Límite de partícula pequeña

Atzin López Tercero[1]

[1] *Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México*

18 de octubre de 2024

El análisis de las secciones transversales permite conocer el tipo de respuesta EM de la partícula al ser iluminada con luz monocromática caracterizada por una frecuencia angular ω o energía asociada $\hbar\omega$. Los coeficientes de Mie a_ℓ y b_ℓ están asociados a la respuesta eléctrica y magnética del multipolo de orden ℓ, respectivamente: a_1 corresponde a la contribución del dipolo eléctrico mientras que b_1 a la contribución del dipolo magnético, a_2 y b_2 están asociados a la contribución cuadrupolar eléctrica y magnética, respectivamente, y así sucesivamente con el resto de multipolos. Para identificar cuándo un multipolo tiene mayor contribución sobre los demás en la respuesta EM, es necesario maximizar los coeficientes de Mie, dando lugar a una resonancia.

Dada una partícula de radio a, al analizar las expresiones para los coeficientes de Mie en el caso en el que la partícula esférica no es magnética,

$$a_\ell = \frac{N\psi_\ell(Nx)\psi'_\ell(x) - \psi_\ell(x)\psi'_\ell(Nx)}{N\psi_\ell(Nx)\xi'_\ell(x) - \xi_\ell(x)\psi'_\ell(Nx)}, \tag{1a}$$

$$b_\ell = \frac{\psi_\ell(Nx)\psi'_\ell(x) - N\psi_\ell(x)\psi'_\ell(Nx)}{\psi_\ell(Nx)\xi'_\ell(x) - N\xi_\ell(x)\psi'_\ell(Nx)}, \tag{1b}$$

en donde $\psi_\ell(\rho) = \rho j_\ell(\rho)$ y $\xi_\ell(\rho) = \rho h_\ell^{(1)}(\rho)$ son las funciones de Riccati-Bessel [1, 2] y los términos ψ'_ℓ y ξ'_ℓ denotan derivadas de las funciones respecto a su argumento, se observa que la resonancia ocurre cuando alguno de los denominadores es cercano a cero, siendo predominante el multipolo eléctrico de orden ℓ cuando

$$N\psi_\ell(Nx)\xi'_\ell(x) \approx \xi_\ell(x)\psi'_\ell(Nx), \tag{2}$$

mientras que predomina el multipolo magnético de orden ℓ cuando

$$\psi_\ell(Nx)\xi'_\ell(x) \approx N\xi_\ell(x)\psi'_\ell(Nx). \tag{3}$$

Para calcular las resonancias que exciten el multipolo de orden ℓ eléctrico o magnético se resuelven las Ecs. (2) o (3), respectivamente; sin embargo, no es posible calcular las frecuencias que cumplen las condiciones de resonancia de manera exacta debido a que están en términos de funciones de Riccati-Bessel que, al ser solución de ecuaciones diferenciales de segundo orden, tienen valores que dependen de combinaciones complejas de senos, cosenos, y funciones exponenciales, que habrían de resolverse de manera simultánea, de manera que no se puede cumplir la igualdad; no obstante, existe una aproximación para la cual se obtiene una expresión simple para calcular las resonancias de los multipolos eléctricos: el límite de partícula pequeña, es decir, se considera el radio de la partícula esférica mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente. Tal es el caso de las nanopartículas iluminadas por luz en el visible ($a \ll \lambda$). En términos del parámetro de tamaño, cuando $x = ka = 2\pi\frac{a}{\lambda} \ll 1$, las funciones esféricas de Bessel y de Hankel son aproximadas por [1] (ver Apéndice A):

$$j_\ell(x) \approx \frac{x^\ell}{(2\ell+1)!!}, \tag{4a}$$

$$h_\ell^{(1)}(x) \approx -i\frac{(2\ell-1)!!}{x^{\ell+1}}, \tag{4b}$$

y sustituyendo en la Ec. (2) se obtiene:

$$N^2\frac{(Nx)^\ell}{(2\ell+1)!!}\left\{x\left[-i\frac{(2\ell-1)!!}{x^{\ell+1}}\right]\right\}' = -i\frac{(2\ell-1)!!}{x^{\ell+1}}\left[Nx\frac{(Nx)^\ell}{(2\ell+1)!!}\right]'. \tag{5}$$

Finalmente, se tiene que:

$$N^2(N)^\ell\left[\frac{1}{x^\ell}\right]' = \frac{1}{x^{\ell+1}}[(Nx)^{\ell+1}]', \tag{6a}$$

$$N^2(N)^\ell\frac{-\ell}{x^{\ell+1}} = \frac{1}{x^{\ell+1}}(\ell+1)(Nx)^\ell, \tag{6b}$$

$$N^2 = -\frac{\ell+1}{\ell}, \tag{6c}$$

donde, por definición, $N=\frac{N_1}{N_2}$ con $N_1=\sqrt{\epsilon_1}$ y $N_2=\sqrt{\epsilon_2}$ los índices de refracción de la NP y de la matriz que la rodea, respectivamente. Por lo tanto, si se considera una matriz de aire (vacío), se tiene que:

$$\epsilon(\omega_\ell) = -\frac{\ell+1}{\ell}. \tag{7}$$

Considerando una función dieléctrica dada por el modelo de Drude [3]

$$\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} = 1-\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega+i\gamma)}, \tag{8}$$

donde ω_p y γ son la frecuencia de plasma y la constante de amortiguamiento de los electrones libres en el material, respectivamente, y sustituyendo la Ec. (7) en la Ec. (8) se obtiene una ecuación para calcular la frecuencia ω_ℓ que excita el multipolo eléctrico de orden ℓ:

$$-\frac{\ell+1}{\ell} = 1-\frac{\omega_p^2}{\omega_\ell(\omega_\ell+i\gamma)}, \tag{9a}$$

$$\frac{2\ell+1}{\ell} = \frac{\omega_p^2}{\omega_\ell(\omega_\ell+i\gamma)}, \tag{9b}$$

$$\omega_\ell^2 + i\gamma\omega_\ell - \omega_p^2\frac{\ell}{2\ell+1} = 0. \tag{9c}$$

Separando en parte real y parte imaginaria, $\omega_\ell = \omega_\ell' + i\omega_\ell''$, se obtiene la frecuencia del ℓ-ésimo modo multipolar

$$\omega_\ell' = \omega_p\sqrt{\frac{\ell}{2\ell+1}-\left(\frac{\gamma}{2\omega_p}\right)^2}, \tag{10a}$$

$$\omega_\ell'' = -\frac{\gamma}{2}. \tag{10b}$$

En la aproximación $\gamma \ll \omega_p$, la frecuencia de resonancia plasmónica[1] es, aproximadamente

$$\omega_\ell \approx \omega_p\sqrt{\frac{\ell}{2\ell+1}}. \tag{11}$$

De la aproximación, Ec. (11), se obtiene que las frecuencias de resonancia se encuentran en un intervalo delimitado por la frecuencia correspondiente a $\ell=1$, que corresponde al plasmón de superficie de superficie. En tal caso

$$\omega_\ell \in \left[\frac{\omega_p}{\sqrt{3}}, \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}\right]. \tag{12}$$

[1] En un metal, los electrones de conducción pueden considerarse como un *gas de electrones libres* que se mueven en un fondo de iones positivos. Cuando un campo EM externo incide sobre este gas de electrones, los electrones libres pueden oscilar colectivamente, y estas oscilaciones colectivas de los electrones se conocen como *plasmones* (modos normales de oscilación de la carga inducida).

A. Desarrollo de las expresiones asintóticas de las funciones esféricas de Bessel y las funciones esféricas de Hankel en el límite de $z \to 0$

A.1. Función esférica de Bessel de primera especie

La función esférica de Bessel de primera especie $j_\ell(z)$ está relacionada con la función de Bessel de primera especie $J_{\ell+\frac{1}{2}(z)}$ por la relación:

$$j_\ell(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{\ell+\frac{1}{2}(z)}. \tag{13}$$

Para deducir la expresión asintótica para $j_\ell(z)$ cuando $z \to 0$, es necesaria una expansión en serie de $J_{\ell+\frac{1}{2}(z)}$ para valores pequeños de z [4]:

$$J_\nu(z) \approx \frac{1}{\Gamma(\nu+1)}. \tag{14}$$

Considerando $\nu = \ell + \frac{1}{2}$:

$$J_{\ell+\frac{1}{2}(z)} \approx \frac{1}{\Gamma(\ell+\frac{3}{2})} \left(\frac{z}{2}\right)^{\ell+\frac{1}{2}}. \tag{15}$$

Sustituyendo la Ec. (15) en la Ec. (13) para $j_\ell(z)$:

$$j_\ell(z) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2z}} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{z}{2}\right)^{\ell}. \tag{16}$$

Utilizando la relación de la función gamma para valores medios enteros y su relación con el doble factorial

$$\Gamma(\ell + \frac{3}{2}) = \frac{(2\ell+1)!!}{2^{\ell+1}\sqrt{\pi}}, \tag{17}$$

y sustituyendo en la Ec. (16) se tiene que:

$$j_\ell(z) \approx \frac{z^\ell}{(2\ell+1)!!}. \tag{18}$$

A.2. Función esférica de Hankel de primera especie

La función esférica de Hankel de primera especie $h_\ell^{(1)}(z)$ se relaciona con la función de Hankel de primera especie $H^{(1)_{\ell+\frac{1}{2}}}(z)$ por la relación:

$$h_\ell^{(1)}(z) = \sqrt{\frac{2\pi}{2z}} H^{(1)_{\ell+\frac{1}{2}}}(z). \tag{19}$$

Para deducir la expresión asintótica para $h_\ell^{(1)}(z)$ cuando $z \to 0$, es necesaria una expansión en serie de $H^{(1)_{\ell+\frac{1}{2}}}(z)$ para valores pequeños de z [4]:

$$H_\nu^{(1)} \approx -\frac{i}{\pi}\Gamma(\nu)\left(\frac{2}{z}\right)^{\nu}. \tag{20}$$

Considerando $\nu = \ell + \frac{1}{2}$ se obtiene:

$$H^{(1)_{\ell+\frac{1}{2}}}(z) \approx -\frac{i}{\pi}\Gamma\left(\ell + \frac{1}{2}\right)\left(\frac{2}{z}\right)^{\ell+\frac{1}{2}}. \tag{21}$$

Sustituyendo la Ec. (21) en la Ec. (19):

$$h_\ell^{(1)}(z) \approx -\sqrt{\frac{2\pi}{2z}}\left(\frac{i}{\pi}\right)\Gamma\left(\ell+\frac{1}{2}\right)\left(\frac{2}{z}\right)^{\ell+\frac{1}{2}}. \tag{22}$$

Simplificando se obtiene que:

$$h_\ell^{(1)}(z) \approx -i\frac{\Gamma\left(\ell+\frac{1}{2}\right)}{\pi}\left(\frac{2}{z}\right)^{\ell+\frac{1}{2}}. \tag{23}$$

Utilizando la relación de la función gamma y el doble factorial:

$$\Gamma\left(\ell+\frac{1}{2}\right) = \frac{(2\ell-1)!!\sqrt{\pi}}{2^\ell}, \tag{24}$$

y sustituyendo en la Ec. (23) se obtiene

$$h_\ell^{(1)}(z) \approx -i\frac{(2\ell-1)!!}{z^{\ell+1}}. \tag{25}$$

Referencias

[1] C.F. Bohren y D.R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 1998.

[2] G.B. Arfken y H.J. Weber. *Mathematical methods for physicists*. Harcourt Academic Press, 2001.

[3] N.W. Ashcroft y N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, 1976.

[4] M. Abramowitz e I.A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. New York, 1964.