mientras que para una polarización en y :

$$\left| \frac{\mathbf{E}_{\text{total}}^{\perp}(\mathbf{r}; t)}{\mathbf{E}_{\text{ext}}^{\perp}(\mathbf{r}; t)} \right| = \left| \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} - \frac{a^3}{3} \frac{1}{[u_1(\omega) - n^{\perp}] + iu_2(\omega)} \sum_{i=1}^2 \mathbb{M}_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|. \quad (3.29)$$

A partir de las expresiones (3.27), (3.28) o (3.29) se puede calcular numéricamente el aumento del campo eléctrico cercano o si se considera la potencia cuarta de las mismas, se encuentra el factor de aumento Raman, lo cual resulta útil para ampliar el campo de aplicación de la nanoóptica y las espectroscopías Raman, como se estableció en el capítulo 2.

Para estudiar el efecto del estado de polarización, se consideraron homodímeros de Ag y Au inmersos en vacío ($\epsilon_{\text{med}} = 1$) y en agua ($\epsilon_{\text{med}} = 1.77$), respectivamente. Las esferas tienen un radio de 10 nm y la distancia de centro a centro fue de 30 nm, *i.e.*, $\sigma = 1.5$. En la figura 3.9, se muestra la distribución espacial del aumento del campo cercano, para ambas direcciones del campo incidente en las correspondientes longitudes de onda de los modos de superficie previamente mostradas en las figuras 3.4 y 3.5.

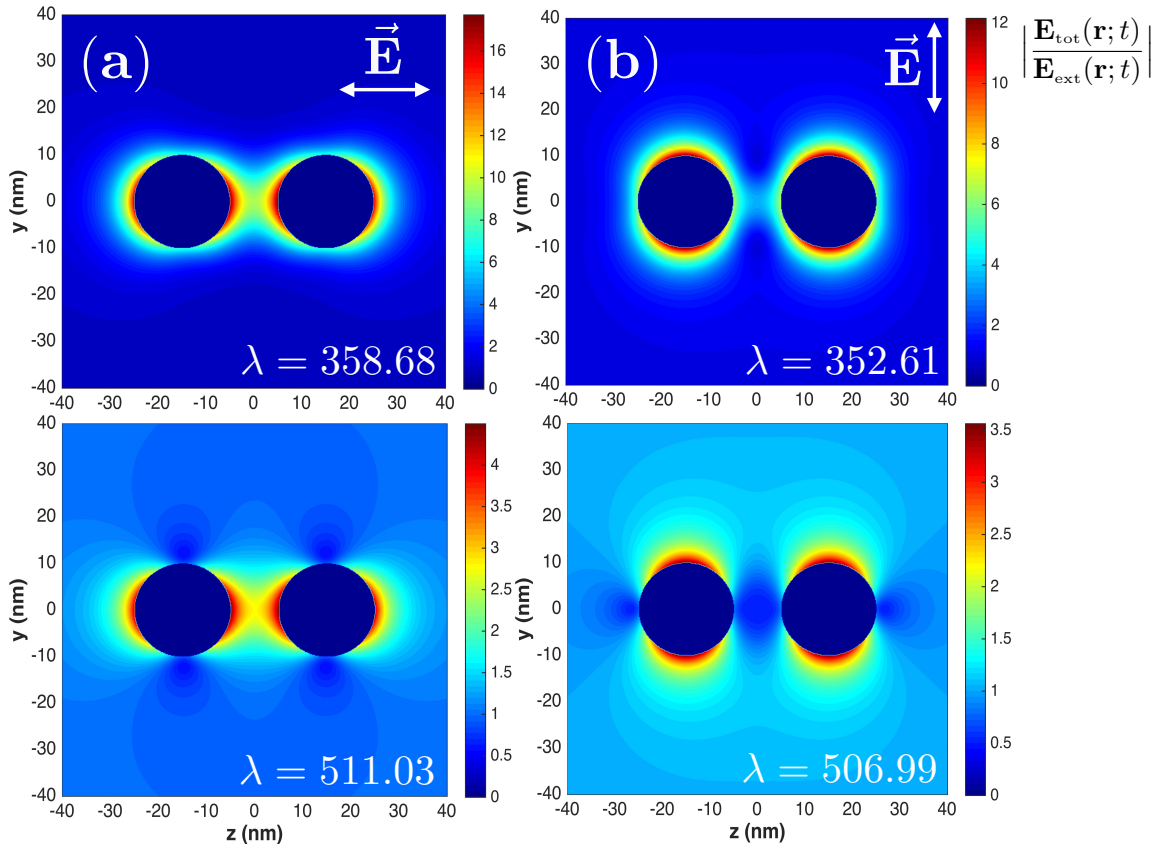


Figura 3.9: Aumento del campo cercano de un homodímero de Ag en vacío (panel superior) y uno de Au en agua (panel inferior). Se muestran las distribuciones espaciales para una polarización (a) paralela y (b) perpendicular.

Se observa que dependiendo de la polarización del campo incidente, el campo cercano se amplifica o se debilita. Esto es fácilmente entendible por lo explicado anteriormente; es decir, si se coloca una NP al lado de otra, sus dipolos se refuerzan o se debilitan mutuamente, lo cual es establecido por la interacción electromagnética entre los campos dipolares inducidos por la polarización del campo. Se observa que para una polarización paralela, las NPs se acoplan fuertemente a través de sus PSs formando puntos calientes (hot spots, del inglés) entre ellas, en los cuales se confina enormemente el campo eléctrico [28]. En cambio, si la polarización es perpendicular, los PSs de las NPs no se acoplan de manera eficiente, en consecuencia, el aumento del campo cercano entre ellas es muy débil, como se muestra en las figuras 3.9b. Este comportamiento encontrado está en acuerdo con diferentes autores [2, 29, 108-110].

Por último, se debe hacer notar que las expresiones para obtener el aumento del campo cercano tienen que ser evaluadas numéricamente sobre un mallado específico, es decir, no se sabe a priori dónde se localiza el máximo aumento o confinamiento del campo eléctrico. No obstante, un análisis mostró que esto es posible si se inspeccionan más a fondo dichas expresiones, como se describe a continuación.

3.1.4 Máximo aumento del campo cercano

La finalidad es establecer una expresión analítica que permita determinar los puntos donde se concentra el máximo aumento del campo cercano en un dímero y con qué valor. Como se observó en las distribuciones espaciales del aumento del campo cercano, figura 3.9, el aumento del mismo es superior para una polarización paralela que para una perpendicular, por lo que resultó de mayor interés analizar sólo la primer situación.

Para determinar la expresión analítica que permite obtener el máximo aumento, se retoma la ec. (3.27); asimismo, tomando el cuadrado de dicha ecuación, la cual denotamos como $I(\mathbf{r})$, y teniendo en cuenta que $|z|^2 = zz^*$, se encontró que:

$$I(\mathbf{r}) \equiv 1 - \frac{2a^3}{3} \frac{u_1(\omega) - n^{\parallel}}{[u_1(\omega) - n^{\parallel}]^2 + u_2^2(\omega)} C(\mathbf{r}) + \frac{a^6}{9} \frac{1}{[u_1(\omega) - n^{\parallel}]^2 + u_2^2(\omega)} [A^2(\mathbf{r}) + B^2(\mathbf{r}) + C^2(\mathbf{r})], \quad (3.30)$$

donde n^{\parallel} está dada por (3.18), $u_1(\omega)$ y $u_2(\omega)$ dadas por (3.24) y (3.25), respectivamente, y $A(\mathbf{r})$, $B(\mathbf{r})$ y $C(\mathbf{r})$ están definidas como:

$$\begin{aligned} A(\mathbf{r}) &= \frac{3(x - x_1)(z - z_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^5} + \frac{3(x - x_2)(z - z_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|^5}, \\ B(\mathbf{r}) &= \frac{3(y - y_1)(z - z_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^5} + \frac{3(y - y_2)(z - z_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|^5}, \\ C(\mathbf{r}) &= \frac{3(z - z_1)^2 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^5} + \frac{3(z - z_2)^2 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|^5}. \end{aligned}$$

El objetivo fue determinar los puntos críticos o extremos de la ec. (3.30) y precisar la naturaleza de los mismos, es decir, determinar si son máximos, mínimos o puntos de silla.

Para ello, se sigue el siguiente procedimiento:

1. Se calculan las derivadas de (3.30) respecto a las tres coordenadas cartesianas (x, y, z) .
2. Se igualan a cero cada derivada y se obtienen los puntos críticos o extremos de $I(\mathbf{r})$ resolviendo el sistema lineal resultante.
3. Por último, para determinar la naturaleza de los puntos críticos, se hace lo subsecuente:
 - A. Se construye la matriz de Hess y se calcula su determinante:

$$H[I(\mathbf{r})] = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix}, \quad \Delta^{\text{Hess}} = \det \{H[I(\mathbf{r})]\},$$

donde:

$$I_{xx} = \frac{\partial^2 I(\mathbf{r})}{\partial x^2}, \quad I_{xy} = \frac{\partial^2 I(\mathbf{r})}{\partial x \partial y}, \quad \dots \dots \dots, \quad I_{zz} = \frac{\partial^2 I(\mathbf{r})}{\partial z^2}.$$

- B. La naturaleza de los puntos críticos será determinada por los siguientes criterios:
 - i) Si $\Delta^{\text{Hess}} > 0$ y $I_{xx} > 0$, entonces la función $I(\mathbf{r})$ tiene un mínimo en (x_0, y_0, z_0) .
 - ii) Si $\Delta^{\text{Hess}} > 0$ y $I_{xx} < 0$, entonces la función $I(\mathbf{r})$ tiene un máximo en (x_0, y_0, z_0) .
 - iii) Si $\Delta^{\text{Hess}} < 0$, entonces la función $I(\mathbf{r})$ tiene un punto de silla en (x_0, y_0, z_0) .
 - iv) Si $\Delta^{\text{Hess}} = 0$, entonces el criterio no decide la naturaleza del punto (x_0, y_0, z_0) .

Al aplicar este procedimiento a (3.30), se encontró que hay un punto crítico en el punto medio entre las esferas, *i.e.*, en $\mathbf{r} = (0, 0, 0)$ y que su naturaleza es el de un máximo, en consecuencia, el aumento del campo cercano será máximo en dicho punto.

Sin embargo, en el análisis anterior no se han tomado en cuenta las limitaciones físicas que surgen tanto en la teoría utilizada como en el sistema en estudio. Primero, cuando las esferas entran en contacto, el sistema ya no corresponde a un dímero como tal, sino que se trata de una estructura diferente, como lo establecen varios autores [29, 111]. Segundo, cuando las esferas están muy próximas, los campos eléctricos no pueden describirse tan sólo por la teoría clásica, en concreto, para distancias de separación entre superficies menores a 0.5 nm, los efectos cuánticos, *v.g.*, tunelamiento de electrones, son significativos y modifican la respuesta óptica del sistema [33-37]. Por consiguiente, dada la simetría del homodímero, es posible pensar que el máximo aumento del campo lo encontraremos en las superficies de las esferas, muy cercanos al punto medio. No obstante, el punto medio es un punto de alta simetría, el cual permite determinar la dependencia del aumento del campo cercano con la longitud de onda del campo incidente. A manera de aplicación, resulta común colocar una molécula en el punto medio del homodímero para su análisis [25], por lo que conocer el valor de este aumento en dicho punto resulta de gran utilidad. Para conocer su valor, evaluamos (3.30) en $\mathbf{r}_0 = (0, 0, 0)$, con lo cual:

$$I_{\text{máx}}(0, 0, 0) = \left| \frac{\mathbf{E}_{\text{total}}^{\parallel}(\mathbf{r}_0; t)}{\mathbf{E}_{\text{ext}}^{\parallel}(\mathbf{r}_0; t)} \right|^2 = 1 - \frac{8}{3\sigma^3} \frac{u_1(\omega) - n^{\parallel}}{[u_1(\omega) - n^{\parallel}]^2 + u_2^2(\omega)} + \frac{16}{9\sigma^6} \frac{1}{[u_1(\omega) - n^{\parallel}]^2 + u_2^2(\omega)}, \quad (3.31)$$

donde se ha supuesto que las partículas se localizan en $(x_1, y_1, z_1) = (0, 0, -D/2)$ y $(x_2, y_2, z_2) = (0, 0, D/2)$, respectivamente. Por lo tanto, el aumento del campo cercano será mayor conforme las NPs se aproximen y se satisfaga la condición de resonancia (2.10), es decir, que $u_1(\omega_s) = n_s$ y $u_2(\omega_s) \ll 1$, y su valor estará dado por la raíz cuadrada de la ec. (3.31). En síntesis, la ventaja principal de la ec. (3.30), es que permite estimar, con sólo fijar las posiciones de las NPs, su radio y la separación entre ellas, la localización de un punto donde se confina fuertemente el campo eléctrico y con qué valor (3.31). Es importante resaltar que los puntos de máximo aumento se localizan en $\mathbf{r} = (0, 0, \pm g/2)$, siendo g la separación interpartícula (*i.e.*, la distancia entre sus superficies), los cuales darán el mismo valor del campo cercano debido a la simetría del homodímero. Así, si se requiere conocer exactamente el máximo aumento del campo cercano, será cuestión de evaluar (3.30) en el punto $\mathbf{r} = (0, 0, \pm g/2)$ a una g dada.

3.1.5 Heterodímeros

Cuando las esferas de un dímero son diferentes (*i.e.*, tienen tamaños y/o funciones dieléctricas distintas) la simetría del sistema se rompe y se habla de *heterodímeros*, por lo que otro análisis es requerido para conocer su comportamiento. Como se analizó previamente, una vez que se conocen los momentos dipolares de las NPs se pueden determinar las propiedades de interés. Igualmente, se calculó la eficiencia de absorción y el aumento del campo eléctrico cercano.

Considérese nuevamente la geometría de la figura 3.1, donde ahora $\epsilon_{\text{esf}}(\omega)$ puede ser igual o diferente para ambas NPs. En este caso, los momentos dipolares de las esferas pueden ser obtenidos a partir de las ecs. (3.7) y (3.2). Explícitamente para una de las esferas:

$$p_x = \alpha_1(\omega) E_x^0 \left(\frac{1 - \frac{\alpha_2(\omega)}{D^3}}{1 - \frac{\alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)}{D^6}} \right), \quad p_y = \alpha_1(\omega) E_y^0 \left(\frac{1 - \frac{\alpha_2(\omega)}{D^3}}{1 - \frac{\alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)}{D^6}} \right),$$

$$p_z = \alpha_1(\omega) E_z^0 \left(\frac{1 + \frac{2\alpha_2(\omega)}{D^3}}{1 - \frac{4\alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)}{D^6}} \right)$$

donde $\alpha_1(\omega)$ y $\alpha_2(\omega)$ son las polarizabilidades eléctricas dipolares de las NPs. El momento dipolar de la segunda esfera se encuentra sustituyendo las expresiones anteriores en (3.2). Por consiguiente, la eficiencia de absorción puede calcularse una vez obtenida la polarizabilidad eléctrica efectiva del sistema a través de la ec. (3.21); asimismo, el aumento del campo eléctrico cercano se calcula en la misma forma que para homodímeros, pero con los momentos dipolares correspondientes.

Polarizabilidad eléctrica efectiva de un heterodímero

Dado que el campo que experimenta una partícula en un dímero es la suma del campo externo incidente más el campo debido al dipolo inducido por la otra partícula, la polarizabilidad efectiva del heterodímero puede ser obtenida a partir de la suma de los momentos dipolares de ambas partículas, con lo cual se encontró que:

$$\alpha_{\text{eff}}(\omega) = \frac{\alpha_1(\omega) \left(1 + \frac{\kappa\alpha_2(\omega)}{D^3}\right) + \alpha_2(\omega) \left(1 + \frac{\kappa\alpha_1(\omega)}{D^3}\right)}{1 - \left(\frac{\kappa}{D^3}\right)^2 \alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)}, \quad (3.32)$$

donde $\kappa = 2$ para el caso en el que el campo externo se polariza en dirección paralela al eje de simetría y $\kappa = -1$ cuando se polariza perpendicular al mismo, D es la distancia de centro a centro y

$$\alpha_i(\omega) = \frac{\epsilon_{\text{esf},i}(\omega) - \epsilon_{\text{med}}}{\epsilon_{\text{esf},i}(\omega) + 2\epsilon_{\text{med}}} a_i^3, \quad i = 1, 2$$

es la polarizabilidad eléctrica dipolar de una esfera [39]. De igual manera, se encontró que la contribución de cada esfera que forman el heterodímero, están dadas por:

$$\alpha_{\text{eff},1}^{\parallel}(\omega) = \alpha_1(\omega) \frac{1 + \frac{2\alpha_2(\omega)}{D^3}}{1 - \frac{4\alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)}{D^6}}, \quad \alpha_{\text{eff},1}^{\perp}(\omega) = \alpha_1(\omega) \frac{1 - \frac{\alpha_2(\omega)}{D^3}}{1 - \frac{\alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)}{D^6}}, \quad (3.33)$$

$$\alpha_{\text{eff},2}^{\parallel}(\omega) = \alpha_2(\omega) \frac{1 + \frac{2\alpha_1(\omega)}{D^3}}{1 - \frac{4\alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)}{D^6}}, \quad \alpha_{\text{eff},2}^{\perp}(\omega) = \alpha_2(\omega) \frac{1 - \frac{\alpha_1(\omega)}{D^3}}{1 - \frac{\alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)}{D^6}}. \quad (3.34)$$

Una vez que se conoce la polarizabilidad efectiva del dímero o igualmente la contribución de cada esfera que lo forman, se puede calcular la eficiencia de absorción de un heterodímero a través de las siguientes relaciones:

$$Q_{\text{abs}}^{\parallel} = \frac{8\pi^2 \sqrt{\epsilon_{\text{med}}}}{\lambda} \text{Im} \left\{ \frac{\alpha_{\text{eff},1}^{\parallel}(\omega)}{\pi a_1^2} + \frac{\alpha_{\text{eff},2}^{\parallel}(\omega)}{\pi a_2^2} \right\}, \quad (3.35)$$

$$Q_{\text{abs}}^{\perp} = \frac{8\pi^2 \sqrt{\epsilon_{\text{med}}}}{\lambda} \text{Im} \left\{ \frac{\alpha_{\text{eff},1}^{\perp}(\omega)}{\pi a_1^2} + \frac{\alpha_{\text{eff},2}^{\perp}(\omega)}{\pi a_2^2} \right\}, \quad (3.36)$$

una para cada estado de polarización del campo externo.

Tamaños diferentes

En la figura 3.10, se muestra la eficiencia de absorción de dímeros de Ag variando el radio de una de las NPs, y a una separación interpartícula, $g = 12$ nm, fija. Los dímeros están en vacío y se aplica un campo externo en dirección paralela o perpendicular al eje de simetría.

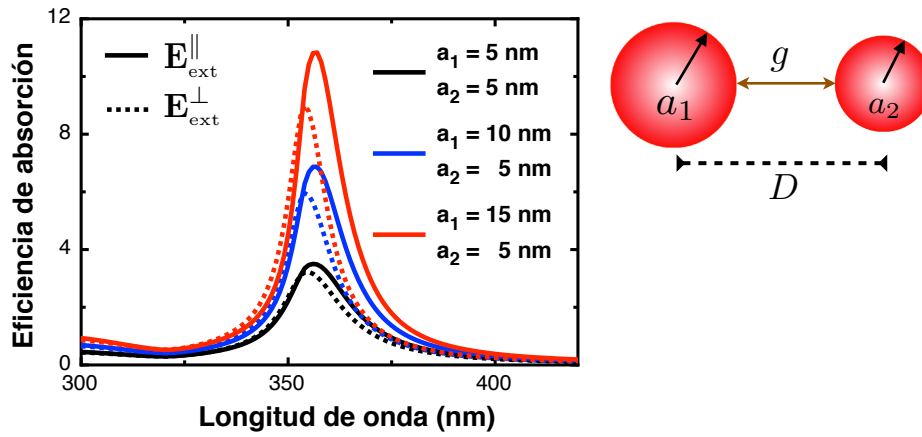


Figura 3.10: Eficiencia de absorción de un dímero de Ag en vacío con esferas de distintos tamaños y una separación interpartícula, g , de 12 nm. Se muestran los espectros en función de la longitud de onda para ambas polarizaciones del campo externo.

Se observa que si se mantiene fijo el radio de la esfera pequeña, a_2 , y variamos el radio de la esfera grande, a_1 , la posición de la RPS dipolar cambia ligeramente (< 1 nm). Este resultado es importante, ya que sugiere que el parámetro relevante sobre la posición de la RPS es la separación interpartícula o la distancia entre superficies, g , y no la distancia de centro a centro, D , como en el caso de homodímeros. Por lo tanto, los modos resonantes dependen fuertemente de la separación interpartícula, g . Por lo demás, el comportamiento es similar al de homodímeros. La diferencia más notoria es que al aumentar el radio de una de las esferas, la eficiencia de absorción es mayor, lo cual es entendible, ya que al incrementar el tamaño del sistema, aumenta el número de electrones en el mismo, por lo que hay una mayor absorción de energía. Estos resultados concuerdan cualitativamente con aquellos obtenidos con el método de FDTD reportados por Nordlander *et al.* [104].

De la misma manera, se analizó la respuesta del campo cercano de los heterodímeros de Ag descritos con anterioridad. La finalidad fue investigar cómo cambia la distribución espacial del campo cercano debido al rompimiento de simetría en el sistema. En la figura 3.11, se muestran las distribuciones espaciales del aumento del campo cercano para los sistemas de la figura 3.10, en las longitudes de onda de resonancia correspondientes y para ambas polarizaciones del campo incidente.

Como se puede observar de las figuras 3.11b y 3.11c, si las esferas tienen tamaños distintos, la distribución espacial del campo ya no es homogénea, lo cual es atribuido a la diferencia en magnitudes de los momentos dipolares en las esferas. Asimismo, se observó que el aumento del campo eléctrico cercano en la superficie de la NP de mayor tamaño, es menor que en la de la NP más pequeña para una polarización paralela del campo externo, mientras que para una polarización perpendicular resultó lo contrario. Este resultado puede comprobarse analíticamente a partir de la razón entre las magnitudes de los campos eléctricos dipolares de las NPs, donde se encontró que:

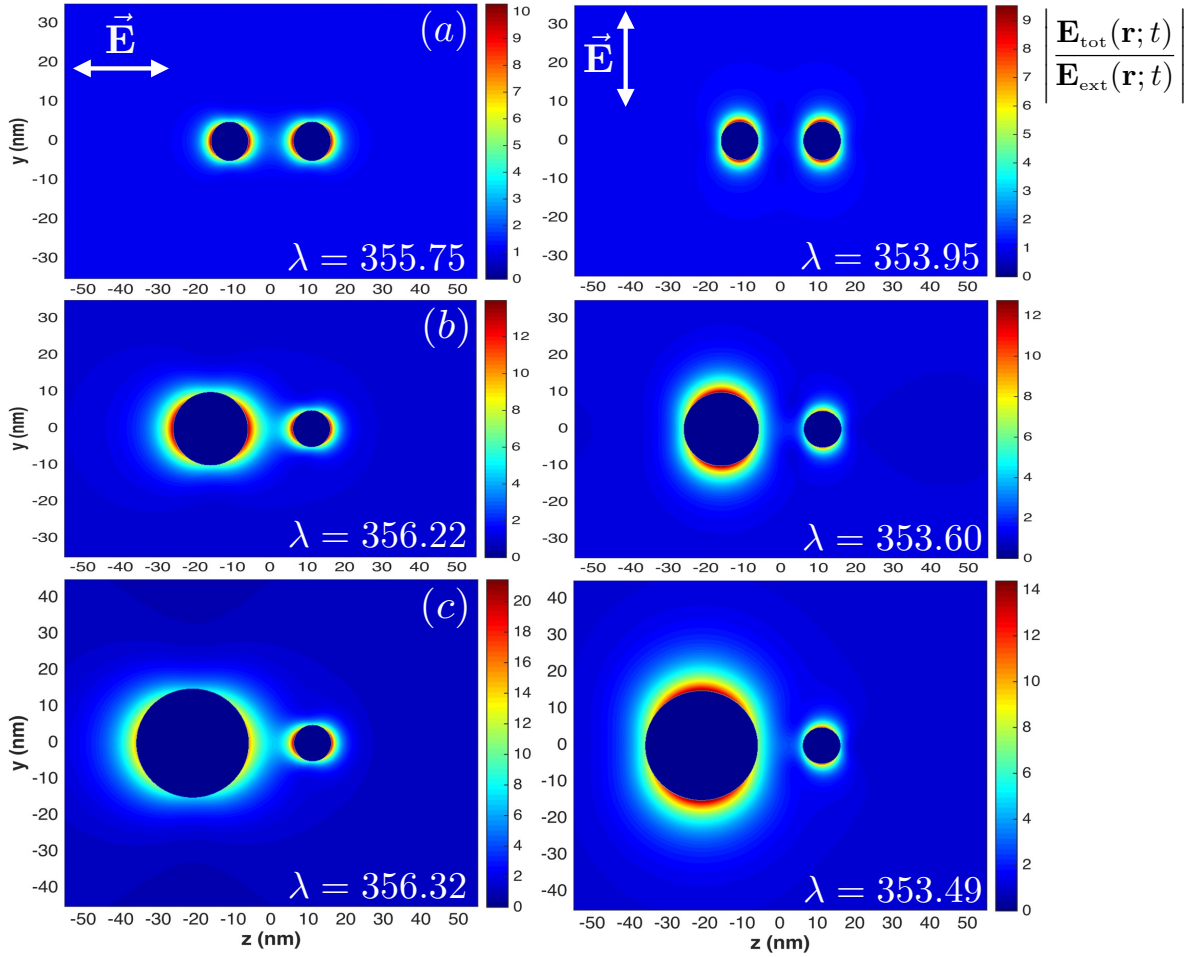


Figura 3.11: Distribución espacial del aumento del campo eléctrico cercano de un heterodímero de Ag en vacío con esferas de tamaños diferentes ($a_1 = 5, 10$ y 15 nm, $a_2 = 5$ nm) y una separación interpartícula de $g = 12$ nm fija.

$$\frac{E_2^{\parallel}}{E_1^{\parallel}} = \frac{1 + \frac{2\alpha_1(\omega)}{D^3}}{1 + \frac{2\alpha_2(\omega)}{D^3}}, \quad \frac{E_2^{\perp}}{E_1^{\perp}} = \frac{1 - \frac{\alpha_1(\omega)}{D^3}}{1 - \frac{\alpha_2(\omega)}{D^3}} \quad (3.37)$$

donde E_1 y E_2 son las magnitudes del campo eléctrico de las NPs, para cada polarización.

Por lo tanto, si $a_1 > a_2$ y $\epsilon_{\text{esf},1}(\omega) = \epsilon_{\text{esf},2}(\omega)$ entonces $\alpha_1(\omega) > \alpha_2(\omega)$, por lo que comparando las magnitudes de los numeradores y denominadores de (3.37), se tiene que:

- $E_2^{\parallel} > E_1^{\parallel}$, *i.e.*, el campo en la superficie de la partícula de menor tamaño es más intenso.
- $E_2^{\perp} < E_1^{\perp}$, *i.e.*, el campo en la superficie de la partícula de mayor tamaño es más intenso.

Más aún, para visualizar este hecho, se calculó la distribución espacial del campo a lo largo del eje de simetría, z , (evaluado en $x = y = 0$) cuando el campo externo se polariza paralelamente al mismo, y a lo largo del eje y (evaluado en $x = 0, z = -a_1 - g/2$ y $x = 0, z = a_2 + g/2$) cuando se polariza perpendicularmente. Igualmente, se grafican las líneas del campo eléctrico total para el heterodímero de Ag con $a_1 = 15$ nm, $a_2 = 5$ nm y $g = 12$ nm. El resultado que se obtuvo se muestra en la figura 3.12.

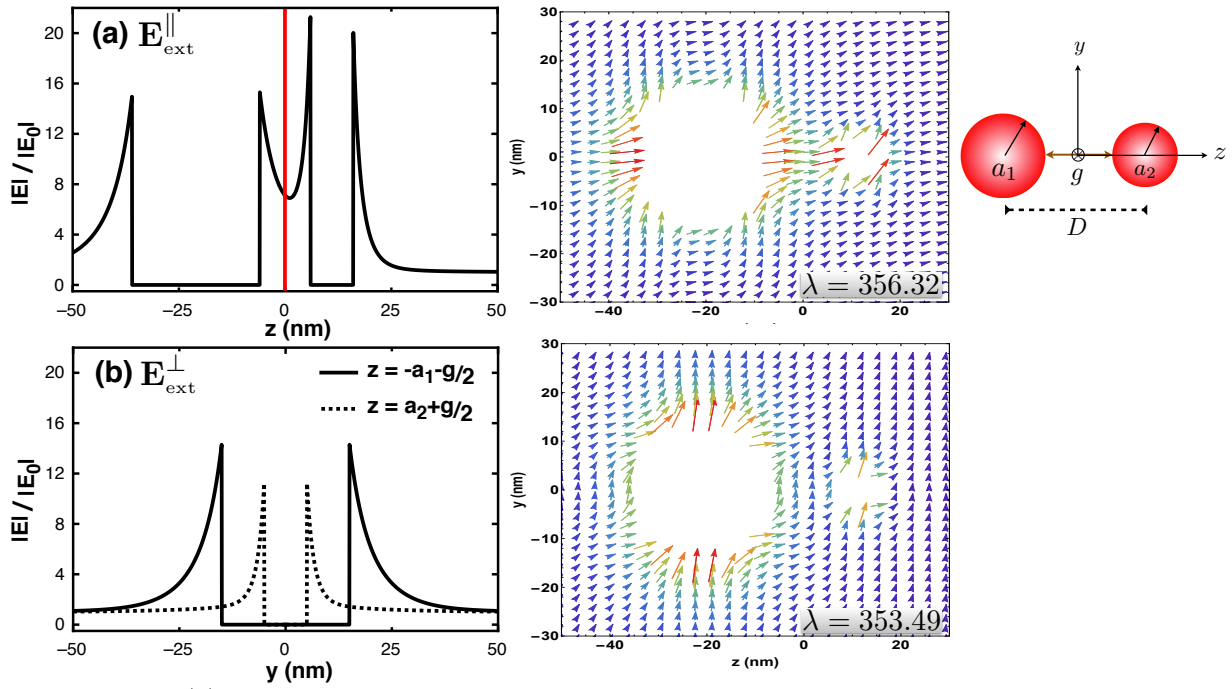


Figura 3.12: (a) Distribución espacial del aumento del campo cercano de un heterodímero de Ag en vacío a lo largo del eje de simetría para una polarización paralela y (b) a lo largo del eje y para una polarización perpendicular. Se muestran a la derecha las direcciones del campo eléctrico total para cada estado de polarización. El radio de las esferas es de $a_1 = 15$ nm y $a_2 = 5$ nm, respectivamente, y la separación interpartícula, g , de 12 nm.

Examinando la figura 3.12a, es claro que al aumentar el tamaño de una de las NPs, la distribución espacial del campo ya no es homogénea y que éste tiende a concentrarse en la superficie de la NP de menor tamaño. Aunque las esferas se encuentran suficientemente alejadas, donde la aproximación dipolar es válida, se puede observar cómo el máximo aumento del campo ya no estará en la superficie de ambas partículas cuando éstas tengan tamaños diferentes y estén muy próximas entre sí, sino que estará en la superficie de la esfera más pequeña, *i.e.*, en $\mathbf{r} = (0, 0, g/2)$. Esto contrasta con el homodímero, para el cual se mencionó anteriormente que dicho máximo se encuentra en $\mathbf{r} = (0, 0, \pm g/2)$. Por el contrario, inspeccionando la figura 3.12b, es posible observar cómo el aumento del campo cercano en la superficie de la partícula grande es mayor que en la superficie de la esfera pequeña. Cabe resaltar que este comportamiento está en acuerdo cualitativamente con resultados encontrados en la literatura para nanocascarones [105] o nanolentes [112, 113].

Materiales diferentes

En general, los resultados reportados en la literatura respecto a dímeros compuestos del mismo material es bastante extensa [2, 26, 27, 33, 72, 91, 95, 98, 104, 109, 114-117]. En contraste, las nanoestructuras compuestas de dos materiales diferentes reciben menos atención [107, 118-123]. El propósito es analizar el efecto que tiene sobre la respuesta óptica del sistema, el hecho de cambiar el material de una de las esferas que forman el dímero. Se consideró un dímero con esferas de igual tamaño ($a = 10$ nm) y a una separación interpartícula, g , de 12 nm. Una de las esferas está compuesta de Ag y la otra de Au. Se analizó la respuesta del heterodímero a una fuente externa polarizada en dirección paralela o perpendicular.

En la figura 3.13, se compara la eficiencia de absorción de un heterodímero de Ag–Au y la suma de las eficiencias correspondientes a esferas aisladas de Ag y Au.

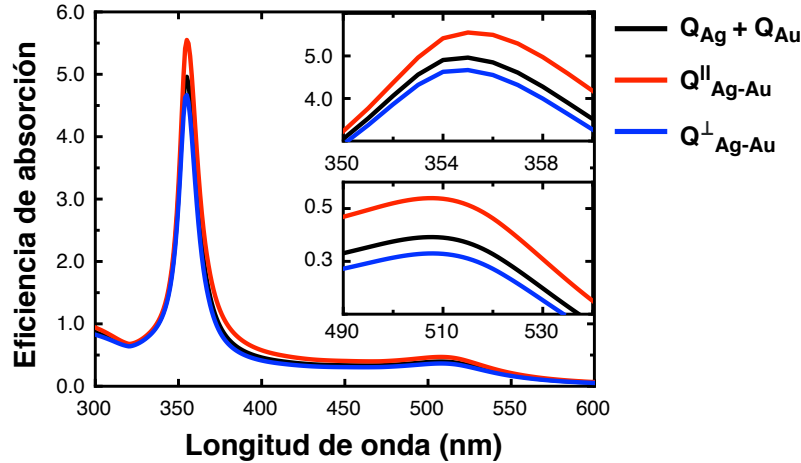


Figura 3.13: Comparación de la eficiencia de absorción de heterodímeros de Ag–Au en vacío y la suma de las eficiencias correspondientes a esferas aisladas de Ag y Au. El radio de las esferas es de 10 nm y la separación interpartícula, g , de 12 nm. Se muestran los espectros para ambas polarizaciones del campo externo.

Para separaciones interpartícula grandes, donde la aproximación dipolar es válida, la respuesta óptica de heterodímeros es indistinguible de la suma de las eficiencias de absorción de las nanoesferas individuales, cualquiera que sea la polarización del campo incidente, lo cual indica que a dicha distancia la interacción entre las esferas es débil. El espectro muestra dos picos de absorción alrededor de $\lambda = 354$ y 508 nm, los cuales se atribuyen a la RPS dipolar procedente de las esferas de Ag y Au, respectivamente. De igual forma, es posible calcular la eficiencia de absorción de las contribuciones individuales de cada NP a la eficiencia de absorción total del heterodímero, lo cual puede ser útil para lograr una interpretación más precisa de los resultados [121]. Al graficar las eficiencias de absorción de las contribuciones individuales de cada NP, se observó un fenómeno interesante en la eficiencia de absorción de la NP de Au, como se muestra en la figura 3.14.

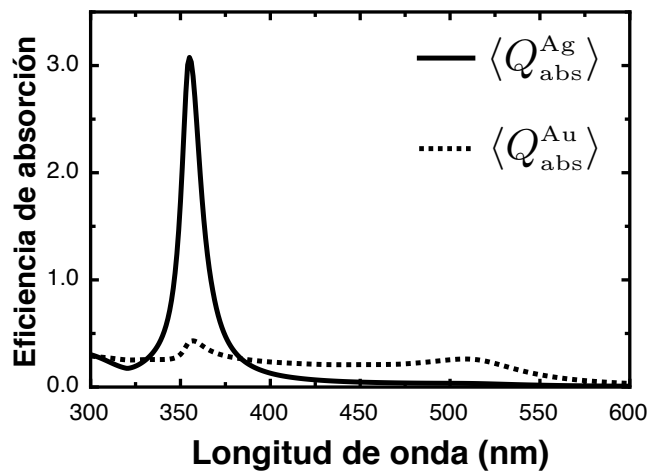


Figura 3.14: Contribuciones de las esferas de Ag y Au a la eficiencia de absorción del heterodímero Ag–Au. El radio de las esferas es de 10 nm y la separación interpartícula, g , de 12 nm. La forma de calcular $\langle Q^{\text{Ag}}_{\text{abs}} \rangle$ y $\langle Q^{\text{Au}}_{\text{abs}} \rangle$ se muestra en la referencia [121].

Dicho fenómeno, conocido como resonancia de Fano, fue descrito teóricamente por Bachelier *et al.* [118]. Ellos encontraron que la presencia de la resonancia de Fano en la eficiencia de absorción de la NP de Au era debido al acoplamiento entre la RPS localizada de la NP de Ag (el nivel “discreto”) y las transiciones interbanda de la NP de Au (el continuo), lo cual fue comprobado experimentalmente y explicado mediante el modelo de hibridación plasmónica por Sheikholeslami *et al.* [107]. En los últimos años, diferentes autores han estudiado heterodímeros de Ag–Au con el fin de encontrar la configuración óptima para producir una intensa señal de la resonancia de Fano [119-123]. En estos trabajos se describe el comportamiento de dicho fenómeno en función de los parámetros físicos del sistema, tales como, la separación interpartícula, el tamaño de las NPs, el índice de refracción del medio dieléctrico, entre otros, para más detalles véanse las referencias [118-123].

Recientemente, Sheikholeslami *et al.* [107] realizaron un estudio teórico y experimental sobre las propiedades ópticas de heterodímeros de Ag–Au y aunque el tamaño de su sistema fue diferente al que se mostró en la figura 3.13, permitió realizar una comparación cualitativa. En la figura 3.15, se muestra el espectro de absorción para una polarización paralela del campo externo, en el cual se observaron dos picos de absorción centrados alrededor de 354.8 y 507.63 nm, respectivamente. En la misma figura, se muestra la distribución espacial del aumento del campo cercano correspondiente a las longitudes de onda antes mencionadas.

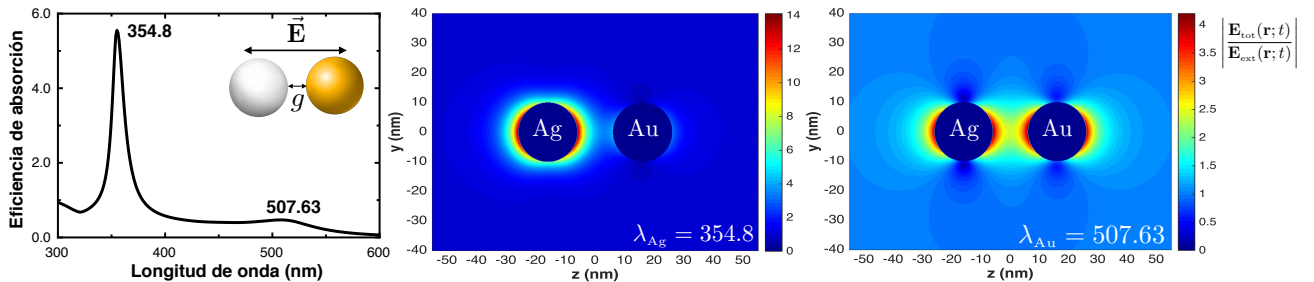


Figura 3.15: Respuesta óptica de heterodímeros de Ag–Au para polarización paralela del campo incidente. El radio de las esferas es de 10 nm y la separación interpartícula, g , de 12 nm.

Se observa que debido a la asimetría de la composición material de las esferas, la distribución espacial del campo cercano depende fuertemente del valor de λ . En la longitud de onda de resonancia de la Ag, $\lambda_{Ag} = 354.8$ nm, el campo eléctrico es asimétrico respecto al plano xy y se concentra alrededor de la esfera de Ag, *i.e.*, la principal contribución al campo proviene de la RPS dipolar de la Ag. Además, la presencia de una esfera de Au es crucial para que el sistema sea capaz de aumentar significativamente el campo eléctrico en la vecindad local de la nanoestructura, ya que el aumento del campo eléctrico cercano para esferas aisladas es menor, lo cual se hace más notorio cuando las esferas Ag–Au se aproximan [120]. Por el contrario, en la longitud de onda de resonancia del Au, $\lambda_{Au} = 507.63$ nm, el campo eléctrico se distribuye simétricamente hacia el punto medio de las esferas, como en los homodímeros. Más aún, el aumento del campo cercano es similar en ambas esferas, a pesar de que en λ_{Au} la esfera de Ag está, en principio, fuera de resonancia. Para explicar el por qué de lo anterior,

se recurre a las contribuciones individuales de cada esfera que forma el heterodímero en la polarizabilidad efectiva, ecs. (3.33) y (3.34), las cuales se grafican en la figura 3.16.

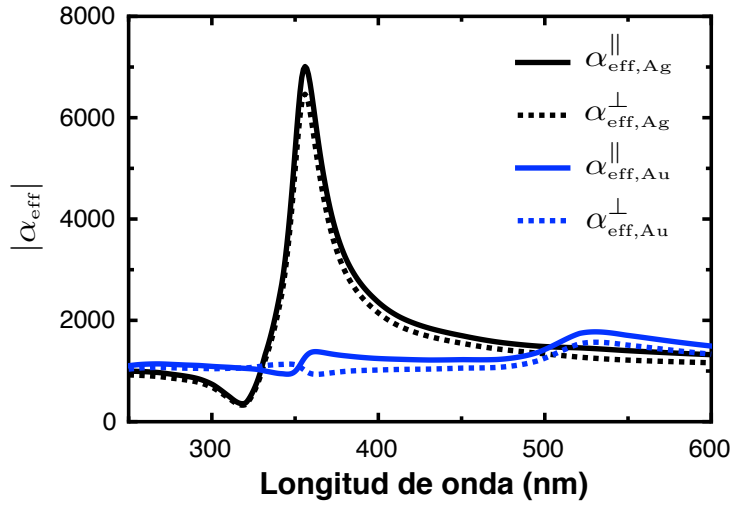


Figura 3.16: Norma de la polarizabilidad efectiva de las componentes individuales que forman el heterodímero Ag–Au con esferas de $a = 10$ nm y $g = 12$ nm, para ambas polarizaciones del campo externo.

Se puede apreciar que la contribución de la esfera de Au en λ_{Ag} es mucho menor en comparación a la de la Ag, lo cual es debido al hecho que a esta longitud de onda, la respuesta dieléctrica del Au se ve dominada por las transiciones interbanda (ver figura 1.3b). Por lo tanto, es razonable pensar que los electrones en el Au son significativamente menos sensibles al campo eléctrico generado por la RPS dipolar de la Ag, debido a que su comportamiento como electrones libres es menor. En consecuencia, alrededor de λ_{Ag} el aumento del campo cercano se debe prácticamente a la RPS dipolar de la esfera de Ag y, por lo tanto, éste se distribuye principalmente en la superficie de la esfera de Ag. Por otra parte, en la resonancia del Au, λ_{Au} , las contribuciones de ambas esferas es similar, como se aprecia en la figura 3.16. Esto quiere decir que los electrones en la Ag exhiben un mayor comportamiento como electrones libres a esta longitud de onda, por lo que dichos electrones pueden ser fácilmente influenciados por el campo eléctrico generado por la RPS dipolar del Au.

Por otro lado, en la figura 3.17, se muestra el comportamiento correspondiente para una polarización perpendicular del campo eléctrico incidente. En este caso, se observan de igual forma dos picos, uno centrado alrededor de 354.27 nm y el otro alrededor de 507.81 nm.

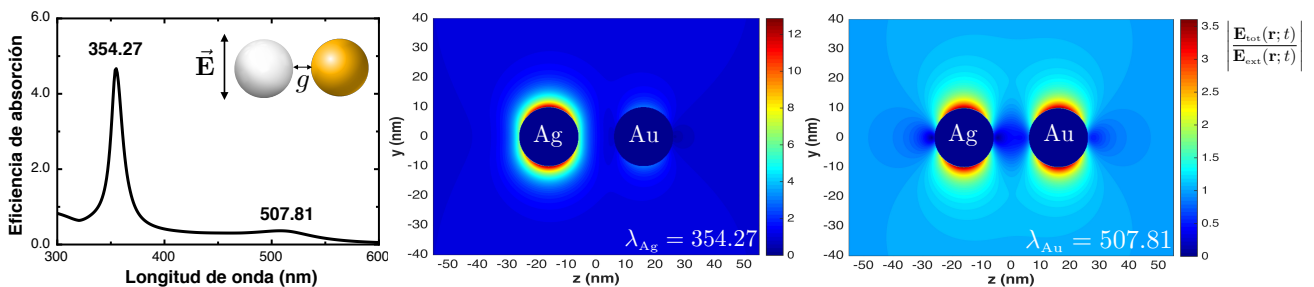


Figura 3.17: Respuesta óptica de heterodímeros de Ag–Au para una polarización perpendicular del campo incidente. El radio de las esferas es de 10 nm y la separación interpartícula, g , de 12 nm.

Se observa que, independientemente del valor de la λ incidente, los aumentos del campo cercano son similares a aquellos de homodímeros, mostrando para cada esfera dos ligeros aumentos del campo en la dirección de polarización del campo externo. La distribución espacial del campo es igualmente no homogénea debido a la asimetría de la composición material de las esferas. Y la explicación del por qué se distribuye el campo de esta manera es igualmente descrita por las contribuciones a la polarizabilidad efectiva del dímero (ver figura 3.16). Más aún, si cada esfera es considerada individualmente, los aumentos del campo cercano son similares a aquellos de esferas aisladas excitadas a la misma longitud de onda de resonancia, como se aprecia en la figura 3.18. Estas observaciones están en acuerdo con estudios anteriores, los cuales establecen que la interacción entre los campos inducidos por las NPs es muy débil bajo una excitación perpendicular del campo externo [104, 109, 110].

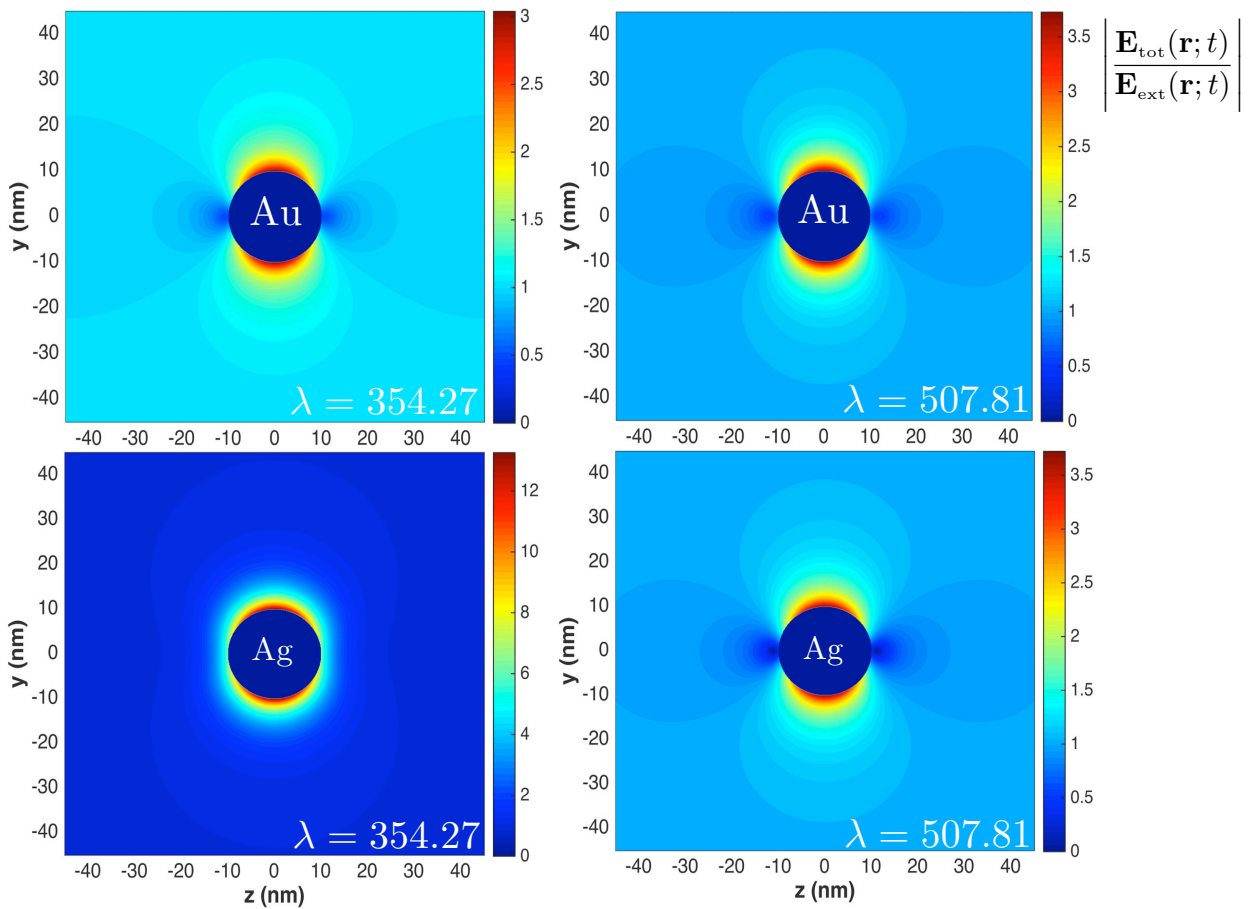


Figura 3.18: Distribución espacial del aumento del campo eléctrico cercano de esferas aisladas de Ag y Au en las longitudes de onda de resonancia correspondientes al heterodímico de la figura 3.17.

Vale la pena mencionar que los espectros de absorción de heterodímeros compuestos por materiales diferentes, exhiben dos corrimientos plasmónicos en lugar de uno como en el caso de los homodímeros, lo cual podría ser utilizado en el diseño de reglas plasmónicas (plasmon rulers, del inglés) más precisas haciendo uso de la dependencia de ambas longitudes de onda de resonancia sobre la separación interpartícula y con ello medir distancias en la nanoescala dentro de especies químicas o sistemas biológicos [27, 91, 124, 125].

3.2 Dímeros esféricos: contribuciones multipolares

En la sección anterior se calculó la respuesta óptica de dímeros esféricos considerando sólo las interacciones dipolares. A grandes rasgos, se encontró que, en el caso de esferas compuestas del mismo material, hay una sola RPS en cualquier situación. Se observó que al disminuir la separación interpartícula y aplicar un campo en la misma dirección en el que se alinean las esferas, la RPS presenta un corrimiento al rojo, así como un aumento en su intensidad, mientras que si el campo se aplica en dirección perpendicular, la RPS muestra un ligero corrimiento al azul, así como una tenue disminución en su intensidad. La aproximación dipolar permitió entender el comportamiento del sistema de manera global, no obstante, en esta aproximación el campo externo sólo induce un dipolo eléctrico sobre cada esfera. Sin embargo, entre más cercanas se encuentren las esferas, más inhomogéneo será el campo eléctrico local, por lo que, si queremos obtener una respuesta más precisa del sistema, es necesario considerar las distribuciones de carga de orden mayor al dipolar de una esfera inducidas por la interacción con las distribuciones de carga multipolares de la esfera cercana.

Considérese nuevamente el sistema mostrado en la figura 3.1. Para resolver este sistema incluyendo todas las interacciones multipolares, se recurre al sistema de ecuaciones (2.21), con $i, j = 1, 2$, $l = 1, 2, \dots$ y $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$. Según la geometría del sistema, $\mathbf{R}_{ij} = (R_{ij} = D, \theta_{ij} = 0, \phi_{ij} = 0)$, y de la ec. (2.15) se encuentra la siguiente propiedad [73]:

$$Y_{l+l'}^{m-m'}(0, \phi) = \sqrt{\frac{2l+2l'+1}{4\pi}} \delta_{mm'}, \quad (3.38)$$

la cual indica que $m = m'$, por lo que momentos multipolares con diferente distribución de carga azimutal no son capaces de interactuar, la cual es una condición de simetría que suprime el acoplamiento en el índice m y permite estudiar por separado el sistema de ecuaciones con diferente valor de m . Para $m = m'$, los coeficientes (2.18) se reducen a:

$$A_{lmi}^{l'mj} = (-1)^m \frac{4\pi}{D^{l+l'+1}} \frac{(l+l')!}{[(2l+1)(2l'+1)(l'+m)!(l+m)!(l'-m)!(l-m)]^{1/2}}. \quad (3.39)$$

Por lo tanto, con (3.39), la ec. (2.21) queda como:

$$\sum_{l'j} \left[-u(\omega) \delta_{ll'} \delta_{ij} + H_{lmi}^{l'mj} \right] x_{l'mj} = f_{1mi} \delta_{l1}, \quad (3.40)$$

donde $x_{l'mj} = q_{l'mj} / (l' a_j^{2l'+1})^{1/2}$ y

$$f_{1mi} = -\frac{a_i^{3/2}}{4\pi} V_{1m}^{\text{ext}}, \quad H_{lmi}^{l'mj} = n_0^l \delta_{ll'} \delta_{ij} + (-1)^{l'} \frac{(l' a_i^{2l'+1} a_j^{2l'+1})^{1/2}}{4\pi} A_{lmi}^{l'mj}. \quad (3.41)$$

En el sistema de ecuaciones no homogéneo (3.40), la delta de Kronecker indica que: el campo externo aplicado es constante ($l = 1$) en cada una de las NPs del sistema, por consiguiente, V_{1m}^{ext} es independiente del índice de posición i [72].

En consecuencia, se puede tomar el campo eléctrico incidente paralelo o perpendicular al eje de simetría (eje z), por lo que el índice m puede tomar sólo los valores $m = 0$ para polarización paralela y $m = \pm 1$ para polarización perpendicular. Los valores de V_{1m}^{ext} están definidos en la ec. (2.33). De aquí en adelante, nos restringimos sólo al estudio de homodímeros y heterodímeros con esferas compuestas del mismo material.

3.2.1 Homodímeros

Si las partículas del dímero son idénticas ($a_i = a_j = a$), sus momentos multipolares están relacionados a través de la condición [30, 70]:

$$q_{lm2} = (-1)^{l+1} q_{lm1}. \quad (3.42)$$

Con esta relación se puede realizar explícitamente la suma sobre el índice j en la ec. (3.40), por lo que el sistema resultante queda dado por:

$$\sum_{l'} \left[-u(\omega) \delta_{ll'} + H_{lm}^{l'm} \right] x_{l'm} = f_{1m} \delta_{l1}, \quad (3.43)$$

con $f_{1m} = f_{1m1} = f_{1m2}$, y

$$H_{lm}^{l'm} = n_0^l \delta_{ll'} - \frac{(ll')^{1/2} a^{l+l'+1}}{4\pi} A_{lm}^{l'm}, \quad (3.44)$$

donde $n_0^l = l/(2l+1)$ son los factores de depolarización multipolares de una esfera aislada y de (3.39) se encuentra que, la matriz que describe el acoplamiento entre los modos propios está dada por:

$$A_{lm}^{l'm} = \begin{cases} \frac{4\pi}{D^{l+l'+1}} \frac{(l+l')!}{ll'!} \left[\frac{1}{(2l+1)(2l'+1)} \right]^{1/2}, & \text{para } m = 0, \\ -\frac{4\pi}{D^{l+l'+1}} \frac{(l+l')!}{ll'!} \left[\frac{ll'}{(2l+1)(2l'+1)(l+1)(l'+1)} \right]^{1/2}, & \text{para } m = \pm 1. \end{cases} \quad (3.45)$$

Numéricamente, se limitó el número de ecuaciones lineales infinitas que aparecen en la ec. (3.43) para determinar los momentos multipolares de las NPs y con ellos calcular las propiedades ópticas de interés. Ya que $A_{lm}^{l'm}$ decrece conforme aumenta el valor de l o l' , se suprimieron todos los acoplamientos con l o l' mayores a cierto valor $L_{\text{máx}}$, el cual depende de las propiedades físicas del sistema. En consecuencia, el problema se reduce a diagonalizar la matriz real simétrica $H_{lm}^{l'm}$ de dimensión $L_{\text{máx}} \times L_{\text{máx}}$, para obtener sus valores y vectores propios y con ellos construir los momentos multipolares de las NPs, tal como se mostró en la sección 2.3. De lo anterior, se tiene que el valor de $L_{\text{máx}}$ es, dependiendo de la precisión deseada y en un cálculo dado, una función del parámetro de separación ($\sigma = D/2a$).

En la aproximación dipolar ($L_{\text{máx}} = 1$), hubo un sólo modo resonante ($s = 1$) caracterizado por un factor de depolarización y un peso de acoplamiento para cada estado de polarización del campo incidente. Así, asumiendo una convención similar, en la aproximación multipolar el s -ésimo modo resonante (con $s = 1, 2, \dots, L_{\text{máx}}$) está caracterizado por un factor de depolarización n_s^{\parallel} y un peso de acoplamiento $C^{\parallel}(s)$ para una polarización paralela del campo externo ($m = 0$) o por un factor de depolarización n_s^{\perp} y un peso de acoplamiento $C^{\perp}(s)$ para una polarización perpendicular ($m = \pm 1$). En este último caso cada solución es doblemente degenerada.

3.2.2 Eficiencia de absorción

Al diagonalizar la matriz (3.44) se obtuvieron sus valores y vectores propios, los cuales, como se estableció en el capítulo 2, están asociados a los factores de depolarización y a los pesos de acoplamiento, respectivamente. Una vez conocidos éstos, se calculó la eficiencia de absorción del dímero a través de las relaciones generales:

$$Q_{\text{abs}}^{\parallel} = -\frac{16\pi a \sqrt{\epsilon_{\text{med}}}}{3\lambda} \sum_{s=1}^{L_{\text{máx}}} \text{Im} \left\{ \frac{C^{\parallel}(s)}{u(\omega) - n_s^{\parallel}} \right\}, \quad (3.46)$$

$$Q_{\text{abs}}^{\perp} = -\frac{16\pi a \sqrt{\epsilon_{\text{med}}}}{3\lambda} \sum_{s=1}^{L_{\text{máx}}} \text{Im} \left\{ \frac{C^{\perp}(s)}{u(\omega) - n_s^{\perp}} \right\}, \quad (3.47)$$

las cuales se obtuvieron de las ecs. (2.34) y (2.35) con

$$C^{\parallel}(s) \equiv |\mathbb{U}_{101}^s|^2, \quad C^{\perp}(s) \equiv |\mathbb{U}_{111}^s|^2, \quad (3.48)$$

y a que las partículas del dímero son idénticas ($a_i = a_j = a$, para $i, j = 1, 2$), además de tomar por conveniencia $A = \pi a^2$ como la sección transversal geométrica. Lo que resta para conocer la propiedad óptica en cuestión, es considerar el modelo que describa la función dieléctrica de las NPs (*v.g.*, a través de la ec. (1.19), datos experimentales, modelo de Drude, etc.) y del medio en el que están inmersas, por medio de la variable espectral, $u(\omega)$, ec. (2.3).

Criterio de convergencia

En principio, el valor máximo de la serie multipolar es infinito si se consideran todas las interacciones multipolares del sistema, sin embargo, esto conlleva a un problema de complejidad computacional inherente, por lo que resultó necesario limitar el número de interacciones multipolares. Para justificar este hecho, lo primero que se estableció fue un criterio que fije el orden máximo $L_{\text{máx}}$ en la serie multipolar requerido para que la solución sea convergente y la comparación con otros métodos sea congruente, pero principalmente se disminuya al máximo el costo computacional sin perder precisión en los resultados. El valor de $L_{\text{máx}}$ depende de las propiedades físicas del sistema, *v.g.*, el tamaño de las partículas, la separación entre ellas, entre otros, y se elige de manera tal que la interacción multipolar haya convergido para la propiedad óptica de interés.

Para obtener este criterio, se investigó la convergencia del orden multipolar requerido en función del parámetro de separación ($\sigma = D/2a$). La convergencia es definida como el valor de $L_{\text{máx}}$ necesario para el cual el error relativo de la eficiencia de absorción, a un parámetro de separación σ fijo, no sea mayor al 1%, *i.e.*, que la diferencia entre la misma cantidad física calculada con $L_{\text{máx}}$ y $L_{\text{máx}} + 1$ no sea mayor al 1%.¹ Cuando se ha alcanzado este criterio, se dice que la solución converge para el valor de $L_{\text{máx}}$. El estudio está limitado a tratar NPs de 20 nm de radio como máximo y una separación interpartícula, g , de 0.5 nm, *i.e.*, $\sigma = D/2a = 40.5/40 = 1.0125$. Lo anterior es justificable, primero porque el formalismo actual de la RE sólo permite estudiar NPs con tamaños menores o iguales a 40 nm de diámetro (donde se pueden ignorar los efectos de retardo) y segundo, para evitar efectos cuánticos, *v.g.*, tunelamiento de electrones [33-37], los cuales no son considerados en la metodología establecida en el capítulo 2.

El criterio que se obtuvo corresponde a los modos paralelos, *i.e.*, aquellos modos excitados por un campo externo polarizado en dirección paralela al eje de simetría. El resultado, analizando la eficiencia de absorción a través de (3.46), se muestra en la figura 3.19.

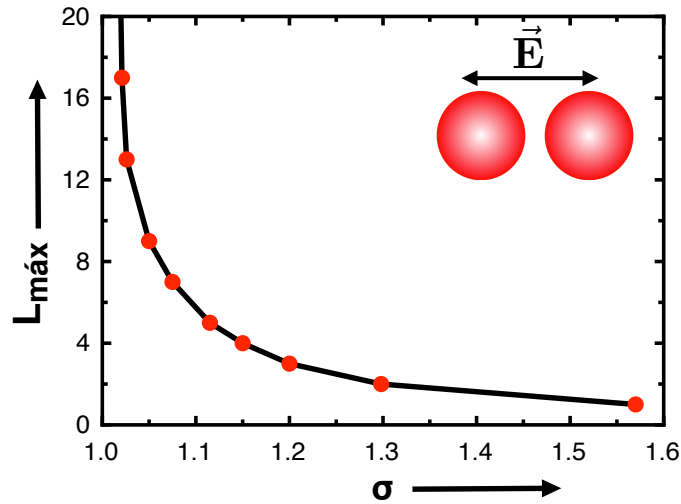


Figura 3.19: Orden multipolar $L_{\text{máx}}$ que se necesita mantener en la serie multipolar para que la solución del modo dipolar se encuentre dentro del 1% del resultado exacto.

Se encontró que la aproximación dipolar ($L_{\text{máx}} = 1$) es válida para $\sigma \gtrsim 1.56$, la cuadrupolar ($L_{\text{máx}} = 2$) para $\sigma \gtrsim 1.30$, la octupolar ($L_{\text{máx}} = 3$) para $\sigma \gtrsim 1.20$, la hexadecapolar ($L_{\text{máx}} = 4$) para $\sigma \gtrsim 1.15$ y así sucesivamente. Más aún, la gráfica muestra que el número de términos necesarios en la serie multipolar para lograr la convergencia sobre la posición de resonancia del modo dipolar, diverge conforme las esferas se aproximan. Sin embargo, el valor de $L_{\text{máx}}$ empleado para encontrar convergencia en el sistema, en las condiciones descritas, y sin perder precisión en la solución, fue de 50. Es decir, para un par de esferas de 20 nm de radio y una separación interpartícula de 0.5 nm, es suficiente con diagonalizar la matriz definida en (3.44), de $L_{\text{máx}} \times L_{\text{máx}}$ con $L_{\text{máx}} = 50$ para lograr la convergencia de la propiedad óptica en cuestión.

¹El enfoque fue realizado sobre la posición de resonancia del modo dipolar, ya que éste resultó el de máxima intensidad en todos los casos estudiados aquí.

Para los modos perpendiculares, se encontró que la serie multipolar converge más rápidamente. Para la excitación perpendicular, *v.g.*, el efecto del acoplamiento multipolar sobre la posición de resonancia del modo dipolar es pequeña y la aproximación cuadrupolar ($L_{\text{máx}} = 2$) es suficiente para su convergencia, incluso a σ 's muy pequeños; de igual forma, sobre la posición del modo cuadrupolar se requiere la aproximación octupolar ($L_{\text{máx}} = 3$) y para el modo octupolar, la aproximación 32-polar ($L_{\text{máx}} = 5$), y así sucesivamente, para lograr la convergencia. En síntesis, se requiere un valor de $L_{\text{máx}}$ relativamente pequeño, del orden de 10, para encontrar una solución exacta y al mismo tiempo congruencia con otros métodos de solución para una polarización perpendicular del campo externo incidente.

Para corroborar lo anterior, en la figura 3.20, se muestra el comportamiento de los modos resonantes de orden más bajo, los cuales como se dijo antes, ocurren para ciertos valores especiales de la función dieléctrica y están definidos a través de los polos de (3.46) o (3.47) para una polarización paralela o perpendicular del campo externo, respectivamente. En concreto:

$$-\epsilon^* = \frac{1}{n_s^{\parallel}} - 1 \quad \text{o} \quad -\epsilon^* = \frac{1}{n_s^{\perp}} - 1,$$

donde n_s^{\parallel} y n_s^{\perp} son los respectivos factores de depolarización o valores propios de la matriz (3.44), para una polarización paralela o perpendicular del campo externo.

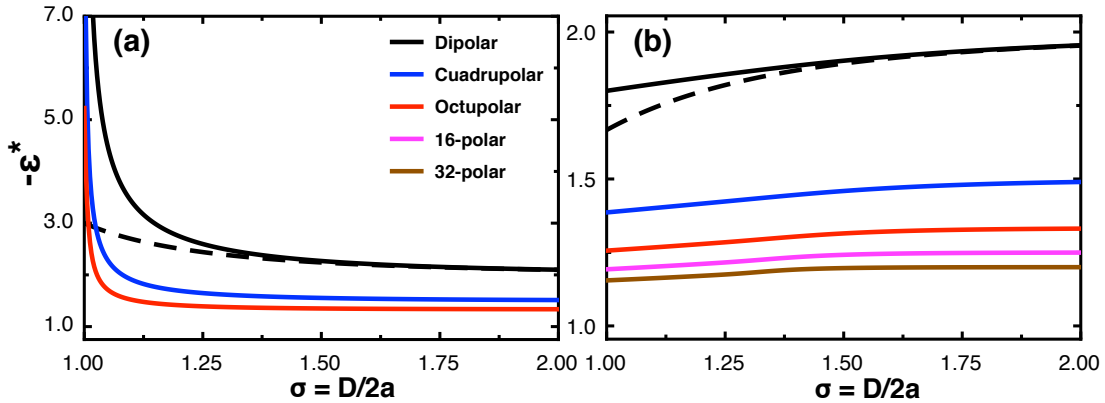


Figura 3.20: Valor de $-\epsilon^*$ para los modos normales de un dímero de NPs idénticas en función de σ , para un campo (a) paralelo y (b) perpendicular. Las líneas punteadas representan las soluciones en la aproximación dipolar, figura 3.2b, y las líneas sólidas soluciones completamente convergentes. Las curvas correspondientes para los modos normales 16- y 32-polar han sido excluidos de la gráfica en (a) para una mejor visualización, sin embargo, tienen un comportamiento similar a los anteriores.

Primeramente, se comprueba cómo la aproximación dipolar falla para $\sigma < 1.5$ [30]. Igualmente, de la figura 3.20b, es claro que todos los modos resonantes son convergentes para una polarización perpendicular del campo externo, incluso para esferas muy cercanas. Por el contrario, de la figura 3.20a, se observa cómo las soluciones de los diferentes modos resonantes divergen conforme las esferas se aproximan cuando el campo externo se aplica en dirección paralela al eje de simetría. Esto último confirma el hecho de que se necesita un valor grande de $L_{\text{máx}}$ para lograr la convergencia de los modos resonantes paralelos para esferas muy próximas. De igual manera, es posible observar que cuando las partículas están muy alejadas, los valores

de ϵ^* tienden al correspondiente de una esfera aislada, *i.e.*, $-(l+1)/l$, para $l = 1, 2$, etc., como era de esperarse [30]. El resultado de la figura 3.20 indica las condiciones de resonancia de los distintos modos en función del parámetro de separación y para cada polarización del campo externo, lo cual resulta de gran utilidad para encontrar las frecuencias de resonancia de los distintos modos plasmónicos [30, 126]. El conocimiento de estas frecuencias, permitirá manipular las propiedades ópticas de un sistema controlando las propiedades físicas del mismo.

Polarización paralela

En la figura 3.21, se muestra el comportamiento de los factores de depolarización del modo (a) n_1^{\parallel} dipolar y (b) n_2^{\parallel} cuadrupolar, en función de σ , para un dímero bajo la acción de un campo externo paralelo al eje de simetría y considerando las aproximaciones multipolares $L_{\text{máx}} = 2, 10$ y 40. Se muestran sólo los factores de depolarización de los modos de orden más bajo, ya que los factores de órdenes posteriores tienen un comportamiento similar.

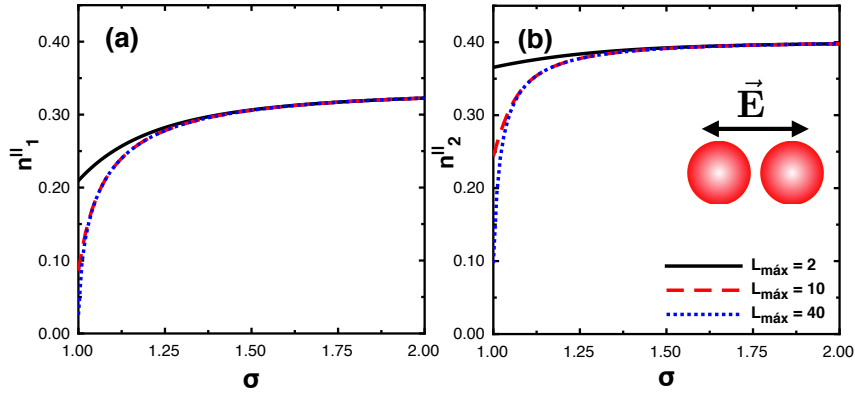


Figura 3.21: Factor de depolarización (a) dipolar y (b) cuadrupolar en función de $\sigma = D/2a$. $L_{\text{máx}}$ etiqueta el orden de la aproximación multipolar considerada. Resultados reproducidos de la referencia [70].

Se observa que conforme disminuye la separación entre las esferas, el valor de n_s^{\parallel} decrece abruptamente al aumentar el valor de $L_{\text{máx}}$, lo cual indica que cuando $\sigma \rightarrow 1$ se requiere un orden multipolar mayor $L_{\text{máx}}$ para la convergencia de los modos resonantes. Por el contrario, cuando las esferas se alejan, dichos factores tienen el comportamiento límite ($\sigma \rightarrow \infty$) esperado en la secuencia $n_0^l = l/(2l+1)$ para $l = 1, 2, 3, \dots$, *i.e.*, los factores de depolarización de una esfera aislada ($1/3, 2/5, 3/7, \dots$).

La figura 3.22, muestra los pesos de acoplamiento $C^{\parallel}(s)$ de los primeros modos multipolares, correspondientes a los n_s^{\parallel} , en las aproximaciones multipolares (a) 2, (b) 10 y (c) 40. Este análisis es de gran utilidad, ya que nos permite predecir que a separaciones muy pequeñas, el modo dipolar deja de ser el modo de mayor acoplamiento, *v.g.*, en la aproximación multipolar $L_{\text{máx}} = 10$, el modo cuadrupolar es dominante, mientras que el hexadecapolar lo es con $L_{\text{máx}} = 40$. Esto indica que cuando las NPs están muy cercanas, éstas absorben energía predominantemente en las excitaciones de los modos de superficie de orden mayor al dipolar. Nótese además que los pesos de acoplamiento satisfacen la regla de suma $\sum_s C^{\parallel}(s) = 1$ en todos los casos, independientemente del valor de $L_{\text{máx}}$.

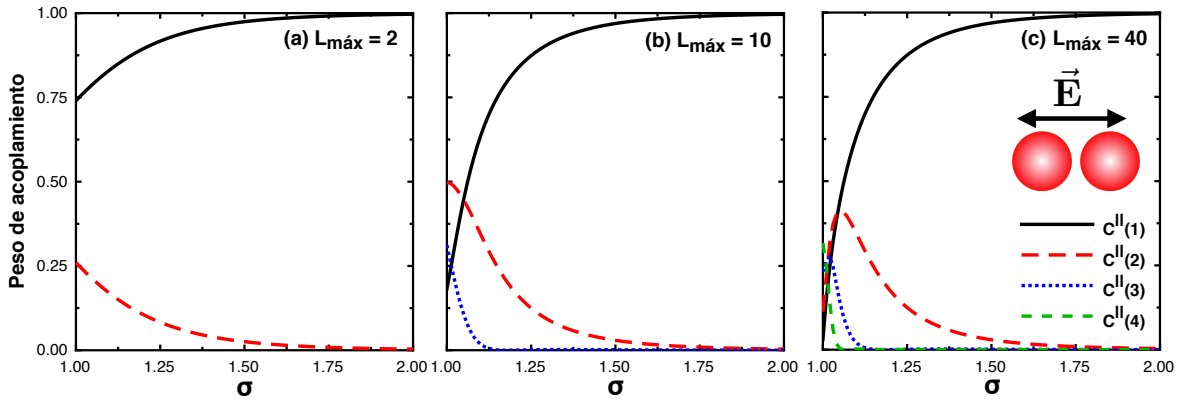


Figura 3.22: Pesos de acoplamiento de los primeros modos multipolares excitados por un campo externo paralelo. Se muestran los valores de los pesos más significativos. Resultados reproducidos de la referencia [70].

En la figura 3.23, se muestra la eficiencia de absorción (3.46) de dímeros de Ag y Au en aire o en agua. Las esferas tienen radios de 20 nm y están separadas en tres casos diferentes.

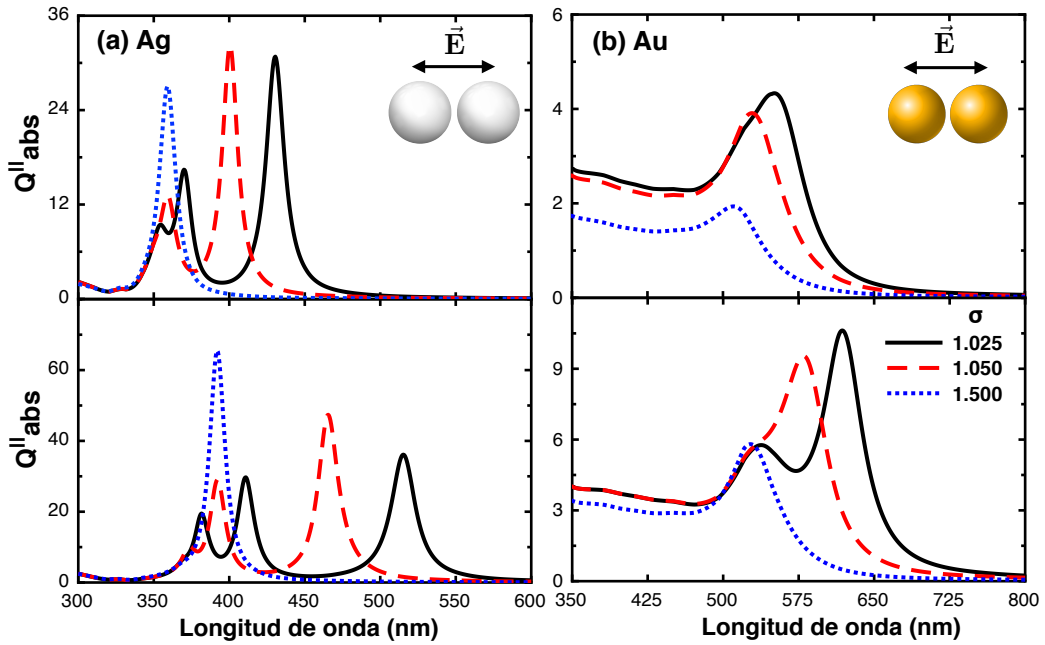


Figura 3.23: (a) Eficiencia de absorción de un dímero de Ag y (b) Au, a diversos parámetros de separación e inmersos en aire ($\epsilon_{\text{med}} = 1$, panel superior) o en agua ($\epsilon_{\text{med}} = 1.77$, panel inferior).

Se observa cómo los modos de orden mayor al dipolar van adquiriendo mayor importancia conforme las esferas se aproximan. Es decir, la intensidad asociada a las RPSs de orden mayor crece considerablemente, lo cual permite afirmar que a cierta separación, alguno de estos modos puede ser el modo dominante al absorber la mayor cantidad de energía (ver figura 3.22). De igual forma, se presenta un corrimiento al rojo de las RPSs conforme se acercan las NPs. Lo anterior quiere decir que, mientras más pequeño sea el valor de n_s^{\parallel} , mayor será el corrimiento al rojo (ver figura 3.21). Por consiguiente, los modos resonantes multipolares de orden mayor se presentan, en general, a longitudes de onda más cortas. Finalmente, al cambiar el valor de ϵ_{med} resulta posible identificar mejor las RPSs multipolares, ya que se aumenta la intensidad de las mismas, asimismo presentan un corrimiento al rojo [3]. Esto es debido a que el medio dieléctrico también es capaz de absorber la luz incidente, por lo cual, la

energía es transferida más eficientemente a los modos resonantes. Estas observaciones han sido verificadas experimentalmente por Kumbhar *et al.* [127], quienes lograron la síntesis de NPs de Ag de diferentes tamaños e identificaron diversos PSs asociados a distintas distribuciones de carga.

Por último, en la figura 3.24, se compara la eficiencia de absorción de un dímero con esferas de 10 o 20 nm de radio y para una separación interpartícula de 1 nm e inmersos en aire ($\epsilon_{\text{med}} = 1$) o en agua ($\epsilon_{\text{med}} = 1.77$).

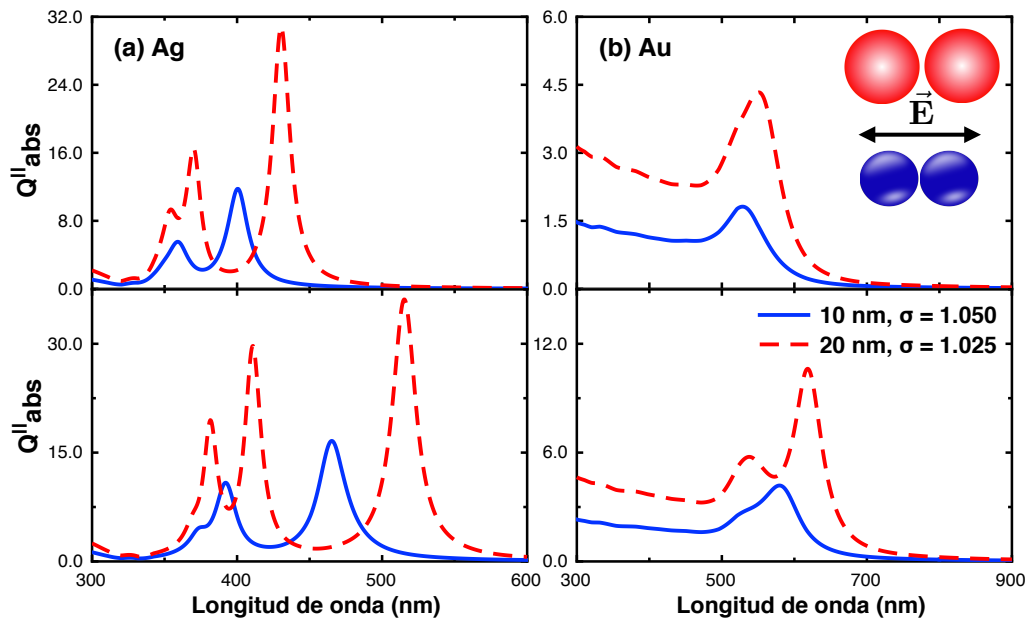


Figura 3.24: (a) Eficiencia de absorción de un dímero de Ag y (b) de Au. El radio de las esferas son de 10 y 20 nm, respectivamente, y la separación interpartícula, g , es de 1 nm. El panel superior muestra la respuesta del dímero inmerso en aire y el panel inferior inmerso en agua.

Se observa cómo el efecto del tamaño de las NPs también influye en la respuesta óptica del dímero, ya que se encontró que al aumentar el radio de las NPs, más modos de superficie o RPS aparecen en los espectros de absorción, lo cual es debido a que el desplazamiento de la nube de electrones se hace más inhomogéneo, tal que, distribuciones de carga multipolares de orden mayor al dipolar son inducidas [43]. Además, se observó un aumento en intensidad y un corrimiento al rojo en la posición de los distintos modos de superficie, como era de esperarse [3, 43]. Cabe destacar una regla importante, radios más grandes implican un valor de $L_{\text{máx}}$ más grande para la convergencia de los modos ópticamente activos y así, las propiedades ópticas de interés.

Polarización perpendicular

Lo anterior, fueron los resultados obtenidos para una polarización paralela del campo externo. A continuación, se muestran los correspondientes para una polarización perpendicular. En la figura 3.25, se presenta una situación similar a la figura 3.21, salvo por el estado de polarización de la luz incidente.

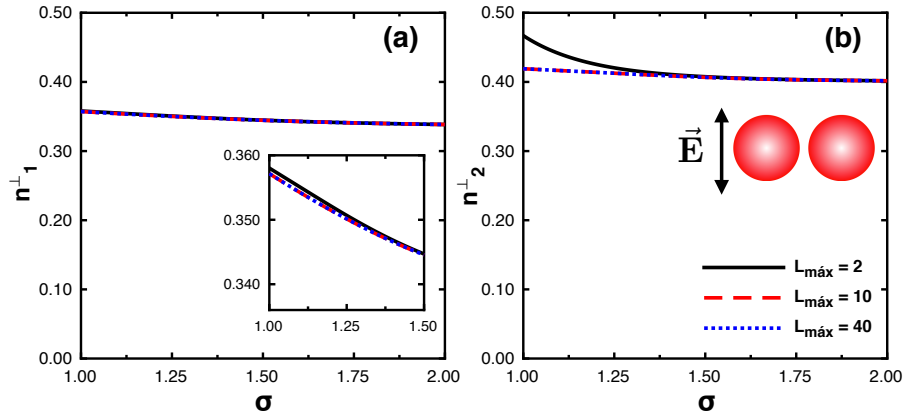


Figura 3.25: Factor de depolarización (a) dipolar y (b) cuadrupolar en función de $\sigma = D/2a$. Resultados reproducidos de la referencia [70].

La convergencia para los n_s^\perp es más rápida, *i.e.*, el valor de $L_{\text{máx}}$ que se necesita para la convergencia en la solución es menor, incluso para esferas muy cercanas. Por ejemplo, para los modos mostrados, la aproximación multipolar con $L_{\text{máx}} = 10$ y 40 son iguales, hecho que no sucedía para una polarización paralela del campo externo. Asimismo, conforme σ disminuye, todos los valores de n_s^\perp aumentan, caso contrario a lo que ocurre con los n_s^\parallel . Más aún, a diferencia de los modos paralelos, aquí el desplazamiento en la posición de las RPSs del sistema es pequeño, el cual depende del valor de n_s^\perp , tal que a cierta aproximación dicho desplazamiento es imperceptible. En contraste, para esferas lejanas los n_s^\perp tienden igualmente al comportamiento límite ($\sigma \rightarrow \infty$) esperado en la secuencia $n_0^l = l/(2l + 1)$ para $l = 1, 2, 3, \dots$, etc. Este último comportamiento, corrobora el hecho que cuando las esferas están muy alejadas entre sí, la respuesta óptica del sistema es independiente del estado de polarización del campo externo incidente.

Por su parte, la figura 3.26 muestra los pesos de acoplamiento $C^\perp(s)$ de los primeros modos multipolares correspondientes a los n_s^\perp , en las mismas condiciones que los mostrados en la figura 3.22, salvo por el estado de polarización del campo externo.

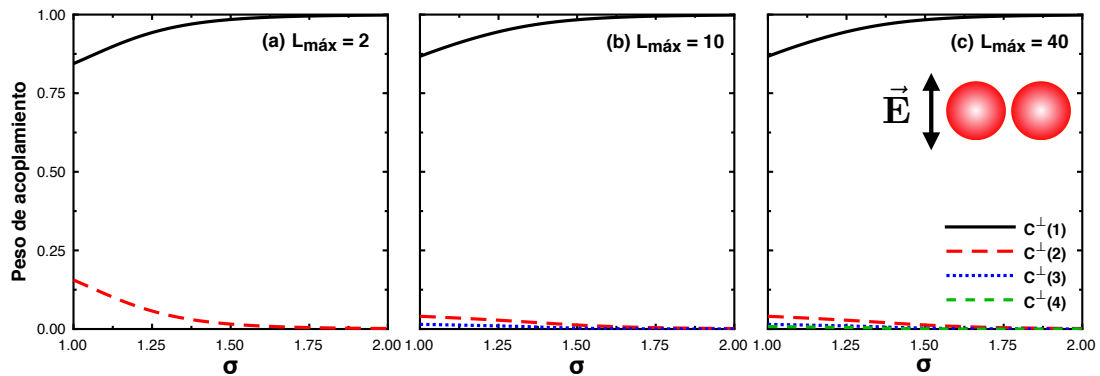


Figura 3.26: Pesos de acoplamiento de los modos multipolares excitados por un campo perpendicular. Se muestran los valores de los pesos más significativos. Resultados reproducidos de la referencia [70].

A diferencia de una polarización paralela, aquí el modo dipolar siempre es el modo dominante en toda aproximación multipolar considerada y a cualquier separación interpartícula. De igual forma, los pesos de acoplamiento de todos los modos resonantes satisfacen la regla de suma $\sum_s C^\perp(s) = 1$ en todos los casos, independientemente del valor de $L_{\text{máx}}$.

En la figura 3.27, se muestra la eficiencia de absorción (3.47) de un dímero de Ag en las mismas condiciones en las que se calculó en la figura 3.23, con la diferencia que el campo externo incide perpendicular al eje de simetría. Esto con el fin de hacer una comparación directa y ver el efecto que tiene, sobre la respuesta del sistema, el cambiar el estado de polarización.

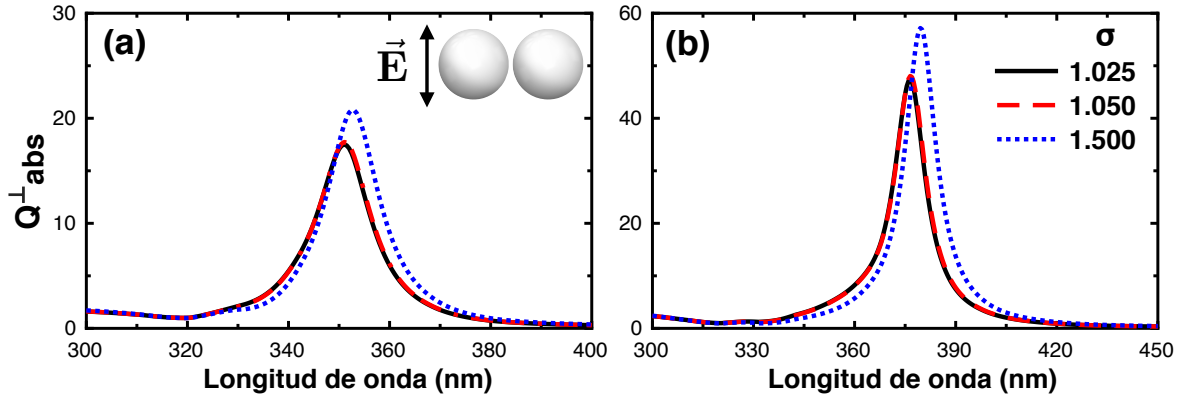


Figura 3.27: Eficiencia de absorción de un dímero de Ag inmerso en (a) aire o en (b) agua con esferas de 20 nm de radio, para una polarización perpendicular del campo externo y variando el parámetro de separación, σ .

Se aprecia un sólo modo de superficie, independientemente de la aproximación multipolar, separación interpartícula, tamaño o material de las NPs o medio dieléctrico considerado, a diferencia de los diversos modos observados para una polarización paralela del campo externo. Igualmente, se observó que conforme la separación interpartícula se hace más pequeña, se presenta un ligero corrimiento al azul, así como una reducción en la intensidad de la RPS. Mientras más grande sean los n_s^\perp , mayor será el corrimiento al azul, sin embargo, este corrimiento será casi imperceptible como se puede deducir de la figura 3.25. Lo anterior, está en acuerdo con lo obtenido con la aproximación dipolar presentada en secciones anteriores.

Finalmente, en la figura 3.28, se muestra la longitud de onda máxima de la RPS dipolar en función de la separación interpartícula o entre sus superficies, g . Se muestra el comportamiento para esferas de (a) Ag y (b) Au con diferentes tamaños e inmersas en vacío y para ambas polarizaciones del campo externo incidente.

A partir de la figura 3.28, resulta posible sustraer y/o confirmar parte de la información establecida anteriormente. Primeramente, para un campo polarizado en dirección al eje de simetría, el modo de superficie dipolar presenta un notable corrimiento al rojo conforme las esferas se aproximan, asimismo, dicho corrimiento es superior para esferas de mayor tamaño. En contraste, para un campo polarizado perpendicularmente, el modo muestra un ligero corrimiento al azul al acercarse las esferas, el cual es un tanto mayor para esferas más grandes. Por último, el decaimiento de la posición de resonancia, para una polarización paralela, puede ser aproximada mediante una función exponencial con la separación interpartícula, g , de la forma $y = be^{-\frac{(g/2a)}{\tau}}$ con τ la constante de decaimiento y b una constante [27].

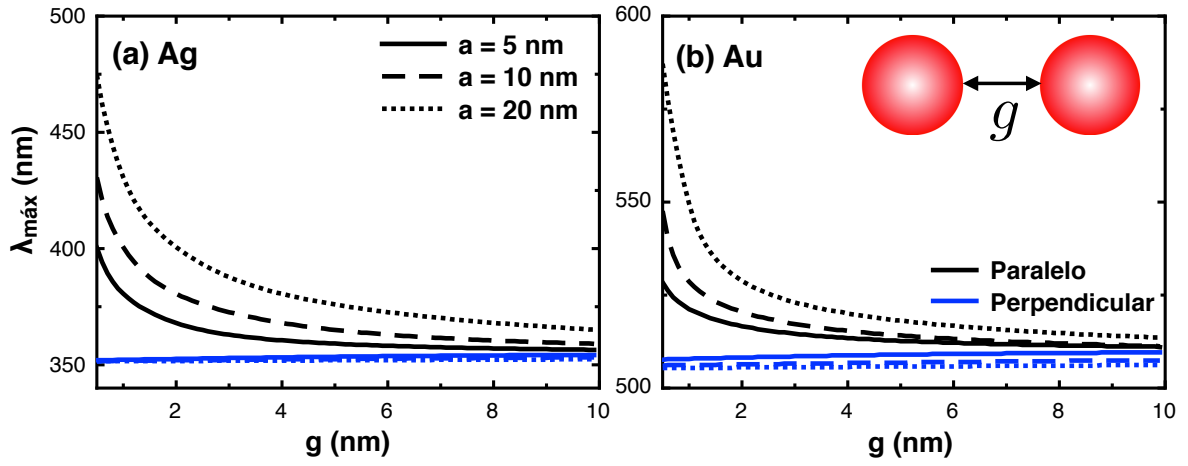


Figura 3.28: Longitud de onda de la posición de resonancia del modo dipolar para un sistema de dos esferas idénticas en función de la separación interpartícula, g .

Esta dependencia de la longitud de onda de resonancia con la separación interpartícula puede ser de utilidad para diseñar reglas plasmónicas que determinen o midan distancias en la nanoescala dentro de las especies químicas o en sistemas biológicos [27, 91, 124, 125].

3.2.3 Aumento del campo eléctrico cercano

Al igual que en la aproximación dipolar, el aumento del campo eléctrico cercano, incluyendo interacciones multipolares, puede ser calculada si se conocen los momentos multipolares de las partículas del sistema. Esta propiedad tan peculiar no había sido tratada a detalle con anterioridad usando la RE, por lo cual, primero se tuvo que encontrar una expresión que permitiese analizar la misma. La expresión fue establecida por conveniencia en la última sección del capítulo 2, como complemento a la metodología que se utilizó.

En la figura 3.29, se muestra el efecto de la separación interpartícula sobre el aumento del campo cercano de dímeros de (a) Ag inmersos en aire y de (b) Au inmersos en agua, evaluado en la longitud de onda de resonancia dipolar correspondiente (ver figura 3.30). Las esferas están distanciadas a una separación interpartícula de $g = 1, 2, 5$ y 12 nm, respectivamente.

El aumento del campo cercano crece al disminuir la separación interpartícula, tal como se aprecia de la figura 3.29. Más aún, si la separación interpartícula es g y el diámetro de la partícula es $2a$, se demuestra, por electromagnetismo clásico, que para $g < 2a$, las interacciones del campo cercano dominan y decaen de acuerdo a $g^{-(l+l'+1)}$, donde $l, l' = 1, 2, 3, \dots$, para las interacciones dipolares, cuadrupolares, octupolares, etc., respectivamente, así $|\mathbf{E}_{\text{tot}}(\mathbf{r}; t)/\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t)| \propto g^{-(l+l'+1)}$ [39, 126]. En conclusión, con el fin de maximizar la amplificación del campo eléctrico cercano es imprescindible manipular separaciones interpartícula relativamente pequeñas, *i.e.*, $g \ll 2a$. En adición, en la subsección 3.1.4 ya se ha establecido que el máximo aumento del campo cercano, para esferas idénticas, estará en $\mathbf{r} = (0, 0, \pm g/2)$, *i.e.*, las superficies de las esferas, cuando el campo eléctrico externo incida paralelamente al eje de simetría del dímero. No obstante, para una estimación rápida del orden de magnitud del aumento del campo cercano, se obtuvo una expresión que permite

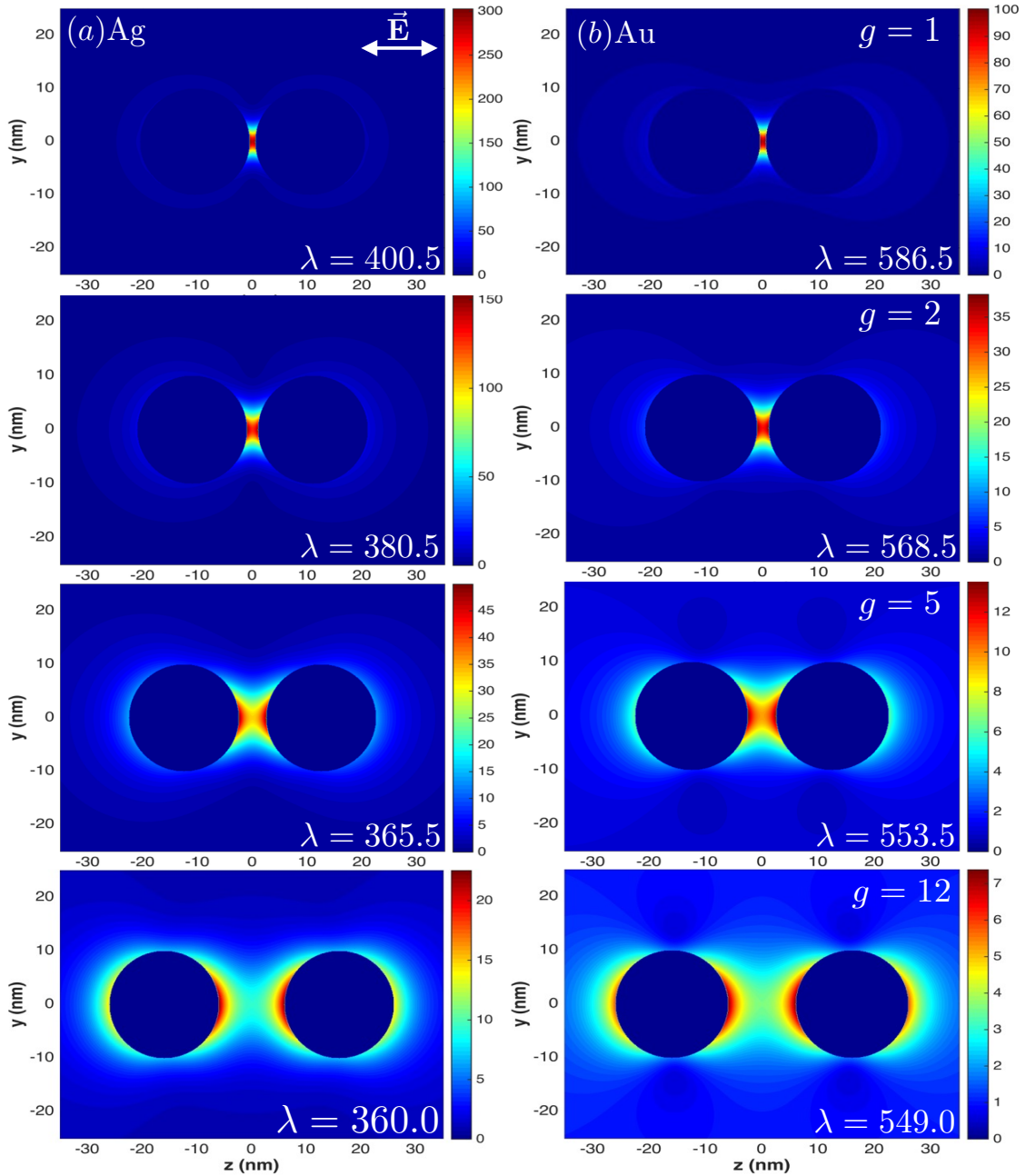


Figura 3.29: Efecto de la separación interpartícula ($g = 1, 2, 5$ y 12 nm) sobre el aumento del campo cercano de dímeros de (a) Ag en vacío y de (b) Au en agua, para una polarización paralela del campo externo incidente.

determinar su valor en el punto medio de las esferas, *i.e.*, en $\mathbf{r}_0 = (0, 0, 0)$, el cual estará dado por:

$$\left| \frac{\mathbf{E}_{\text{total}}^{\parallel}(\mathbf{r}_0; t)}{\mathbf{E}_{\text{ext}}^{\parallel}(\mathbf{r}; t)} \right| = \left| 1 - \sum_{l=1}^{L_{\text{máx}}} \left[\frac{4l(l+1)^2}{3(2l+1)} \right]^{1/2} \frac{1}{\sigma^{l+2}} \sum_{s=1}^{L_{\text{máx}}} \frac{C_1^{l,\parallel}(s)}{u(\omega) - n_s^{\parallel}} \right|, \quad (3.49)$$

donde

$$C_1^{l,\parallel}(s) = \mathbb{U}_{l0}^s (\mathbb{U}^{-1})_s^{l0},$$

la cual fue obtenida de la relación general (2.29) y $\sigma = D/2a$, con D la distancia de centro a centro y a el radio de las esferas. La ec. (3.49) es relevante, ya que permite deducir rápidamente y de manera precisa, el orden de magnitud del aumento del campo eléctrico

cercano en el punto medio del dímerno, en el cual puede colocarse una molécula para su análisis [25]. La ec. (3.49) es más precisa en comparación a (3.31), debido a que ahora es posible incluir las interacciones multipolares, a través del valor de $L_{\text{máx}}$, que surgen por el acoplamiento plasmónico entre las esferas mismas y el campo externo incidente.

Por otro lado, en la figura 3.30, se muestra la respuesta óptica de dímeros de (a) Ag en vacío y de (b) Au inmersos en agua. El radio de las esferas es de 10 nm, la polarización del campo externo es paralela al eje de simetría y se varía la separación interpartícula, g . La finalidad fue realizar un estudio sistemático de la respuesta óptica incluyendo las interacciones multipolares, fijando la geometría y variando las propiedades dieléctricas del dímerno y el medio que lo rodea, lo cual muestra el potencial de la RE.

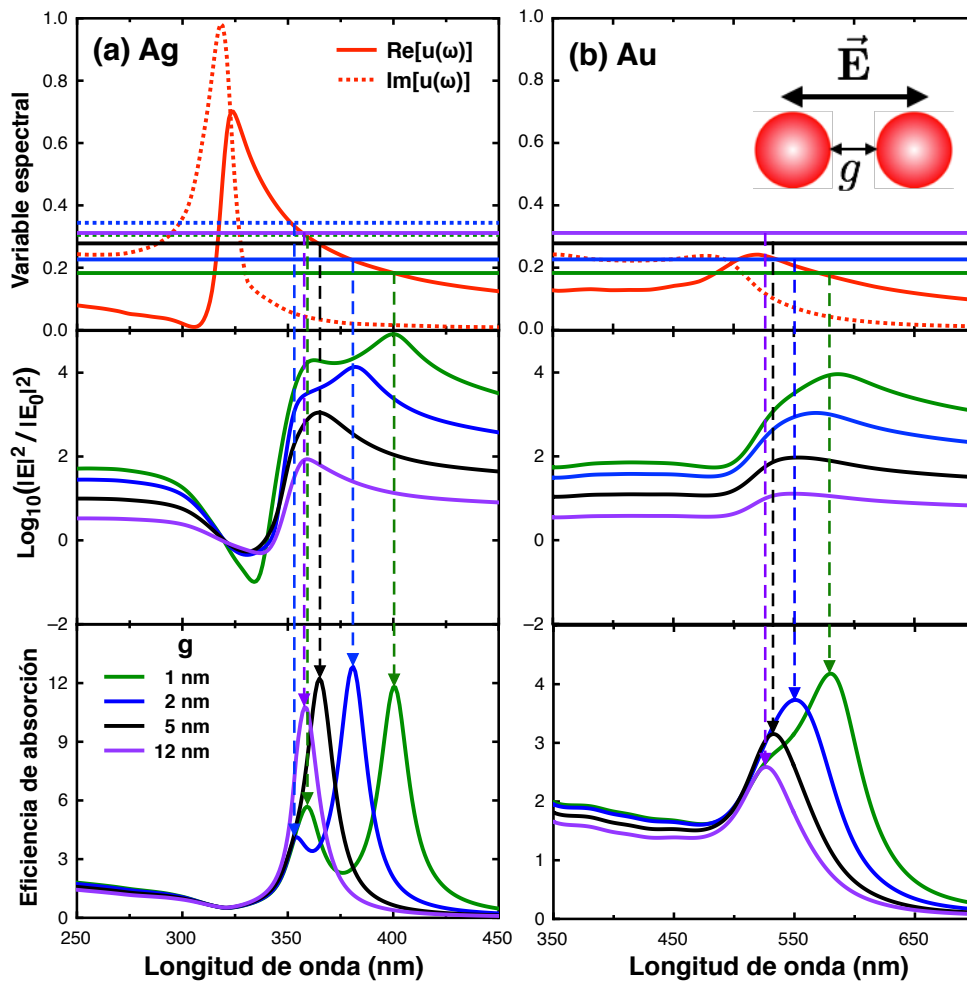


Figura 3.30: En el panel superior se grafica la variable espectral, en medio el Log_{10} del cuadrado del aumento del campo eléctrico cercano y en el panel inferior la correspondiente eficiencia de absorción. Las flechas verticales indican la posición de los modos resonantes más visibles en cada configuración.

Lo primero a destacar es que el valor máximo del aumento del campo eléctrico cercano no siempre coincide con las frecuencias propias de las RPSs del sistema, las cuales se determinan indirectamente de los espectros de absorción. Esto muestra, físicamente, lo sensible de esta propiedad óptica a la longitud de onda de la luz incidente. Por su parte, como los modos

resonantes sólo dependen de los parámetros geométricos, éstos son los mismos para la Ag y para el Au. Además, dado que en la RE los modos resonantes están etiquetados por el índice s ($s = 1$, representa el modo dipolar, $s = 2$, el modo cuadrupolar, etc.), éstos pueden ser asociados fácilmente a los picos de absorción mediante la condición de resonancia (2.10) para el factor de depolarización n_s^{\parallel} y el peso de acoplamiento $C^{\parallel}(s)$ correspondiente. A continuación, se muestra el análisis con la RE para una configuración específica.

Considérese, como ejemplo, el caso de esferas de Ag con una separación interpartícula de 1 nm, en el cual se observan dos picos de absorción, uno localizado alrededor de 400.5 nm y el otro a 359.2 nm, figura 3.30. El análisis mostró que en estas longitudes de onda se cumple por completo la condición de resonancia (2.10). En 400.5 nm, se encontró que $u_1(400.5) = n_1^{\parallel} = 0.1829$ (línea horizontal sólida) y $u_2(400.5) = 0.0157$, además de un peso de acoplamiento $C^{\parallel}(1) = 0.4389$, mientras que a 359.2 nm, $u_1(359.2) = n_2^{\parallel} = 0.3051$ (línea horizontal punteada) y $u_2(359.2) = 0.04$ con un peso de acoplamiento $C^{\parallel}(2) = 0.4113$ por lo que, dichos picos de absorción se asociaron a los modos de superficie dipolar ($s = 1$) y cuadrupolar ($s = 2$), respectivamente. Esto se justifica por lo anterior y mediante la regla de suma $\sum_s C^{\parallel}(s) = 1$, dado que estos dos modos de superficie son los que mayormente se acoplan al campo externo. Hay otros modos, tantos como el valor considerado de $L_{\text{máx}}$, pero estos otros modos contribuyen mínimamente a la respuesta óptica, por lo que no son perceptibles en las eficiencias de absorción, *v.g.*, el siguiente modo, correspondiente al modo de superficie octupolar ($s = 3$), tiene un peso de acoplamiento de $C^{\parallel}(3) = 0.1439$, y los subsecuentes un valor menor, por lo que su contribución es despreciable en comparación a la de los modos de superficie dipolar y cuadrupolar. Asimismo, dado que el peso de acoplamiento del modo de superficie dipolar es mayor al de los demás, éste absorberá mayor energía y proporcionará un mayor aumento del campo eléctrico cercano, como lo muestra la figura 3.30. Esto último indica que, para la configuración específica en estudio, el modo de superficie dipolar domina en la respuesta óptica del sistema.

En resumen, el aumento del campo eléctrico cercano es muy sensible al cambio en la longitud de onda del campo incidente y al estado de polarización del mismo. Igualmente, dicho aumento varía notablemente al disminuir la separación interpartícula, g . Por ejemplo, en el caso de dímeros de Ag y Au hay un aumento de alrededor de 2 órdenes de magnitud cuando g se reduce de 5 a 1 nm (figura 3.30). Asimismo, el aumento del campo cercano en dímeros de Ag es mayor que para los de Au, como se muestra aquí y se corrobora en la literatura [26]. Por último, se analizó el efecto del medio dieléctrico sobre el aumento del campo eléctrico cercano, ver figura 3.31, y se llegó a la conclusión que dicho aumento depende mayormente de la geometría del sistema o la composición material de las esferas y no de la constante dieléctrica del medio, ya que al variar el índice de refracción del medio se observó que el orden de magnitud del aumento del campo eléctrico cercano no cambia significativamente, aunque si modifica la frecuencia de los modos resonantes y permite una mejor visualización de los mismos.

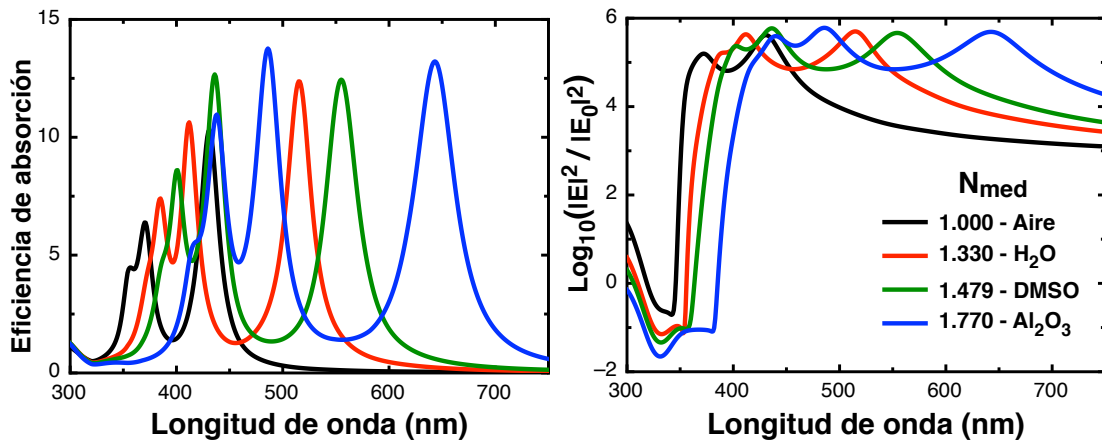


Figura 3.31: Efecto del medio sobre dímeros de Ag con esferas de 10 nm de radio, una separación interpartícula de 0.5 nm y para una polarización paralela del campo externo. Se muestra la eficiencia de absorción y el Log_{10} del cuadrado del aumento del campo eléctrico cercano correspondiente. El valor del índice de refracción del medio dieléctrico, N_{med} , se indica en la figura.

3.2.4 Comparación con FDTD

Para comprobar que los resultados obtenidos son válidos, se realizó una comparación con otro método de solución ampliamente conocido, en este caso, el método de FDTD [56]. En la figura 3.32, se muestran las eficiencias de absorción de un dímero de (a) Ag y (b) Au inmerso en vacío. Las esferas tienen radios de 10 nm y están distanciadas a las separaciones interpartícula, g , mostradas en la figura. La comparación está enfocada al caso de polarización paralela: la razón es que en esta dirección el aumento del campo cercano es mucho mayor de acuerdo con estudios previos [2, 22, 25, 110, 128].

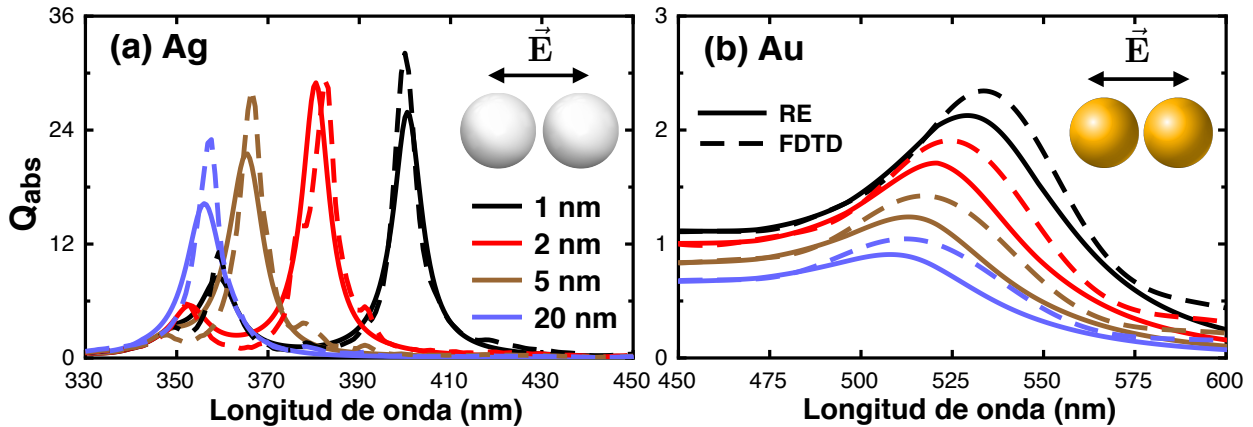


Figura 3.32: (a) Eficiencia de absorción de homodímeros de Ag y (b) Au inmersos en vacío y a diversas separaciones interpartícula. Se comparan los resultados obtenidos con FDTD (---) y la RE (—). Las funciones dieléctricas fueron tomadas de la referencia [63], sin incluir el efecto de tamaño finito.

Los cálculos con FDTD fueron obtenidos a través de simulaciones realizadas con el software comercial de Lumerical Solutions, Inc.² En las simulaciones, se eligió un tamaño de celda en el mallado (mesh size, en inglés) de 1 nm en el eje de simetría y como fuente externa, una onda plana polarizada a lo largo del mismo eje. En los cálculos numéricos con la RE se consideró como máximo una aproximación multipolar con $L_{\text{máx}} = 50$, ya que la distancia de

²<https://www.lumerical.com/>

centro a centro más pequeña que se analizó fue de 21 nm y en consecuencia $\sigma = 1.05$, por lo que, del criterio de convergencia que se obtuvo para $L_{\text{máx}}$ en función de σ , este valor fue suficiente. La polarización del campo fue la misma que en **FDTD**.

Al comparar los resultados, se encontró un buen acuerdo, ya que se apreció el mismo comportamiento en ambas situaciones. Es decir, el número de **RPSs** con ambos métodos fue el mismo, aunque con una diferencia en sus posiciones e intensidades. Estas diferencias se atribuyen principalmente a dos factores: el tamaño de celda en el mallado y la función dieléctrica [129, 130]. El primer factor puede ser mejorado si se disminuye dicho tamaño, *i.e.*, elegir un paso más pequeño en el área de simulación, aunque al hacer esto aumenta en demasía el coste computacional.³ En el segundo factor, la situación es difícil de tratar, ya que el software comercial de Lumerical Solutions, Inc., no permite ver la correlación de los datos de la función dieléctrica que utilizó con exactitud; el software implementa un algoritmo propio, en el cual, los datos de la función dieléctrica son ajustados con un modelo de coeficientes múltiples a cierta función.⁴ En consecuencia, Lumerical utiliza dicha función en lugar de los datos proporcionados por el usuario, lo cual origina ciertas diferencias en algunas regiones del espectro, como se aprecia en la figura 3.32. Por lo tanto, se espera que manipulando mejor estos factores, la precisión en las simulaciones mejore y con ello se tenga una menor discrepancia entre ambos métodos.

Sin embargo, incluso con estas diferencias, la comparación es buena, ya que el comportamiento fue similar, lo cual permite establecer a la **RE** como un método confiable en el cálculo de la respuesta óptica de sistemas de partículas interactuantes. La ventaja principal de la **RE** es que permite realizar un estudio sistemático de la respuesta óptica del sistema separando las contribuciones geométricas (forma y tamaño) de las propiedades dependientes de los materiales (función dieléctrica), lo cual puede ser aprovechado para una mejor interpretación física del comportamiento de dicho sistema. Más aún, aparte de la confiabilidad y precisión que se acaba de observar, los cálculos obtenidos con la **RE** son efectuados en minutos y sin mucho consumo del ordenador, a diferencia de las simulaciones realizadas con **FDTD**.⁵ Una comparación de las ventajas y desventajas de los diferentes métodos de solución puede ser encontrada en la literatura [58]. Con lo dicho anteriormente, no se pretende menospreciar la aplicabilidad de ningún método de solución existente, sino más bien ampliar los mismos para que el usuario elija el que mejor se adapte a sus objetivos.

De igual manera, se compararon los respectivos aumentos del campo eléctrico cercano de un homodímero de Ag inmerso en vacío y un campo externo paralelo al eje de simetría, figura 3.33. Las esferas tienen radios de 10 nm y están separadas por 2 nm. Las eficiencias de

³https://kb.lumerical.com/en/ref_sim_obj_mesh_refinement.html

⁴https://www.lumerical.com/support/whitepaper/fdtd_multicoefficient_material_modeling.html

⁵Una simulación con **FDTD** en las condiciones establecidas, tarda entre 3 y 4 horas para cada configuración.

absorción de este sistema, mostrados en la figura 3.32, permitieron determinar las posiciones de las RPS. En estos gráficos se observaron dos RPS bien definidas, las cuales con la RE se encuentran alrededor de 380.45 y 352.84 nm, mientras que con FDTD se ubican alrededor de 382.4 y 352.8 nm, respectivamente.

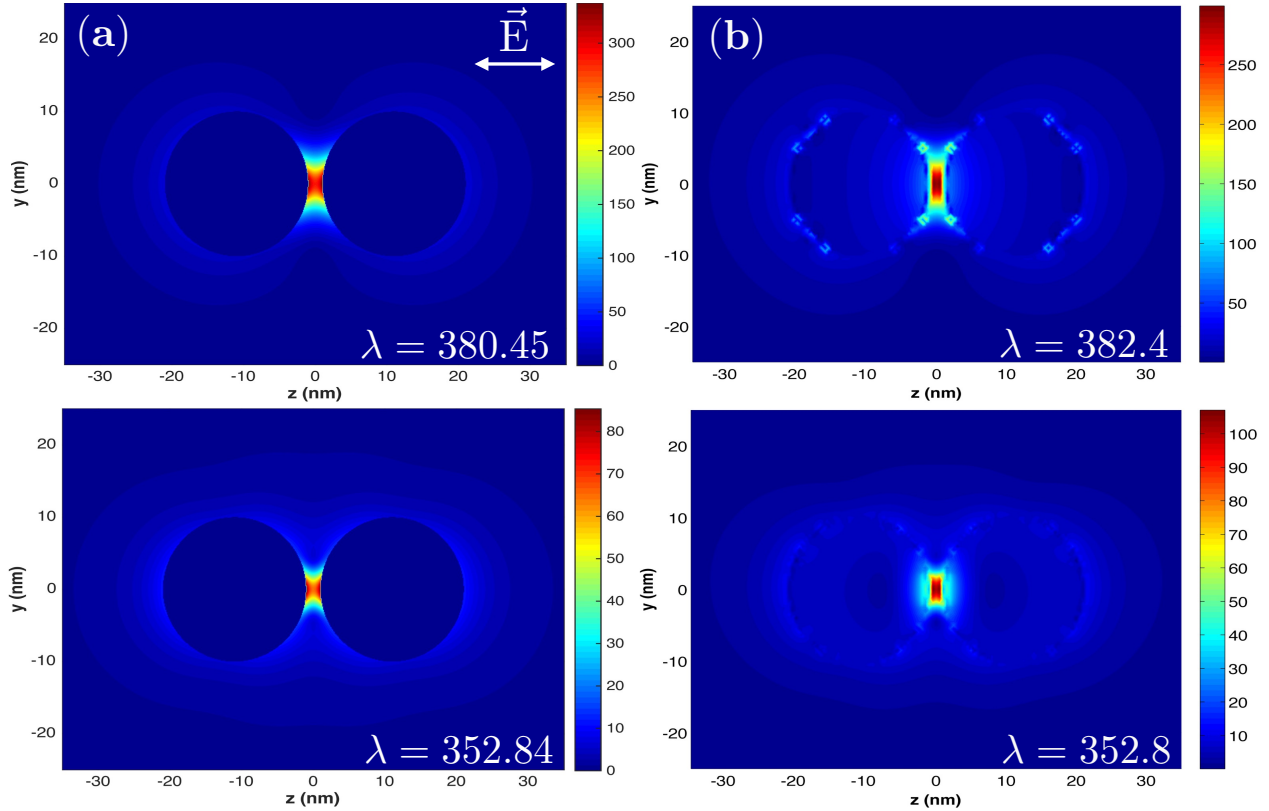


Figura 3.33: Distribución espacial del aumento del campo eléctrico cercano de un homodímero de Ag en vacío y una polarización paralela del campo externo. Se comparan los resultados con (a) la RE y (b) con FDTD.

De la figura 3.33, se observa una buena correlación entre una solución y otra, es decir, los valores encontrados del aumento del campo eléctrico cercano son del mismo orden para cada RPS correspondiente. Las diferencias observadas se atribuyen de igual manera a los factores previamente mencionados y al hecho que esta propiedad óptica en particular es sumamente sensible a la longitud de onda, como se mencionó previamente. Asimismo, inspeccionando la distribución espacial del campo eléctrico cercano se puede analizar la naturaleza del modo resonante en ambas RPS. En el panel superior, se observa que la RPS, en la longitud de onda mostrada en la figura, corresponde a un carácter dipolar, mientras que en el panel inferior, se percibe un carácter cuadrupolar. No obstante, para asegurar la naturaleza de estos modos de superficie, se realizó un análisis más detallado con la RE. Ya se ha mostrado con anterioridad que los modos resonantes están etiquetados por el índice s en la RE, y que a cada modo le corresponde un factor de depolarización y un peso de acoplamiento. El análisis completo empleando la RE, se muestra en la figura 3.34.

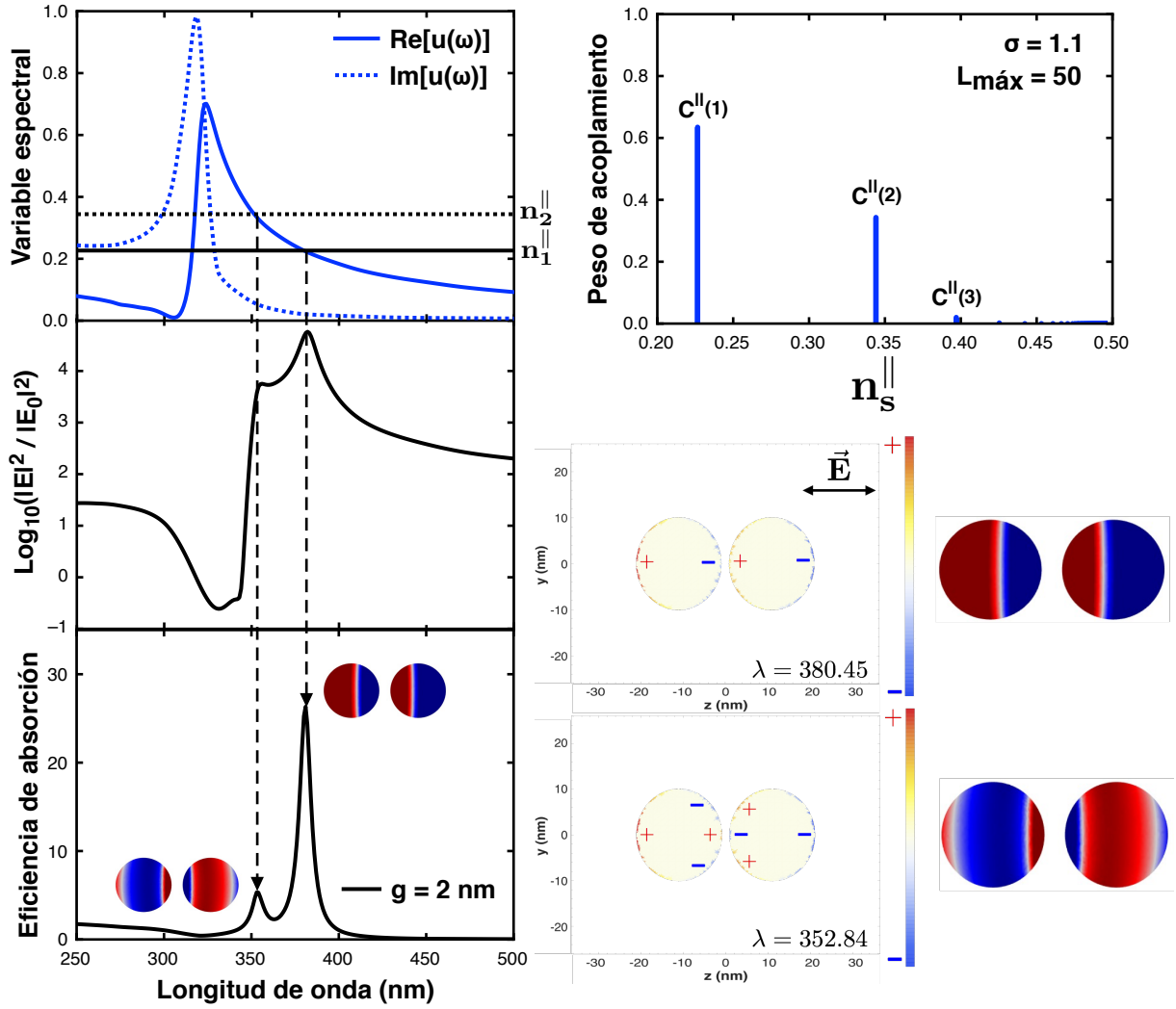


Figura 3.34: Respuesta óptica de un homodímero de Ag en vacío con esferas de 10 nm de radio y a una separación interpartícula de 2 nm. Se describe el análisis con la RE. La distribución de carga correspondiente a las RPSs se muestran en la figura.

A la izquierda de la figura 3.34, se observa la configuración del sistema analizado, el cual muestra la ubicación de las resonancias dichas anteriormente, alrededor de $\lambda = 380.45$ y 352.84 nm, respectivamente. A estas longitudes de onda, la condición de resonancia (2.10) se satisface completamente, *i.e.*, $u_1(\omega_s) = n_s^{\parallel}$ y $u_2(\omega_s) \ll 1$. Los dos picos de absorción observados se asocian al modo dipolar ($s = 1$) y al modo cuadrupolar ($s = 2$), respectivamente. La justificación de este hecho, se debe a los correspondientes valores encontrados de los factores de depolarización y los pesos de acoplamiento. Primero, en 380.45 nm, se encontró un factor de depolarización $n_1^{\parallel} = 0.2265$ (línea horizontal sólida) y un peso de acoplamiento $C^{\parallel}(1) = 0.6347$, mientras que en 352.84 nm se obtuvo $n_2^{\parallel} = 0.3440$ (línea horizontal punteada) y $C^{\parallel}(2) = 0.3431$, los cuales se muestran a la derecha de la figura 3.34. Además, de la regla de suma $\sum_s C^{\parallel}(s) = 1$ es claro que estos dos modos son los que más se acoplan al campo externo, y en consecuencia, dominan mayormente en la respuesta óptica del sistema, por lo cual, se afirma la naturaleza de los modos de superficie dipolar y cuadrupolar, respectivamente, en la figura 3.33. Más aún, se obtuvo la distribución de carga superficial evaluada en la longitud de onda correspondiente, lo cual permitió identificar claramente la naturaleza de los mismos.

Finalmente, cabe destacar que los aumentos del campo eléctrico cercano más grandes que se obtuvieron para homodímeros de Ag con esferas de 20 nm de radio a una separación interpartícula de 0.5 nm y para una polarización paralela del campo externo son del orden de $\sim 10^3$, en consecuencia, el factor de aumento con la cuarta potencia o factor de aumento Raman, ec. (2.47), es proporcional a 10^{12} , lo cual coloca a los dímeros como firmes candidatos de sustratos SERS [98] o para crear nanodispositivos como antenas o resonadores plasmónicos [109, 116], entre otros. Estos órdenes de magnitud obtenidos, concuerdan con aquellos encontrados mediante cálculos realizados con el método de DDA [2], la teoría generalizada de Mie [28] o con experimentos SERS [25, 79, 131].

3.2.5 Heterodímeros

Nanoestructuras conformadas por NPs de tamaños idénticos han sido bien estudiadas en la literatura [25, 28, 79]. Sin embargo, la posibilidad de una variación en el tamaño de la NP en un ensamble dado no ha recibido mucha atención. Los procedimientos de síntesis para el ensamblaje de NPs de varios tamaños, particularmente usando ácido desoxirribonucleico (ADN), han sido reportados en los últimos años [100, 132, 133]. Con la disponibilidad de dichos procedimientos, los estudios de las características ópticas de nanoestructuras de NPs asimétricas han ganado mucha importancia y han sido investigadas [100, 134]. Toroghi y Kik [135, 136] han estudiado el perfil del campo eléctrico en dímeros de NPs pequeñas asimétricas de plata (Ag). En su trabajo, se establece que la localización de campos eléctricos intensos cerca de la superficie de la NP más pequeña ocurre porque la NP más grande actúa como una antena que concentra la energía óptica hacia la NP más pequeña. Un estudio subsecuente realizado por Sun *et al.* [137] sobre dímeros de NPs asimétricas, usando el modelo de dipolos acoplados, analizaron a detalle el comportamiento del campo en sus uniones y encontraron que las NPs más grandes actúan como la antena, mientras que las NPs más pequeñas actúan como los resonadores, concentrando de este modo la energía óptica en regiones muy localizadas. Asimismo, se ha encontrado que los heterodímeros con grandes diferencias en tamaño de las NPs y para separaciones interpartículas pequeñas producen grandes aumentos del campo cercano, dando lugar a interesantes propiedades ópticas no lineales, *v.g.*, la generación de segundo armónico [100, 138].

Para estudiar el efecto de la variación en tamaño en un dímero de NPs metálicas esféricas ($a_i \neq a_j, i, j = 1, 2$) con el método de la RE, el sistema resultante que se tuvo que resolver está dado por la ec. (3.40), considerando las definiciones establecidas en las ecs. (3.41) y (3.39). Al igual que en el caso de homodímeros previamente analizado, el sistema de ecuaciones lineales infinitas se limitó a cierto valor $L_{\text{máx}}$, por la misma razón establecida con anterioridad. A continuación se muestran los resultados obtenidos al calcular la sección transversal de absorción, C_{abs} , y el aumento del campo eléctrico cercano de heterodímeros con esferas de radios diferentes pero compuestas del mismo material, incluyendo los efectos multipolares.

El primer análisis que se realizó, para establecer la validez y precisión del método de la RE para dímeros con esferas de tamaños diferentes, fue una comparación directa con un método ampliamente reconocido, el método de elementos finitos (FEM) [57, 106]. En la figura 3.35, se compara la sección transversal de absorción de heterodímeros de Ag en vacío ($\epsilon_{\text{med}} = 1$). El radio de las esferas, $a_i, i = 1, 2$, y la separación interpartícula, g , se describen en la figura. La comparación está enfocada al caso de una polarización del campo incidente paralela al eje en el que se alinean las esferas: la razón es que en esta dirección el aumento del campo eléctrico cercano es mucho mayor de acuerdo con los resultados establecidos en secciones anteriores.

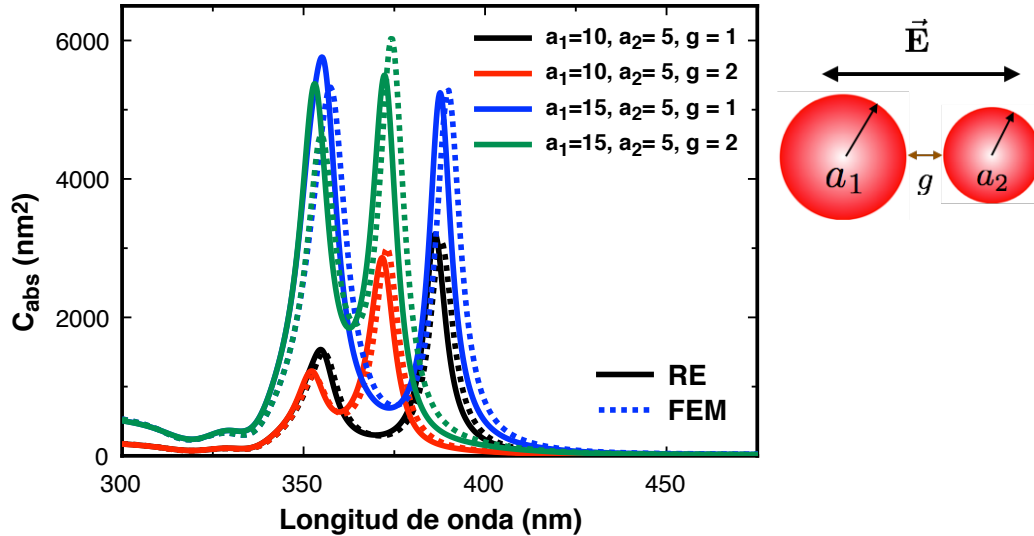


Figura 3.35: Sección transversal de absorción de heterodímeros de Ag en vacío. Se comparan los espectros utilizando la RE (—) y FEM (·····). La configuración de cada sistema se describe en la figura. La función dieléctrica de la Ag en bulto fue tomada de la referencia [63], sin incluir el efecto de tamaño finito.

Como se puede observar, la comparación es muy buena, ya que se apreció el mismo comportamiento en ambas situaciones, con una ligera diferencia en la posición de las RPSs (< 2 nm) y en los valores de las intensidades, lo cual permitió corroborar la eficacia del método de la RE. Las especificaciones técnicas de la RE consistieron en considerar en los cálculos numéricos una aproximación multipolar con $L_{\text{máx}} \leq 100$ para asegurar la convergencia en las propiedades ópticas de interés. Los cálculos obtenidos con FEM fueron obtenidos con el software comercial de COMSOL Multiphysics en su versión 5.3.0.⁶ En las simulaciones, se empleó como fuente una onda plana polarizada a lo largo del eje en el que se alinean las esferas y un mallado tetraédrico libre (free tetrahedral mesh, del inglés). En ambos métodos se utilizó la función dieléctrica del material en bulto para la plata (Ag) reportada por Johnson y Christy [63], sin incluir el efecto de tamaño finito.

De igual manera, de la figura 3.35 se puede observar y comprobar lo que se estableció en la aproximación dipolar (sección 3.1.5), *i.e.*, si el tamaño de la esfera grande se aumenta, a_1 , y mantenemos fijo el radio de la esfera pequeña, a_2 , la posición de las RPSs cambian ligeramente.

⁶<https://www.comsol.com>

En consecuencia, el parámetro espacial relevante sobre los modos normales de un heterodímero es la distancia entre superficies, g , y no la distancia de centro a centro. Sin embargo, las intensidades de estas resonancias no siguen el mismo comportamiento universal. Por lo tanto, el principal hallazgo de este estudio es que la posición de las RPS en dímeros con esferas de tamaños diferentes es determinado principalmente por la separación interpartícula, g . Este resultado es potencialmente útil no sólo en la interpretación de experimentos de dispersión de electrones que rastrean parejas individuales [139], sino también en el modelado de arreglos desordenados que se encuentran en muestras estudiadas ópticamente, donde la dispersión de tamaño debe tenerse en cuenta al determinar la respuesta del sistema.

Por otro lado, en la figura 3.36 se muestran los espectros de absorción de un heterodímero de Ag en vacío para esferas con radios de $a_1 = 10$ y $a_2 = 5$ nm. La separación interpartícula, g , entre las esferas fue elegida igual a 1 y 5.5 nm. Los valores particulares de 1 y 5.5 nm corresponden aproximadamente al tamaño de una molécula aromática, tal como una molécula colorante de rodamina 6G, y una molécula de hemoglobina, respectivamente [25, 79].⁷ La polarización del campo incidente es paralela al eje en el que se alinean las esferas.

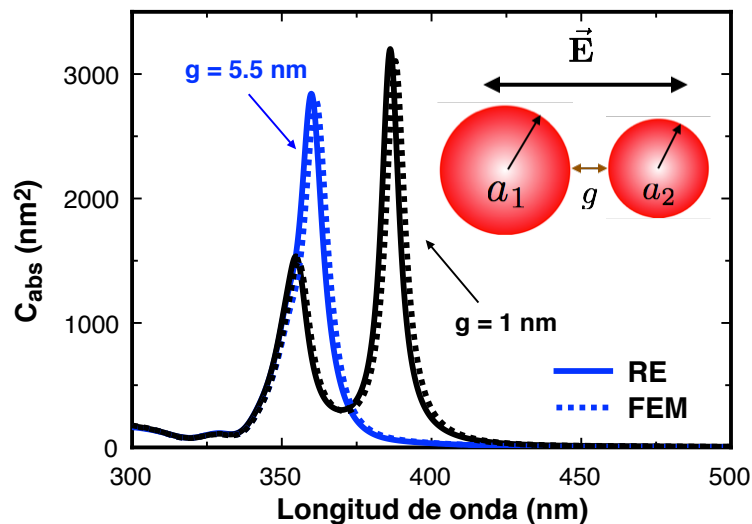


Figura 3.36: Sección transversal de absorción de un heterodímero de Ag en vacío. Se comparan los espectros calculados con la RE (—) y con FEM (· · · ·). El radio de las partículas es de $a_1 = 10$ y $a_2 = 5$ nm, y la separación interpartícula, g , es de 1 y 5.5 nm. La polarización del campo incidente es paralela al eje del heterodímero.

El comportamiento que se observa está en acuerdo con lo establecido anteriormente y corroborado mediante otros métodos de solución [104, 138] y observaciones experimentales [101, 107]. Es decir, al disminuir la separación interpartícula, g , hay un corrimiento al rojo de las RPS y una mayor absorción de energía con respecto al caso de homodímeros (*i.e.*, para esferas idénticas de 5 nm de radio, ver figura 3.10).

⁷La rodamina 6G es un compuesto orgánico heterocíclico, es fluorescente y fácilmente detectable. Se utiliza como colorante y como medio amplificador en los láseres de colorante. La hemoglobina es una hemoproteína de la sangre que sirve para transportar el oxígeno y también participa en la regularización del pH en la sangre.

Cuando la separación interpartícula, $g = 5.5$ nm, se percibe un sólo pico de absorción localizado alrededor de 359.8 nm, mientras que para $g = 1$ nm, se observan dos picos de absorción localizados alrededor de 386.2 y 354.8 nm, respectivamente. Precisamente, en estas longitudes de onda de resonancia evaluamos la distribución espacial del aumento del campo cercano y los resultados obtenidos se muestran en las figuras 3.37 y 3.38, respectivamente.

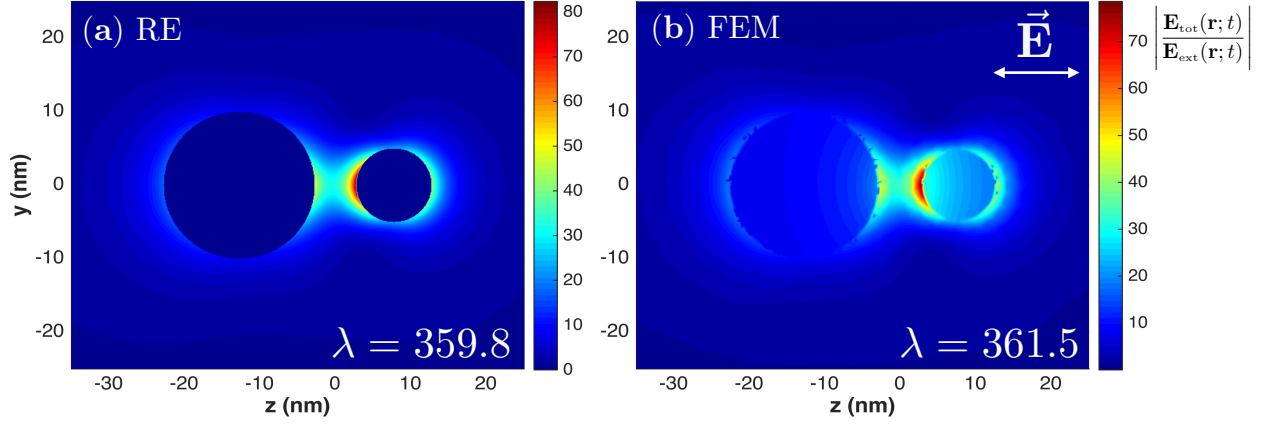


Figura 3.37: Distribución espacial del aumento del campo eléctrico cercano de un heterodímero de Ag en vacío y una polarización paralela del campo externo. El radio de las partículas es de $a_1 = 10$ y $a_2 = 5$ nm, la separación interpartícula, g , es de 5.5 nm. Se comparan los resultados calculados con (a) la RE y (b) con FEM.

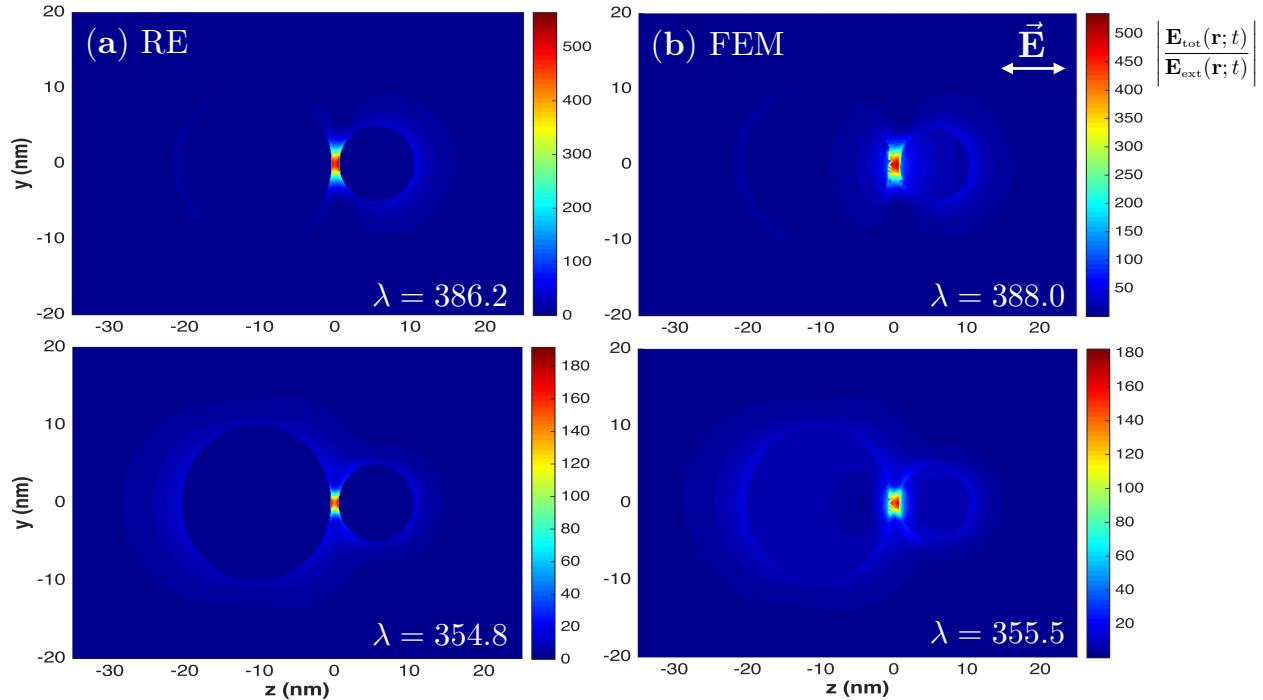


Figura 3.38: Distribución espacial del aumento del campo eléctrico cercano de un heterodímero de Ag en vacío y una polarización paralela del campo externo. El radio de las partículas es de $a_1 = 10$ y $a_2 = 5$ nm, la separación interpartícula, g , es de 1 nm. Se comparan los resultados calculados con (a) la RE y (b) con FEM.

La principal característica que podemos sustraer del sistema mostrado en la figura 3.37 es que, el máximo aumento del campo cercano en dímeros de NPs asimétricas se localiza cerca de la superficie de la NP pequeña, en $\mathbf{r} = (0, 0, g/2)$, lo cual fue confirmado analíticamente con

la aproximación dipolar, ec. (3.37), y se corrobora en la literatura [135-138]. Asimismo, es posible observar tanto en la figura 3.37 como en la figura 3.38 que la distribución espacial no es homogénea, lo cual es causado por la diferencia en magnitudes de los momentos multipolares excitados en cada NP. De igual forma, un notorio aumento de alrededor de 2 órdenes de magnitud es observado cuando g se reduce de 5.5 a 1 nm (ver figura 3.39), lo cual confirma el hecho que para una máxima amplificación del campo cercano se requieren separaciones interpartícula relativamente pequeñas, $g \ll (a_1 + a_2)$. Cabe resaltar la excelente correlación que se encontró entre ambos métodos de solución.

Finalmente, en la figura 3.39 se muestra el análisis detallado de la respuesta óptica correspondiente a las configuraciones descritas previamente, empleando la RE.

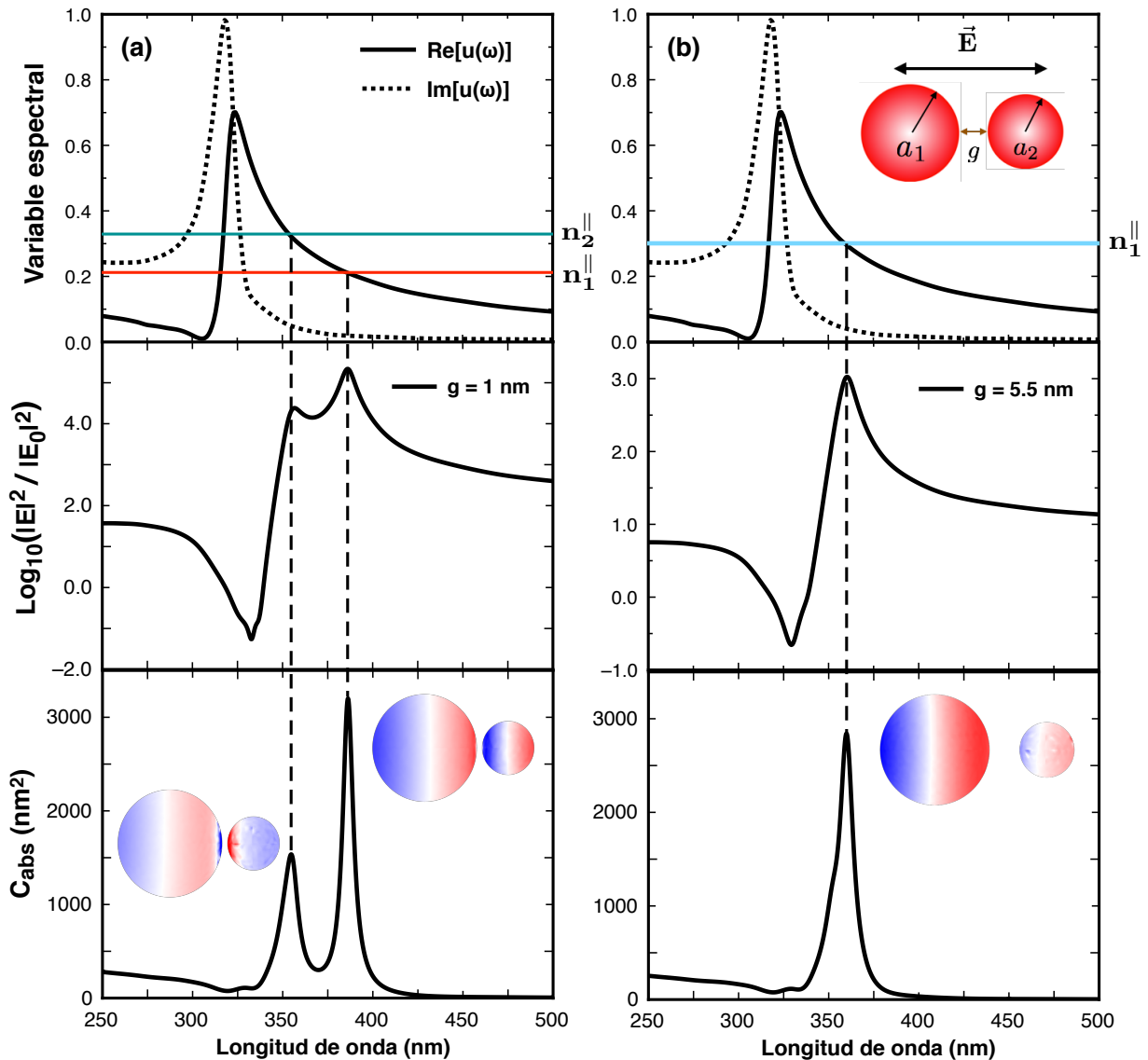


Figura 3.39: Respuesta óptica de un heterodímero de Ag en vacío con esferas de $a_1 = 10$ y $a_2 = 5$ nm de radio y una separación interpartícula, g , de (a) 1 y (b) 5.5 nm. La polarización del campo externo incidente es paralela al eje del heterodímero. La distribución de carga correspondiente a las RPSs se muestran en la figura.

Respecto a la configuración que se muestra en la figura 3.39a, se observa que las dos resonancias encontradas, alrededor de 386.2 y 354.8 nm, satisfacen completamente la condición de resonancia (2.10), *i.e.*, $u_1(\omega_s) = n_s^{\parallel}$ y $u_2(\omega_s) \ll 1$. En 386.2 nm, se encontró un factor de depolarización de $n_1^{\parallel} = 0.2120$ y un peso de acoplamiento de 0.1607 para la esfera con radio a_1 y 0.3691 para la de radio a_2 , mientras que en 354.8 nm, se obtuvo $n_2^{\parallel} = 0.3292$ y un peso de acoplamiento de 0.4112 para la esfera con radio a_1 y 0.0027 para la de radio a_2 . Dado el rompimiento de simetría en el sistema causado por la diferencia de tamaños entre las esferas, la naturaleza del modo resonante en las RPSs no puede establecerse de manera directa a partir de los factores de depolarización y los pesos de acoplamiento, tal como en el caso de los homodímeros. Sin embargo, dicha información puede describirse a partir de la distribución espacial del aumento del campo cercano (ver figura 3.38) y la distribución de carga evaluada en la longitud de onda de resonancia correspondiente. Se observa que en 386.2 nm, el aumento del campo cercano es debido principalmente a la contribución de las interacciones dipolo–dipolo entre las esferas, mientras que en 354.8 nm, éste es esencialmente debido a la interacción entre la contribución cuadrupolar de una de las esferas con la contribución dipolar de la otra esfera. Aunque conocer la naturaleza de estos modos ayuda en la interpretación visual de los resultados, lo más relevante del análisis es conocer la posición de las RPSs y el valor del aumento del campo cercano, con lo cual será posible determinar si la configuración analizada resulta útil para su uso potencial en aplicaciones tecnológicas. Finalmente, respecto a la configuración que se muestra en la figura 3.39b, se observa un sólo pico de absorción localizado alrededor de 359.8 nm, el cual satisface la condición de resonancia (2.10). Para esta RPS se encontró un factor de depolarización de $n_1^{\parallel} = 0.3006$ y un peso de acoplamiento de 0.4192 para la esfera con radio a_1 y 0.5556 para la de radio a_2 . Por consiguiente, el aumento del campo eléctrico cercano en esta configuración es atribuido principalmente a la contribución de las interacciones dipolo–dipolo entre las esferas.

En esta configuración de heterodímeros, el máximo aumento del campo cercano que se encontró es del orden de $\sim 10^3$, por lo que el factor de aumento con la cuarta potencia es proporcional a 10^{12} , lo cual es comparable con los valores obtenidos mediante otros métodos de solución [2, 28] y cualitativamente con lo observado experimentalmente a través de SERS [25, 79, 131]. Hay una diferencia de dos a tres órdenes de magnitud entre los valores obtenidos teóricamente y experimentalmente, lo cual se ha atribuido al hecho que en el fenómeno SERS dominan fundamentalmente dos mecanismos diferentes, un efecto electromagnético clásico y un efecto químico, donde este último tiene una contribución más baja que la contribución electromagnética [25]. En resumen, la máxima amplificación del campo cercano se obtiene para separaciones interpartícula relativamente pequeñas, una gran diferencia de tamaños entre las esferas y para un estado de polarización paralela del campo eléctrico incidente al eje del dímero. Nótese, de igual forma, la gran sensibilidad del aumento del campo cercano a la longitud de onda del campo incidente y en menor medida al índice de refracción del medio dieléctrico en el que se encuentra el dímero.



4. CONCLUSIONES

This part of my life... this part right here.

This is called "Happiness".

Willard Carroll Smith, Jr.

Actor y cantante estadounidense.

A lo largo de la investigación se logró cumplir con los objetivos señalados en este trabajo. Utilizando el formalismo de la representación espectral (RE), en la aproximación cuasiestática, se encontró la relación que existe entre las propiedades físicas de un sistema de partículas interactuantes y sus propiedades ópticas. En particular, se calculó la respuesta óptica de un par de partículas esféricas, *i.e.*, un dímero, en presencia de un campo eléctrico externo. El estudio sistemático de dicha respuesta fue descrito en términos de la respuesta dieléctrica de las partículas y del medio que las rodea, la longitud de onda y el estado de polarización del campo incidente, así como del tamaño de las partículas y la separación entre ellas. El análisis tanto de la absorción electromagnética así como del aumento del campo cercano se llevó a cabo con ayuda de la RE.

Los cálculos numéricos se realizaron inicialmente dentro de la aproximación dipolar y, posteriormente, se incluyeron las correcciones al campo local producidas por las excitaciones multipolares de orden mayor. Se concluyó que el origen físico de la imprecisión de la solución electrostática dipolar está relacionada con la alta inhomogeneidad del campo eléctrico local que se produce conforme las partículas se aproximan. De igual forma, los cálculos mostraron que cuando el campo externo se polariza en dirección paralela al eje de simetría del dímero, los resultados difieren dramáticamente entre una aproximación multipolar y la dipolar, mientras que para un campo externo polarizado en dirección perpendicular a dicho eje, la aproximación dipolar proporciona resultados aceptables.

Como resultado del análisis, se llegó a la conclusión general de que los parámetros físicos que modifican rotundamente las características (número, posición e intensidad) de los modos de superficie, *i.e.*, los PSs, de un sistema de partículas interactuantes son: la separación interpartícula y el estado de polarización del campo incidente. El principal hallazgo es que conforme disminuye la separación interpartícula, la necesidad de una aproximación multipolar es más notoria para una polarización paralela del campo externo que para una polarización perpendicular al eje de simetría del sistema. En consecuencia, la exigencia de recurrir a cierta aproximación u otra, depende de qué tan alejadas se encuentran las partículas entre sí y en qué dirección se polariza el campo incidente. Por lo anterior, se dividen convenientemente las principales características y/o contribuciones encontradas para cada estado de polarización.

Polarización paralela

- Se estableció un criterio de convergencia sobre la aproximación multipolar del potencial requerida en función del parámetro de separación ($\sigma = D/2a$).¹ Esto permitió optimizar el tiempo computacional de los cálculos, sin perder precisión en los resultados.
- El número de términos necesarios para la convergencia de los modos ópticamente activos diverge conforme las partículas se aproximan. En adición, a una distancia menor a tres radios ($\sigma < 1.5$) la aproximación dipolar falla y el aumento del campo eléctrico cercano se subestima a distancias menores.
- Se concluyó que cada modo de superficie experimenta un corrimiento al rojo al disminuir la separación interpartícula. Además, se encontró que a separaciones grandes, el modo de superficie dipolar es dominante pero, para NPs muy cercanas, se estima que los modos de orden mayor se acoplen mejor al campo externo, por lo que pueden superar la excitación de carácter dipolar y predominar en la absorción de energía.
- Se determinó que el máximo aumento del campo eléctrico cercano se localiza en la superficie de las NPs, específicamente en $\mathbf{r} = (0, 0, \pm g/2)$. Adicionalmente, se estableció una expresión analítica que permite estimar de manera precisa el orden de magnitud de dicho aumento en el punto medio de las NPs, ec. (3.49).
- Las condiciones para obtener la máxima amplificación del campo cercano en un dímero son: *i*) que las NP estén muy próximas ($\sigma \rightarrow 1$) y *ii*) que la configuración del sistema satisfaga la condición de resonancia (2.10), *i.e.*, que $u_1(\omega_s) = n_s^{\parallel}$ y $u_2(\omega_s) \ll 1$.
- En adición, se concluye que el aumento del campo eléctrico cercano es muy sensible a la longitud de onda de la luz incidente.
- Se encontró que los valores más grandes del aumento del campo eléctrico cercano para dímeros con esferas de 20 nm de radio y separaciones interpartícula de 0.5 nm son del orden de 10^3 . Por consiguiente, la cuarta potencia del factor de aumento resulta $\sim 10^{12}$, lo cual coloca a los dímeros como nanoestructuras útiles en las técnicas de espectroscopías Raman u otras áreas tecnológicas.
- Para dímeros con esferas de tamaños diferentes, el parámetro espacial relevante sobre la posición de los modos de superficie es la separación interpartícula. De igual forma, se encontró que el máximo aumento del campo eléctrico cercano ya no está en ambas superficies de las NPs como en el caso del homodímero, sino que éste se encuentra en la superficie de la NP de menor tamaño, en $\mathbf{r} = (0, 0, g/2)$. En concreto, la NP de mayor tamaño actúa como una antena que concentra la energía óptica sobre la superficie de la NP de menor tamaño, la cual actúa como un resonador.

¹ D es la distancia de centro a centro y a el radio de las NPs esféricas. $D = 2a + g$ con g la separación interpartícula o la distancia entre sus superficies.

- Igualmente, se encontró que la distribución espacial del aumento del campo cercano en heterodímeros no es homogénea, lo cual es atribuido al rompimiento de simetría en el sistema causado por la diferencia de magnitudes entre las excitaciones multipolares en cada NP.
- Finalmente, para dímeros con esferas compuestas de diferentes materiales (*v.g.*, una de Ag y otra de Au), se concluye que el valor y la distribución espacial del aumento del campo eléctrico cercano depende radicalmente de la longitud de onda de resonancia. Asimismo, se observó la presencia de una resonancia de Fano en la eficiencia de absorción de la NP de Au.

Polarización perpendicular

- La aproximación multipolar requerida en función de σ converge rápidamente. En conclusión, un valor pequeño de $L_{\text{máx}}$, del orden de 10, es suficiente para la convergencia de todos los modos ópticamente activos, incluso a σ 's muy pequeños.
- Se observó que los modos de superficie sufren un ligero corrimiento al azul y una tenue reducción en su intensidad al disminuir la separación interpartícula. Asimismo, el modo dipolar resulta dominante en el mecanismo de absorción en cualquier configuración.
- Las NPs no se acoplan de manera eficiente, ya que la interacción entre sus PSs es muy débil y en consecuencia, también el aumento del campo eléctrico cercano. En conclusión, no se forman puntos calientes entre las NPs.
- Para esferas de tamaños diferentes, el aumento del campo eléctrico cercano en la superficie de la esfera más grande es mayor que en la pequeña, en contraste a una polarización paralela del campo externo.
- En dímeros con esferas de diferente material, el aumento del campo eléctrico cercano es similar al de esferas aisladas, de cada material por separado, excitadas a la longitud de onda de resonancia del dímero correspondiente. En conclusión, el aumento del campo eléctrico cercano no varía significativamente entre un sistema dímero con esferas compuestas por materiales diferentes y para esferas individuales, para este estado de polarización.

Los resultados encontrados indican que una cuidadosa selección de tamaño, separación interpartícula, polarización del campo incidente y el uso de NPs de Ag y Au en diferentes medios dieléctricos puede aumentar significativamente la respuesta espectral de sistemas de partículas interactuantes. Esto puede ser útil para mejorar en gran medida la señal Raman para la identificación de moléculas individuales, para mejorar la sensibilidad de las espectroscopías ópticas, en la creación de nanodispositivos electrónicos tales como nanoantenas o para el diseño de reglas plasmónicas que midan distancias en la nanoescala dentro de especies químicas o sistemas biológicos.

En concreto, se encontró que sintonizando la separación interpartícula y el estado de polarización del campo incidente, resulta posible controlar de manera precisa las propiedades ópticas de un dímero y, con ello, aprovechar su potencial para el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas potenciales. En general, se concluye que la respuesta óptica de un dímero, a separaciones interpartícula pequeñas, es más relevante para una polarización paralela del campo incidente que para una polarización perpendicular. Finalmente, se compararon los resultados obtenidos con aquellos calculados con los métodos de [FDTD](#) y [FEM](#). Esta comparación permitió comprobar la capacidad de la metodología establecida, puesto que se encontró una buena correlación entre los diferentes métodos de solución. En conclusión, la [RE](#) es un eficiente método analítico que permite determinar y analizar la respuesta óptica de un sistema de partículas interactuantes separando las contribuciones geométricas de las propiedades dieléctricas, además de mostrar un acuerdo excelente con otros métodos de solución o con observaciones experimentales bajo condiciones especiales (*v.g.*, baja concentración de moléculas analito, condiciones ambientales ideales, entre otras). Cabe mencionar que la [RE](#) es simple de implementar, lo cual permite realizar un estudio sistemático de la respuesta óptica de una infinidad de arreglos de partículas, con lo cual resulta posible establecer tendencias del mismo.

Perspectivas

Durante el desarrollo de esta tesis han surgido algunas líneas de investigación futuras que se han dejado abiertas o que, por exceder el alcance de la misma, no han podido ser tratadas con la suficiente profundidad. Entre los posibles trabajos futuros se destacan:

- Explorar sistemas con más de dos [NPs](#) esféricas, con el fin de encontrar configuraciones óptimas que confinen el campo eléctrico de manera efectiva en espacios muy reducidos.
- Establecer formalismos similares para sistemas de [NPs](#) con diferentes morfologías, *v.g.*, cubos, cilindros, elipsoides, nanocascarones, entre otros.
- Considerar otros cuerpos polarizables, *v.g.*, sustratos o películas delgadas, para estudiar su efecto sobre la respuesta óptica, incluyendo las interacciones multipolares.
- Incluir al formalismo espectral los efectos de retardo de los [CEMs](#) incidente e inducidos para calcular tanto la absorción como el esparcimiento de [OEMs](#) por sistemas de [NPs](#) de mayor tamaño.
- Encontrar la forma de incorporar los efectos cuánticos para estudiar sistemas de [NPs](#) interactuantes con separaciones interpartículas menores a 0.5 nm [[33-37](#)].
- Considerar un modelo no local para las funciones dieléctricas de las [NPs](#). Lo anterior es relevante, ya que se ha encontrado que los efectos de no localidad son importantes para sistemas de [NPs](#) interactuantes con separaciones interpartícula pequeñas [[33](#), [115](#), [140](#)].
- Estudiar otros fenómenos físicos de interés a través del acoplamiento plasmónico entre las [NPs](#), tales como, la transferencia de calor o la fuerza dispersiva, entre otros.



A. FUNCIÓN DE GREEN

Se presenta un método para resolver sistemas lineales no homogéneos de la forma $\mathbb{A}\mathbf{x} = \mathbf{b}$. \mathbb{A} es una matriz formada por una matriz diagonal y una matriz real simétrica. El método consiste en escribir \mathbf{x} en términos de los valores y vectores propios de la matriz real simétrica.

Suponga que se desea resolver el siguiente conjunto de ecuaciones lineales no homogéneas:

$$[-u(\omega)\mathbb{I} + \mathbb{H}] \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b}, \quad (\text{A.1})$$

para obtener \mathbf{x} . Aquí, $u(\omega)$ es un parámetro arbitrario, \mathbb{I} es la matriz identidad y \mathbb{H} es una matriz real simétrica, ambas de dimensión $N \times N$, así como \mathbf{x} y \mathbf{b} vectores columna de $N \times 1$. La manera más directa de resolver la ec. (A.1) es encontrar la inversa de la matriz $-u(\omega)\mathbb{I} + \mathbb{H}$, *i.e.*,

$$\mathbf{x} = [-u(\omega)\mathbb{I} + \mathbb{H}]^{-1} \mathbf{b} = \mathbb{G}(u)\mathbf{b}, \quad (\text{A.2})$$

donde:

$$\mathbb{G}(u) \equiv [-u(\omega)\mathbb{I} + \mathbb{H}]^{-1}. \quad (\text{A.3})$$

Si se quiere \mathbf{x} como una función de $u(\omega)$, se necesita invertir la matriz para cada valor de $u(\omega)$. Sin embargo, si primero se diagonaliza la matriz \mathbb{H} , entonces la i -ésima solución de la ec. (A.2), estará dada por [76]:

$$x_i = \sum_j [\mathbb{G}(u)]_{ij} b_j, \quad (\text{A.4})$$

donde $[\mathbb{G}(u)]_{ij}$ es el ij -ésimo elemento del operador $\mathbb{G}(u)$. El objetivo es determinar cómo está definido dicho elemento.

Sea \mathbb{H} una matriz Hermítica y \mathbb{U} una matriz unitaria que diagonaliza a \mathbb{H} , *i.e.*,

$$\mathbb{U}^\dagger \mathbb{H} \mathbb{U} = \mathbf{n} = \begin{pmatrix} n_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & n_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & n_N \end{pmatrix}, \quad (\text{A.5})$$

donde n_N son los valores propios de \mathbb{H} .¹

¹Una matriz unitaria es una matriz compleja cuadrada que satisface $\mathbb{U}^\dagger \mathbb{U} = \mathbb{U} \mathbb{U}^\dagger = \mathbb{I}$. Nótese que $\mathbb{U}^\dagger = \mathbb{U}^{-1}$ y $|\det \mathbb{U}| = 1$ para cualquier matriz unitaria \mathbb{U} . Una matriz compleja (real) \mathbb{A} es llamada ortogonal compleja (real) si $\mathbb{A}^T \mathbb{A} = \mathbb{A} \mathbb{A}^T = \mathbb{I}$. Las matrices unitarias y ortogonales complejas son diferentes en general, pero si son matrices reales éstas son las mismas. Asimismo, $(\mathbb{U}^\dagger)_{ij} = U_{ji}^*$.

Así pues, utilizando la información anterior, se puede escribir:

$$\begin{aligned}
-u(\omega)\mathbb{I} + \mathbb{H} &= -u(\omega)\mathbb{I}\mathbb{U}\mathbb{U}^\dagger + \mathbb{U}\mathbb{U}^\dagger\mathbb{H}\mathbb{U}\mathbb{U}^\dagger, \\
&= \mathbb{U}(-u(\omega)\mathbb{I})\mathbb{U}^\dagger + \mathbb{U}\mathbf{n}\mathbb{U}^\dagger, \\
&= \mathbb{U}(-u(\omega)\mathbb{I} + \mathbf{n})\mathbb{U}^\dagger, \\
&= \mathbb{U}\mathbb{Y}\mathbb{U}^\dagger,
\end{aligned} \tag{A.6}$$

con

$$\mathbb{Y} = \begin{pmatrix} -u(\omega) + n_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & -u(\omega) + n_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & -u(\omega) + n_N \end{pmatrix}, \tag{A.7}$$

y su respectiva inversa:

$$\mathbb{Y}^{-1} = \begin{pmatrix} [-u(\omega) + n_1]^{-1} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & [-u(\omega) + n_2]^{-1} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & [-u(\omega) + n_N]^{-1} \end{pmatrix}. \tag{A.8}$$

Tomando la inversa de la matriz (A.6), se obtiene:

$$\begin{aligned}
[-u(\omega)\mathbb{I} + \mathbb{H}]^{-1} &= (\mathbb{U}\mathbb{Y}\mathbb{U}^\dagger)^{-1}, \\
&= (\mathbb{U}^\dagger)^{-1}\mathbb{Y}^{-1}\mathbb{U}^{-1}, \\
&= (\mathbb{U}^{-1})^{-1}\mathbb{Y}^{-1}\mathbb{U}^{-1}, \\
&= \mathbb{U}\mathbb{Y}^{-1}\mathbb{U}^\dagger,
\end{aligned} \tag{A.9}$$

donde se usó el hecho que $\mathbb{U}^\dagger = \mathbb{U}^{-1}$. Tomando el elemento ij -ésimo de la matriz anterior:

$$\begin{aligned}
[-u(\omega)\mathbb{I} + \mathbb{H}]_{ij}^{-1} &= \sum_{\alpha,\beta} \mathbb{U}_{i\alpha} \mathbb{Y}_{\alpha\beta}^{-1} \mathbb{U}_{\beta j}^\dagger, \\
&= \sum_{\alpha,\beta} \mathbb{U}_{i\alpha} \delta_{\alpha\beta} (-u(\omega) + n_\beta)^{-1} \mathbb{U}_{\beta j}^\dagger, \\
&= \sum_{\alpha} \mathbb{U}_{i\alpha} (-u(\omega) + n_\alpha)^{-1} \mathbb{U}_{\alpha j}^\dagger, \\
&= \sum_{\alpha} \frac{\mathbb{U}_{i\alpha} \mathbb{U}_{\alpha j}^\dagger}{-u(\omega) + n_\alpha}, \\
&= -\sum_{\alpha} \frac{\mathbb{U}_{i\alpha} \mathbb{U}_{\alpha j}^{-1}}{u(\omega) - n_\alpha}.
\end{aligned} \tag{A.10}$$

Así, el elemento ij -ésimo del operador $\mathbb{G}(u)$ está dado por:

$$[\mathbb{G}(u)]_{ij} = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\mathbb{U}_{i\alpha} \mathbb{U}_{\alpha j}^{-1}}{u(\omega) - n_{\alpha}}. \quad (\text{A.11})$$

Por lo tanto, sustituyendo (A.11) en (A.4), se obtiene:

$$x_i = \sum_j [\mathbb{G}(u)]_{ij} b_j = - \sum_{j,\alpha} \frac{\mathbb{U}_{i\alpha} \mathbb{U}_{\alpha j}^{-1}}{u(\omega) - n_{\alpha}} b_j. \quad (\text{A.12})$$

Nótese que una vez encontrado $\mathbb{G}(u)$, se puede resolver la ec. (A.1), dado cualquier \mathbf{b} , mediante la multiplicación matricial indicada en la ec. (A.4). Además, cada elemento de $\mathbb{G}(u)$ diverge, o técnicamente, tiene un polo en los valores donde el parámetro $u(\omega)$ es igual a los valores propios de \mathbb{H} . La matriz $\mathbb{G}(u)$ es llamada la función de Green asociada a la matriz \mathbb{H} [76]. Ahora resulta computacionalmente simple evaluar \mathbf{x} como una función de $u(\omega)$. Por lo tanto, se ha obtenido el conjunto de soluciones de las ecuaciones lineales no homogéneas (A.1) en términos de los valores y vectores propios de la matriz real simétrica \mathbb{H} .

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao y G. C. Schatz, “The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment”, *J. Phys. Chem. B* **107**, 668-677 (2003).
- [2] E. Hao y G. C. Schatz, “Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers”, *J. Chem. Phys.* **120**, 357-366 (2004).
- [3] C. Noguez, “Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment”, *J. Phys. Chem. C* **111**, 3806-3819 (2007).
- [4] M. A. García, “Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications”, *J. Phys. D* **44**, 283001 (2011).
- [5] E. R. Encina y E. A. Coronado, “Plasmonic nanoantennas: angular scattering properties of multipole resonances in noble metal nanorods”, *J. Phys. Chem. C* **112**, 9586-9594 (2008).
- [6] M. Quinten, A. Leitner, J. R. Krenn y F. R. Aussenegg, “Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles”, *Opt. Lett.* **23**, 1331-1333 (1998).
- [7] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B. E. Koel y A. A. G. Requicha, “Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides”, *Nature Mater.* **2**, 229-232 (2003).
- [8] K. R. Catchpole y A. Polman, “Plasmonic solar cells”, *Opt. Express* **16**, 21793-21800 (2008).
- [9] V. E. Ferry, J. N. Munday y H. A. Atwater, “Design considerations for plasmonic photovoltaics”, *Adv. Mater.* **22**, 4794-4808 (2010).
- [10] W. Fan y M. K. Leung, “Recent development of plasmonic resonance-based photocatalysis and photovoltaics for solar utilization”, *Molecules* **21**, 180 (2016).
- [11] R. Jin, Y. C. Cao, E. Hao, G. S. Métraux, G. C. Schatz y C. A. Mirkin, “Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation”, *Nature* **425**, 487-490 (2003).
- [12] A. S. Zelenina, R. Quidant y M. Nieto-Vesperinas, “Enhanced optical forces between coupled resonant metal nanoparticles”, *Opt. Lett.* **32**, 1156-1158 (2007).
- [13] V. D. Miljković, T. Pakizeh, B. Sepulveda, P. Johansson y M. Käll, “Optical forces in plasmonic nanoparticle dimers”, *J. Phys. Chem. C* **114**, 7472-7479 (2010).
- [14] M. Moskovits, “Surface-enhanced spectroscopy”, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).

- [15] M. Moskovits, “Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective”, *J. Raman Spectrosc.* **36**, 485-496 (2005).
- [16] M. Fleischmann, P. J. Hendra y A. J. McQuillan, “Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode”, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163-166 (1974).
- [17] J. P. Camden, J. A. Dieringer, J. Zhao y R. P. Van Duyne, “Controlled plasmonic nanostructures for surface-enhanced spectroscopy and sensing”, *Acc. Chem. Res.* **41**, 1653-1661 (2008).
- [18] M. Sun, Z. Zhang, H. Zheng y H. Xu, “In-situ plasmon-driven chemical reactions revealed by high vacuum tip-enhanced Raman spectroscopy”, *Sci. Rep.* **2**, 647-651 (2012).
- [19] N. Kumar, S. Mignuzzi, W. Su y D. Roy, “Tip-enhanced Raman spectroscopy: principles and applications”, *EPJ Tech. Instrum.* **2**, 1 (2015).
- [20] J. R. Lakowicz, “Plasmonics in biology and plasmon-controlled fluorescence”, *Plasmonics* **1**, 5-33 (2006).
- [21] E. Fort y S. Grésillon, “Surface enhanced fluorescence”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 013001 (2008).
- [22] Z. Zhang, P. Yang, H. Xu y H. Zheng, “Surface enhanced fluorescence and Raman scattering by gold nanoparticle dimers and trimers”, *J. Appl. Phys.* **113**, 033102 (2013).
- [23] U. Kreibig, “Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence”, *J. Phys. F: Met. Phys.* **4**, 999-1014 (1974).
- [24] J. Z. Zhang y C. Noguez, “Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures”, *Plasmonics* **3**, 127-150 (2008).
- [25] H. Xu, J. Aizpurua, M. Käll y P. Apell, “Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering”, *Phys. Rev. E* **62**, 4318-4324 (2000).
- [26] E. R. Encina y E. A. Coronado, “Plasmon coupling in silver nanosphere pairs”, *J. Phys. Chem. C* **114**, 3918-3923 (2010).
- [27] P. K. Jain, W. Huang y M. A. El-Sayed, “On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs: a plasmon ruler equation”, *Nano Lett.* **7**, 2080-2088 (2007).
- [28] E. Le Ru y P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects* (Elsevier, 2008).
- [29] J. B. Lassiter, J. Aizpurua, L. I. Hernandez, D. W. Brandl, I. Romero, S. Lal, J. H. Hafner, P. Nordlander y N. J. Halas, “Close encounters between two nanoshells”, *Nano Lett.* **8**, 1212-1218 (2008).

- [30] F. Claro, “Theory of resonant modes in particulate matter”, *Phys. Rev. B* **30**, 4989-4999 (1984).
- [31] R. Fuchs, “Theory of the optical properties of ionic crystal cubes”, *Phys. Rev. B* **11**, 1732-1740 (1975).
- [32] C. E. Román-Velázquez y C. Noguez, “Designing the plasmonic response of shell nanoparticles: spectral representation”, *J. Chem. Phys.* **134**, 044116 (2011).
- [33] F. J. García de Abajo, “Nonlocal effects in the plasmons of strongly interacting nanoparticles, dimers, and waveguides”, *J. Phys. Chem. C* **112**, 17983-17987 (2008).
- [34] J. Zuloaga, E. Prodan y P. Nordlander, “Quantum description of the plasmon resonances of a nanoparticle dimer”, *Nano Lett.* **9**, 887-891 (2009).
- [35] D. C. Marinica, A. K. Kazansky, P. Nordlander, J. Aizpurua y A. G. Borisov, “Quantum plasmonics: nonlinear effects in the field enhancement of a plasmonic nanoparticle dimer”, *Nano Lett.* **12**, 1333-1339 (2012).
- [36] J. A. Scholl, A. García-Etxarri, A. L. Koh y J. A. Dionne, “Observation of quantum tunneling between two plasmonic nanoparticles”, *Nano Lett.* **13**, 564-569 (2013).
- [37] R. Esteban, A. G. Borisov, P. Nordlander y J. Aizpurua, “Bridging quantum and classical plasmonics with a quantum-corrected model”, *Nat. Commun.* **3**, 825 (2012).
- [38] H. Hiramatsu y F. E. Osterloh, “A simple large-scale synthesis of nearly monodisperse gold and silver nanoparticles with adjustable sizes and with exchangeable surfactants”, *Chem. Mater.* **16**, 2509-2511 (2004).
- [39] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (John Wiley & Sons, Inc. New York, N. Y., 1999).
- [40] C. F. Bohren y D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles* (John Wiley & Sons, 2008).
- [41] M. I. Mishchenko, L. D. Travis y A. A. Lacis, *Scattering, absorption, and emission of light by small particles* (Cambridge University Press, 2002).
- [42] T. K. Sau y A. L. Rogach, *Complex-shaped metal nanoparticles: bottom-up syntheses and applications* (John Wiley & Sons, 2012).
- [43] C. Noguez, “Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles”, *Opt. Mater.* **27**, 1204-1211 (2005).
- [44] G. Mie, “Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen”, *Annalen der Physik* **330**, 377-445 (1908).
- [45] A. L. Aden y M. Kerker, “Scattering of electromagnetic waves from two concentric spheres”, *J. App. Phys.* **22**, 1242-1246 (1951).

- [46] J. R. Wait, "Electromagnetic scattering from a radially inhomogeneous sphere", *Appl. Sci. Res., Section B* **10**, 441-450 (1962).
- [47] P. J. Wyatt, "Scattering of electromagnetic plane waves from inhomogeneous spherically symmetric objects", *Phys. Rev.* **127**, 1837-1843 (1962).
- [48] A. C. Lind y J. M. Greenberg, "Electromagnetic scattering by obliquely oriented cylinders", *J. Appl. Phys.* **37**, 3195-3203 (1966).
- [49] C. S. Kim y C. Yeh, "Scattering of an obliquely incident wave by a multilayered elliptical lossy dielectric cylinder", *Radio Sci.* **26**, 1165-1176 (1991).
- [50] J. R. Wait, "Scattering of a plane wave from a circular dielectric cylinder at oblique incidence", *Can. J. Phys.* **33**, 189-195 (1955).
- [51] S. Asano y G. Yamamoto, "Light scattering by a spheroidal particle", *Appl. Opt.* **14**, 29-49 (1975).
- [52] T. Oguchi, "Scattering properties of oblate raindrops and cross polarization of radio waves due to rain: calculations at 19.3 and 34.8 GHz", *J. Radio Res. Lab. Jpn.* **20**, 79-118 (1973).
- [53] T. Onaka, "Light scattering by spheroidal grains", *Ann. Tokyo Astron. Obs.* **18**, 1-54 (1980).
- [54] B. T. Draine y P. J. Flatau, "Discrete-dipole approximation for scattering calculations", *J. Opt. Soc. Am. A* **11**, 1491-1499 (1994).
- [55] P. C. Waterman, "Matrix formulation of electromagnetic scattering", *Proc. IEEE* **53**, 805-812 (1965).
- [56] K. S. Yee, "Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media", *IEEE Trans. Antennas. Propag.* **14**, 302-307 (1966).
- [57] M. Morgan y K. K. Mei, "Finite-element computation of scattering by inhomogeneous penetrable bodies of revolution", *IEEE Trans. Antennas. Propag.* **27**, 202-214 (1979).
- [58] F. M. Kahnert, "Numerical methods in electromagnetic scattering theory", *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.* **79**, 775-824 (2003).
- [59] U. Kreibig y P. Zacharias, "Surface plasma resonances in small spherical silver and gold particles", *Z. Phys.* **231**, 128-143 (1970).
- [60] E. A. Coronado y G. C. Schatz, "Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: a geometrical probability approach", *J. Chem. Phys.* **119**, 3926-3934 (2003).
- [61] A. Pinchuk y U. Kreibig, "Interface decay channel of particle surface plasmon resonance", *New J. Phys.* **5**, 151 (2003).

- [62] A. L. González y C. Noguez, “Influence of morphology on the optical properties of metal nanoparticles”, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **4**, 231-238 (2007).
- [63] P. B. Johnson y R. W. Christy, “Optical constants of the noble metals”, *Phys. Rev. B* **6**, 4370-4379 (1972).
- [64] U. Kreibig y L. Genzel, “Optical absorption of small metallic particles”, *Surf. Sci.* **156**, 678-700 (1985).
- [65] M. Fox, *Optical properties of solids*, vol. 3 (Oxford University Press, 2010).
- [66] A. L. González, J. A. Reyes-Esqueda y C. Noguez, “Optical properties of elongated noble metal nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C* **112**, 7356-7362 (2008).
- [67] D. J. Bergman, “The dielectric constant of a composite material: a problem in classical physics”, *Phys. Rep.* **43**, 377-407 (1978).
- [68] G. W. Milton, “Bounds on the complex permittivity of a two-component composite material”, *J. Appl. Phys.* **52**, 5286-5293 (1981).
- [69] G. W. Milton, *The theory of composites*, vol. 6 (Cambridge University Press, 2002).
- [70] R. Rojas y F. Claro, “Electromagnetic response of an array of particles: normal-mode theory”, *Phys. Rev. B* **34**, 3730-3736 (1986).
- [71] R. Fuchs y F. Claro, “Multipolar response of small metallic spheres: nonlocal theory”, *Phys. Rev. B* **35**, 3722-3727 (1987).
- [72] R. Fuchs y F. Claro, “Spectral representation for the polarizability of a collection of dielectric spheres”, *Phys. Rev. B* **39**, 3875-3878 (1989).
- [73] H. J. Weber y G. B. Arfken, *Mathematical methods for physicists* (Elsevier Science & Technology, 2005).
- [74] F. Claro, “Local fields in ionic crystals”, *Phys. Rev. B* **25**, 2483-2489 (1982).
- [75] B. U. Felderhof, G. W. Ford y E. G. D. Cohen, “Two-particle cluster integral in the expansion of the dielectric constant”, *J. Stat. Phys.* **28**, 649-672 (1982).
- [76] A. Szabo y N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory* (McGraw-Hill, New York, 1989).
- [77] C. E. Román-Velázquez, C. Noguez y R. G. Barrera, “Substrate effects on the optical properties of spheroidal nanoparticles”, *Phys. Rev. B* **61**, 10427-10436 (2000).
- [78] D. Bedeaux y J. Vlieger, *Optical properties of surfaces* (World Scientific, 2004).
- [79] H. Xu, E. J. Bjerneld, M. Käll y L. Börjesson, “Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering”, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4357-4360 (1999).
- [80] S. Nie y S. R. Emory, “Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering”, *Science* **275**, 1102-1106 (1997).

- [81] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari y M. S. Feld, “Single molecule detection using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)”, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1667-1670 (1997).
- [82] A. M. Michaels, M. Nirmal y L. Brus, “Surface enhanced Raman spectroscopy of individual rhodamine 6G molecules on large Ag nanocrystals”, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9932-9939 (1999).
- [83] B. Pettinger, P. Schambach, C. J. Villagómez y N. Scott, “Tip-enhanced Raman spectroscopy: near-fields acting on a few molecules”, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63**, 379-399 (2012).
- [84] I. Pastoriza-Santos y L. M. Liz-Marzán, “Synthesis of silver nanoprisms in DMF”, *Nano Lett.* **2**, 903-905 (2002).
- [85] A. D. McFarland y R. P. Van Duyne, “Single silver nanoparticles as real-time optical sensors with zeptomole sensitivity”, *Nano Lett.* **3**, 1057-1062 (2003).
- [86] A. J. Haes, C. L. Haynes, A. D. McFarland, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne y S. Zou, “Plasmonic materials for surface-enhanced sensing and spectroscopy”, *MRS Bulletin* **30**, 368-375 (2005).
- [87] X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian y M. A. El-Sayed, “Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods”, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2115-2120 (2006).
- [88] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio y P. A. Wolff, “Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays”, *Nature* **391**, 667-669 (1998).
- [89] M. Mrejen, A. Israel, H. Taha, M. Palchan y A. Lewis, “Near-field characterization of extraordinary optical transmission in sub-wavelength aperture arrays”, *Opt. Express* **15**, 9129-9138 (2007).
- [90] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari y M. S. Feld, “Surface-enhanced Raman scattering and biophysics”, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, R597-R624 (2002).
- [91] K. H. Su, Q. H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith y S. Schultz, “Interparticle coupling effects on plasmon resonances of nanogold particles”, *Nano Lett.* **3**, 1087-1090 (2003).
- [92] C. L. Haynes, C. R. Yonzon, X. Zhang y R. P. Van Duyne, “Surface-enhanced Raman sensors: early history and the development of sensors for quantitative biowarfare agent and glucose detection”, *J. Raman Spectrosc.* **36**, 471-484 (2005).
- [93] A. R. Bizzarri y S. Cannistraro, “Surface-enhanced Raman spectroscopy combined with atomic force microscopy for ultrasensitive detection of thrombin”, *Anal. Biochem.* **393**, 149-154 (2009).

- [94] D. L. Jeanmaire y R. P. Van Duyne, "Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode", *J. Electroanal. Chem.* **84**, 1-20 (1977).
- [95] M. Rycenga, P. H. C. Camargo, W. Li, C. H. Moran e Y. Xia, "Understanding the SERS effects of single silver nanoparticles and their dimers, one at a time", *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 696-703 (2010).
- [96] J. B. Jackson y N. J. Halas, "Surface-enhanced Raman scattering on tunable plasmonic nanoparticle substrates", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **101**, 17930-17935 (2004).
- [97] J. Zhang, Y. Fu, M. H. Chowdhury y J. R. Lakowicz, "Metal-enhanced single-molecule fluorescence on silver particle monomer and dimer: coupling effect between metal particles", *Nano Lett.* **7**, 2101-2107 (2007).
- [98] C. E. Talley, J. B. Jackson, C. Oubre, N. K. Grady, C. W. Hollars, S. M. Lane, T. R. Huser, P. Nordlander y N. J. Halas, "Surface-enhanced Raman scattering from individual Au nanoparticles and nanoparticle dimer substrates", *Nano Lett.* **5**, 1569-1574 (2005).
- [99] V. Giannini, A. I. Fernández-Domínguez, S. C. Heck y S. A. Maier, "Plasmonic nanoantennas: fundamentals and their use in controlling the radiative properties of nanoemitters", *Chem. Rev.* **111**, 3888-3912 (2011).
- [100] A. Slablab, L. Le Xuan, M. Zielinski, Y. de Wilde, V. Jacques, D. Chauvat y J. F. Roch, "Second-harmonic generation from coupled plasmon modes in a single dimer of gold nanospheres", *Opt. Express* **20**, 220-227 (2012).
- [101] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht y F. R. Aussenegg, "Optical properties of two interacting gold nanoparticles", *Opt. Commun.* **220**, 137-141 (2003).
- [102] M. Shanthil, R. Thomas, R. S. Swathi y K. George Thomas, "Ag@SiO₂ core-shell nanostructures: distance-dependent plasmon coupling and SERS investigation", *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1459-1464 (2012).
- [103] V. Uzayisenga, X. D. Lin, L. M. Li, J. R. Anema, Z. L. Yang, Y. F. Huang, H. X. Lin, S. B. Li, J. F. Li y Z. Q. Tian, "Synthesis, characterization, and 3D-FDTD simulation of Ag@SiO₂ nanoparticles for shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy", *Langmuir* **28**, 9140-9146 (2012).
- [104] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li y M. I. Stockman, "Plasmon hybridization in nanoparticle dimers", *Nano Lett.* **4**, 899-903 (2004).
- [105] C. Oubre y P. Nordlander, "Finite-Difference Time-Domain studies of the optical properties of nanoshell dimers", *J. Phys. Chem. B* **109**, 10042-10051 (2005).
- [106] J. M. McMahon, S. Li, L. K. Ausman y G. C. Schatz, "Modeling the effect of small gaps in surface-enhanced Raman spectroscopy", *J. Phys. Chem. C* **116**, 1627-1637 (2011).

- [107] S. Sheikholeslami, Y.-W. Jun, P. K. Jain y A. P. Alivisatos, “Coupling of optical resonances in a compositionally asymmetric plasmonic nanoparticle dimer”, *Nano Lett.* **10**, 2655-2660 (2010).
- [108] T. Atay, J. H. Song y A. V. Nurmikko, “Strongly interacting plasmon nanoparticle pairs: from dipole–dipole interaction to conductively coupled regime”, *Nano Lett.* **4**, 1627-1631 (2004).
- [109] A. Bek, R. Jansen, M. Ringler, S. Mayilo, T. A. Klar y J. Feldmann, “Fluorescence enhancement in hot spots of AFM–designed gold nanoparticle sandwiches”, *Nano Lett.* **8**, 485-490 (2008).
- [110] H. Xu y M. Käll, “Polarization–dependent surface–enhanced Raman spectroscopy of isolated silver nanoaggregates”, *ChemPhysChem* **4**, 1001-1005 (2003).
- [111] A. Ahmadvand y S. Golmohammadi, “Optimized plasmonic configurations: adjacent and merging regimes between a symmetric couple of Au rod/shell nano-arrangements for LSPR sensing and spectroscopic purposes”, *J. Nanopart. Res.* **16**, 1-13 (2014).
- [112] K. Li, M. I. Stockman y D. J. Bergman, “Self-similar chain of metal nanospheres as an efficient nanolens”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 227402 (2003).
- [113] J. Dai, F. Čajko, I. Tsukerman y M. I. Stockman, “Electrodynamic effects in plasmonic nanolenses”, *Phys. Rev. B* **77**, 115419 (2008).
- [114] J. I. L. Chen, Y. Chen y D. S. Ginger, “Plasmonic nanoparticle dimers for optical sensing of DNA in complex media”, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9600-9601 (2010).
- [115] J. M. McMahon, S. K. Gray y G. C. Schatz, “Optical properties of nanowire dimers with a spatially nonlocal dielectric function”, *Nano Lett.* **10**, 3473-3481 (2010).
- [116] M. Ringler, A. Schwemer, M. Wunderlich, A. Nichtl, K. Kürzinger, T. A. Klar y J. Feldmann, “Shaping emission spectra of fluorescent molecules with single plasmonic nanoresonators”, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 203002 (2008).
- [117] F. Claro, “Multipolar effects in particulate matter”, *Solid State Commun.* **49**, 229-232 (1984).
- [118] G. Bachelier, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, N. Del Fatti, F. Vallée y P.-F. Brevet, “Fano profiles induced by near–field coupling in heterogeneous dimers of gold and silver nanoparticles”, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 197401 (2008).
- [119] E. R. Encina y E. A. Coronado, “On the far field optical properties of Ag–Au nanosphere pairs”, *J. Phys. Chem. C* **114**, 16278-16284 (2010).
- [120] E. R. Encina y E. A. Coronado, “Near field enhancement in Ag Au nanospheres heterodimers”, *J. Phys. Chem. C* **115**, 15908-15914 (2011).

- [121] O. Peña-Rodríguez, U. Pal, M. Campoy-Quiles, L. Rodríguez-Fernández, M. Garriga y M. Alonso, “Enhanced Fano resonance in asymmetrical Au:Ag heterodimers”, *J. Phys. Chem. C* **115**, 6410-6414 (2011).
- [122] A. Lombardi, M. P. Grzelczak, E. Pertreux, A. Crut, P. Maioli, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, F. Vallée y N. Del Fatti, “Fano interference in the optical absorption of an individual gold–silver nanodimer”, *Nano Lett.* **16**, 6311-6316 (2016).
- [123] A. Lombardi, M. P. Grzelczak, A. Crut, P. Maioli, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, N. Del Fatti y F. Vallée, “Optical response of individual Au–Ag@SiO₂ heterodimers”, *ACS Nano* **7**, 2522-2531 (2013).
- [124] S. K. Ghosh y T. Pal, “Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications”, *Chem. Rev.* **107**, 4797-4862 (2007).
- [125] L. Yang, H. Wang, B. Yan y B. M. Reinhard, “Calibration of silver plasmon rulers in the 1–25 nm separation range: experimental indications of distinct plasmon coupling regimes”, *J. Phys. Chem. C* **114**, 4901-4908 (2010).
- [126] F. Claro, “Absorption spectrum of neighboring dielectric grains”, *Phys. Rev. B* **25**, 7875-7876 (1982).
- [127] A. S. Kumbhar, M. K. Kinnan y G. Chumanov, “Multipole plasmon resonances of submicron silver particles”, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12444-12445 (2005).
- [128] N. Zabala, A. Rivacoba y P. Echenique, “Coupling effects in the excitations by an external electron beam near close particles”, *Phys. Rev. B* **56**, 7623 (1997).
- [129] R. Lee y A. C. Cangellaris, “A study of discretization error in the finite element approximation of wave solutions”, *IEEE Trans. Antennas. Propag.* **40**, 542-549 (1992).
- [130] A. C. Lesina, A. Vaccari, P. Berini y L. Ramunno, “On the convergence and accuracy of the FDTD method for nanoplasmonics”, *Opt. Express* **23**, 10481-10497 (2015).
- [131] D. D. Whitmore, P. Z. El-Khoury, L. Fabris, P. Chu, G. C. Bazan, E. O. Potma y V. A. Apkarian, “High sensitivity surface–enhanced Raman scattering in solution using engineered silver nanosphere dimers”, *J. Phys. Chem. C* **115**, 15900-15907 (2011).
- [132] R. Sardar, T. B. Heap y J. S. Shumaker-Parry, “Versatile solid phase synthesis of gold nanoparticle dimers using an asymmetric functionalization approach”, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5356-5357 (2007).
- [133] C. J. Loweth, W. B. Caldwell, X. Peng, A. P. Alivisatos y P. G. Schultz, “DNA–based assembly of gold nanocrystals”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 1808-1812 (1999).
- [134] L. V. Brown, H. Sobhani, J. B. Lassiter, P. Nordlander y N. J. Halas, “Heterodimers: plasmonic properties of mismatched nanoparticle pairs”, *ACS Nano* **4**, 819-832 (2010).
- [135] S. Toroghi y P. G. Kik, “Cascaded plasmon resonant field enhancement in nanoparticle dimers in the point dipole limit”, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 183105 (2012).

-
- [136] S. Toroghi y P. G. Kik, “Cascaded plasmonic metamaterials for phase-controlled enhancement of nonlinear absorption and refraction”, *Phys. Rev. B* **85**, 045432 (2012).
- [137] G. Sun, J. B. Khurgin y A. Bratkovsky, “Coupled-mode theory of field enhancement in complex metal nanostructures”, *Phys. Rev. B* **84**, 045415 (2011).
- [138] J. Butet, S. Dutta-Gupta y O. J. F. Martin, “Surface second-harmonic generation from coupled spherical plasmonic nanoparticles: eigenmode analysis and symmetry properties”, *Phys. Rev. B* **89**, 245449 (2014).
- [139] P. E. Batson, “Surface plasmon coupling in clusters of small spheres”, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 936-940 (1982).
- [140] Y. Luo, A. Fernández-Domínguez, A. Wiener, S. A. Maier y J. Pendry, “Surface plasmons and nonlocality: a simple model”, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 093901 (2013).