

Localización espectral de resonancias plasmónicas en nanoesferas tipo Drude de tamaño arbitrario

Luna González, Dana L.¹, Urrutia Anguiano, Jonathan A.² y Reyes Coronado, Alejandro³

Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México

¹dana.larissalg@ciencias.unam.mx, ²jaurrutia.95@ciencias.unam.mx, ³coronado@ciencias.unam.mx

Resumen

La **nanolasmónica** es el estudio de la respuesta electromagnética en sistemas con respuesta metálica a la nanoescala, es decir, con dimensiones menores a 100 nm. En sistemas espacialmente confinados a esta escala, se presenta el fenómeno de **resonancia de plasmón de superficie localizado**, resultado del acoplamiento entre los electrones libres de un metal con el campo electromagnético incidente que ilumina al sistema. Este fenómeno se puede emplear en aplicaciones como la espectroscopía y la medicina, debido a la sintonización de dichas resonancias a una frecuencia específica según las propiedades morfológicas del sistema. En este trabajo, se estudia teórica y numéricamente la localización espectral de las resonancias plasmónicas excitadas en **partículas esféricas** caracterizadas por una función dieléctrica descrita por el **modelo de Drude** en función de su **radio**.

1) Introducción

La interacción luz-materia puede estudiarse clásicamente mediante la **absorción** y el **esparcimiento**, cuyo efecto combinado resulta en la **extinción** del haz incidente [1]. En los últimos años, se han estudiado las propiedades ópticas de partículas de diferentes formas y tamaños debido a sus potenciales aplicaciones en ciencia aplicada y nanotecnología [2].

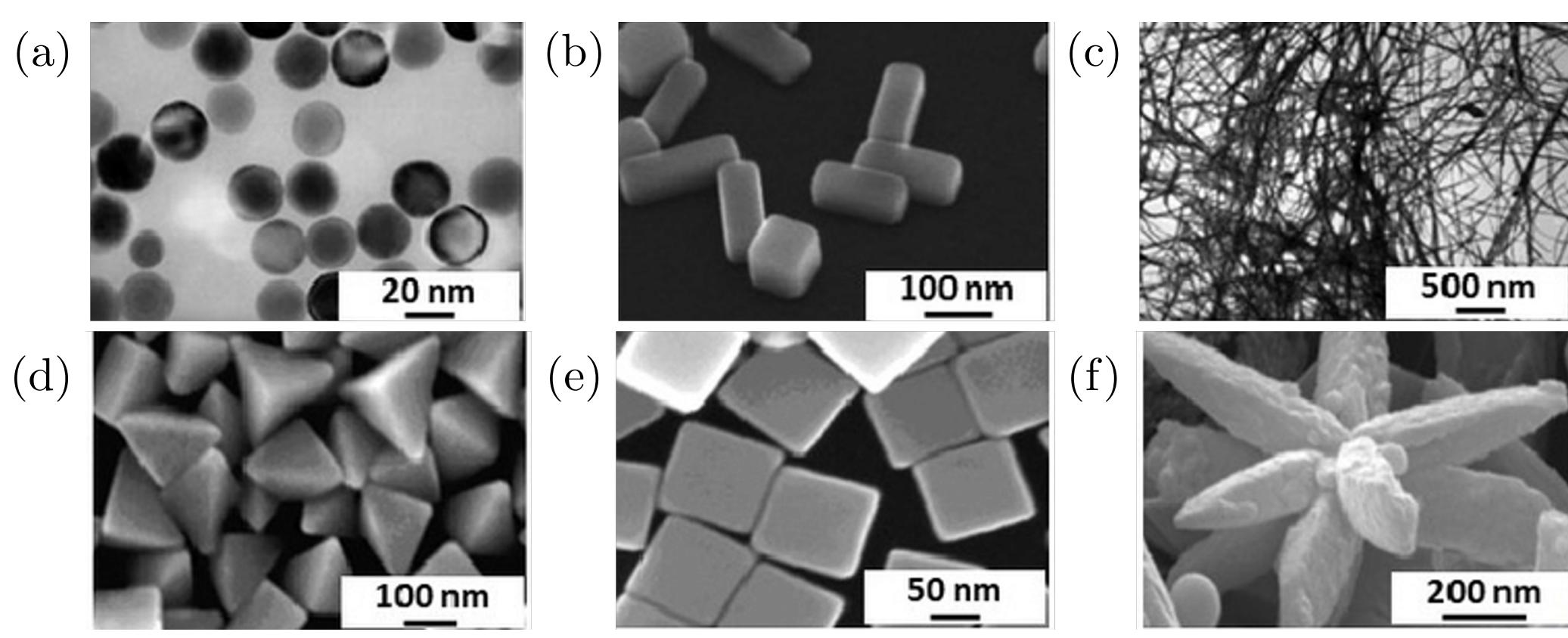


Fig. 1: Imágenes nanopartículas de plata con diferentes formas tomadas en un microscopio electrónico de transmisión (TEM): (a) nanoesferas, (b) nanobarras, (c) nanofibras y en un microscopio electrónico de barrido (SEM): (d) pirámides, (e) nanocubos, (f) nanoflores. Tomada y adaptada de [2].

2) Teoría de Mie

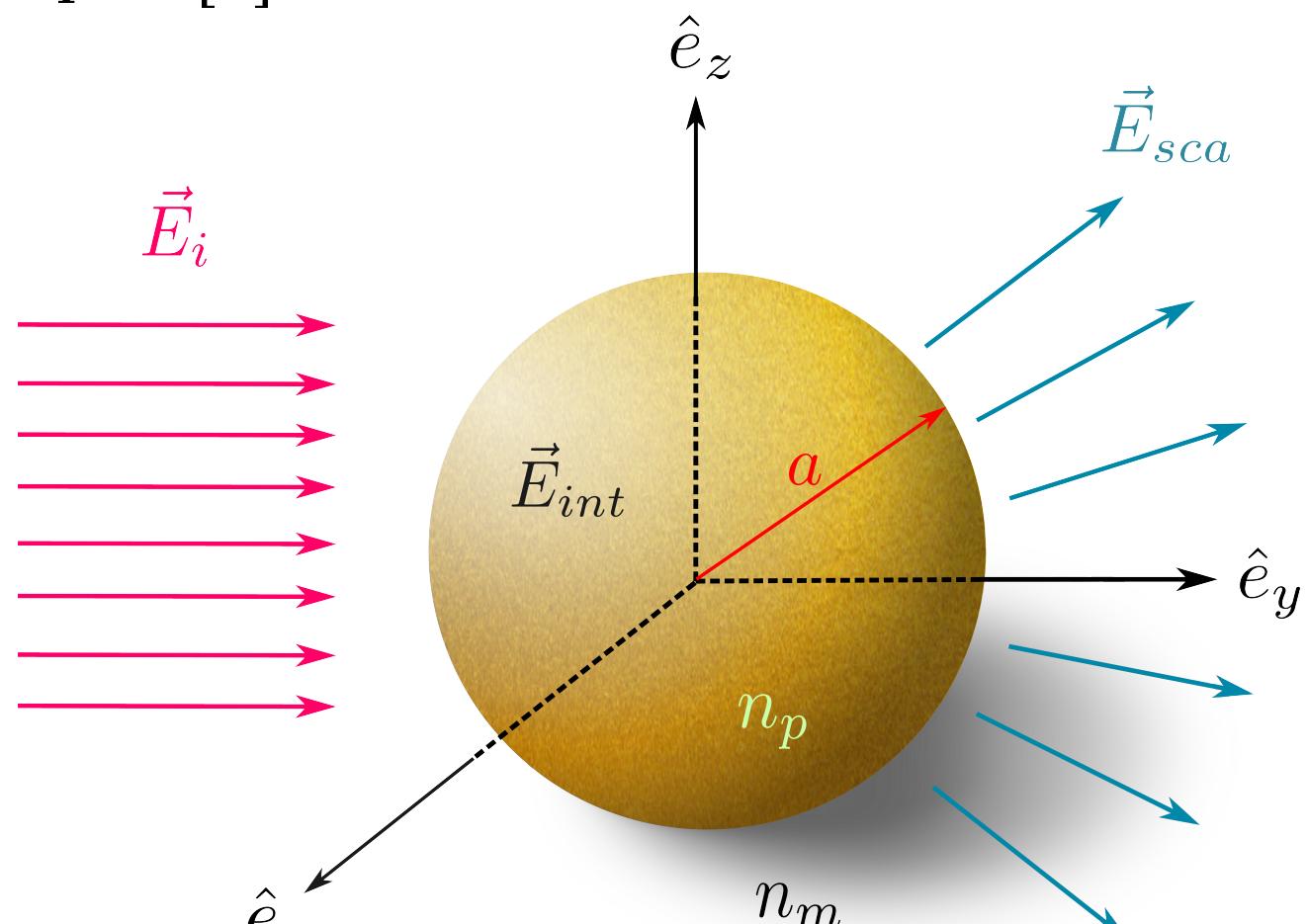
La solución al problema de absorción y esparcimiento de luz por una **partícula esférica** se conoce como **teoría de Mie**. Esta es una solución analítica a las ecuaciones de Maxwell que, para partículas metálicas iluminadas por una onda electromagnética (EM) plana, describe la excitación de la **resonancia plasmónica de superficie localizada** (LSPR). Los campos EMs dentro de la partícula y los esparcidos por ésta se escriben como una combinación lineal de modos multipolares eléctricos y magnéticos modulados por los denominados **coeficientes de Mie**. En particular, los coeficientes correspondientes al campo esparcido están dados por [1]:

$$a_\ell = \frac{m\psi_\ell(mx)\psi'_\ell(x) - \psi_\ell(x)\psi''_\ell(mx)}{m\psi_\ell(mx)\xi'_\ell(x) - \xi_\ell(x)\psi'_\ell(mx)},$$

$$b_\ell = \frac{\psi_\ell(mx)\psi'_\ell(x) - m\psi_\ell(x)\psi''_\ell(mx)}{\psi_\ell(mx)\xi'_\ell(x) - m\xi_\ell(x)\psi'_\ell(mx)},$$

con $\psi_\ell(\rho) = \rho j_\ell(\rho)$ y $\xi_\ell(\rho) = \rho h_\ell^{(1)}(\rho)$ las funciones de Riccati-Bessel, dadas en términos de las funciones esféricas de Bessel j_ℓ y las funciones esféricas de Hankel de primer tipo $h_\ell^{(1)}$, $m = n_p/n_m$ y $x = 2\pi n_m/a$ el parámetro de tamaño. La **sección transversal de extinción** se escribe en términos de los coeficientes de Mie como [1]:

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}\{a_\ell + b_\ell\},$$



donde $\operatorname{Re}\{\cdot\}$ representa la parte real de un número complejo. Su máximo corresponde a la excitación del LSPR [3], que se obtiene cuando el denominador de los coeficientes de Mie es mínimo [4].

3) Esferas plasmónicas en el límite $k_ma \ll 1$

La respuesta electromagnética de un material puede describirse mediante su índice de refracción. Este puede estar dado en términos del **modelo de Drude**, que representa la solución de la ecuación de movimiento de los electrones libres de un material en presencia de un campo eléctrico oscilante [4, 5], el cual está dado por:

$$(1) \quad n_p = \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}},$$

donde ω_p es la frecuencia de plasma y γ la constante fenomenológica de amortiguamiento, ambos parámetros propios de cada material.

Considerando el límite de partícula pequeña, la expansión de las funciones de Riccati-Bessel [7] y $n_m = 1$, al minimizar el denominador de los coeficientes de Mie, se puede obtener una relación sencilla para las condiciones de resonancia:

Multipolos eléctricos

$$n_p(\omega_\ell) = \sqrt{-\frac{\ell+1}{\ell}},$$

Al emplear la Ec. (1) y considerar el límite $\gamma \rightarrow 0$, al despejar ω se obtiene

$$\omega_\ell = \omega_p \sqrt{\frac{\ell}{2\ell+1}}.$$

Para $\ell = 1$, $\omega_p/\sqrt{3}$
Para $\ell \rightarrow \infty$, $\omega_p/\sqrt{2}$

Dipolo eléctrico
Plasmón de superficie de superficie

Multipolos magnéticos

$$\ell' = -(\ell+1),$$

como ℓ es entero, no hay una solución analítica para los modos magnéticos en este régimen.

4) Resultados numéricos

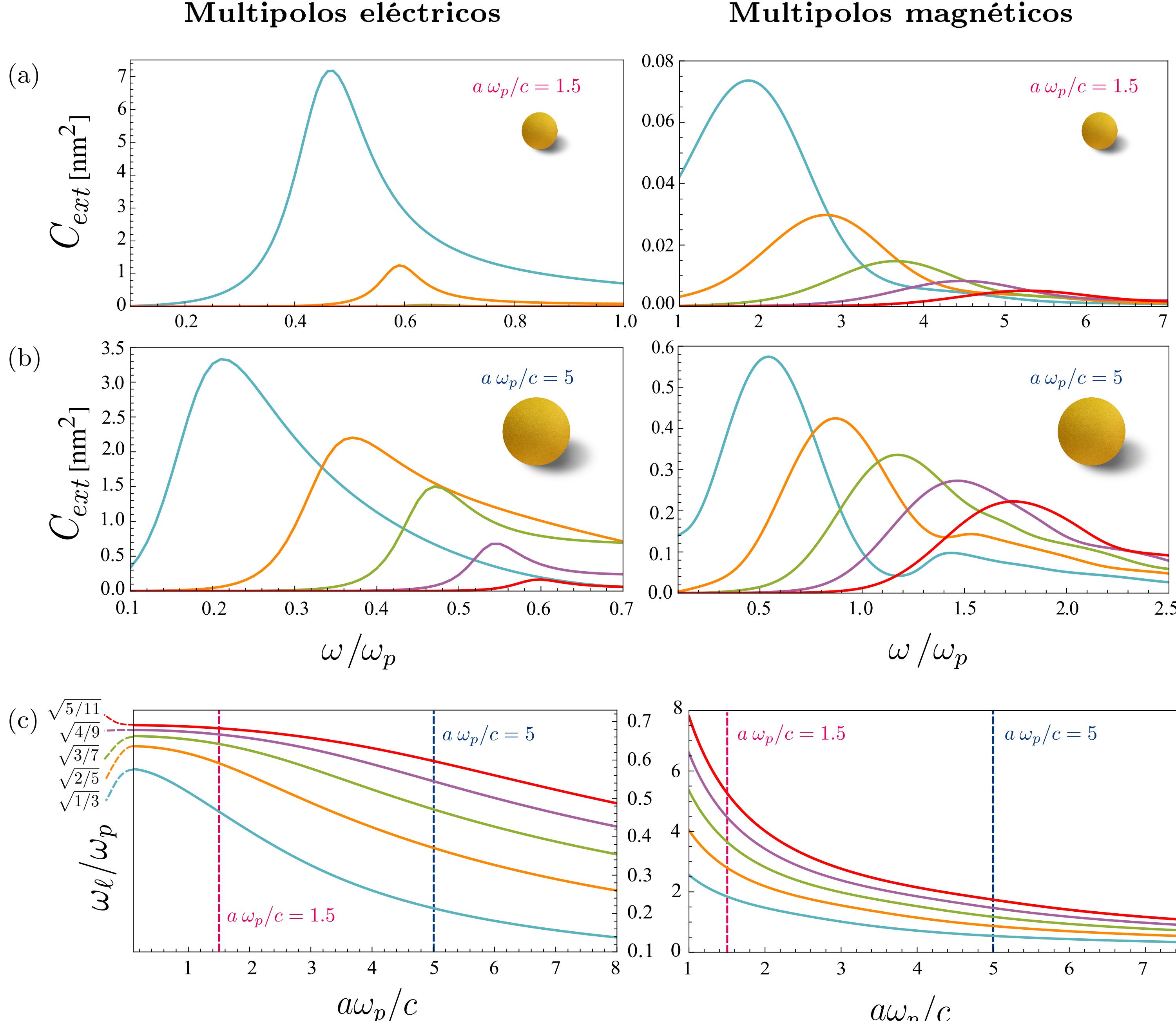
Para partículas de mayor radio que en el límite de partícula pequeña, las resonancias se calculan de forma numérica, por lo que se empleó el **método de la sección dorada** [8]. Para el cálculo numérico, se optó por reescribir el modelo de Drude y el parámetro de tamaño en función de las variables adimensionales ω/ω_p , γ/ω_p y $a\omega_p/c$, como

$$n_p = \left(1 - \frac{1}{\frac{\omega}{\omega_p} \left(\frac{\omega}{\omega_p} + i \frac{\gamma}{\omega_p} \right)} \right)^{1/2}, \quad x = \frac{\omega}{\omega_p} \frac{a\omega_p}{c} n_m,$$

donde $a\omega_p/c$ compara la frecuencia de excitación ω con el tiempo de acoplamiento a/c entre la interacción EM de la esfera y la densidad de carga inducida asociada a su correspondiente plasmón de superficie en la esfera [6].

Se graficaron las secciones transversales de extinción C_{ext} en función de ω/ω_p para los primeros cinco multipolos para distintos valores de $a\omega_p/c$ [Ver ejemplo en Fig. 3(a) y 3(b)]. Mediante el método de la sección dorada, se encontraron las frecuencias ω_l que maximizan la sección transversal de extinción y se graficó ω_l/ω_p en función de $a\omega_p/c$ [Ver Fig. 3(c)].

$$\begin{array}{ccccccc} \textcolor{teal}{\ell = 1} & \textcolor{orange}{\ell = 2} & \textcolor{green}{\ell = 3} & \textcolor{purple}{\ell = 4} & \textcolor{red}{\ell = 5} \\ n_m = 1 & & & & & & \gamma/\omega_p \approx 10^{-2} \end{array}$$



5) Conclusiones

- Para partículas esféricas conforme el límite de partícula pequeña deja de ser válido, la energía de los modos eléctricos y magnéticos se reduce, por lo que se presenta un corrimiento al rojo de las SPRs.
- Conforme el radio de la partícula tiende a cero se recupera lo obtenido analíticamente mediante el límite de partícula pequeña para los modos eléctricos y magnéticos.
- No es posible calcular una aproximación de las frecuencias de resonancia de los modos normales magnéticos en el límite de partícula pequeña.

6) Referencias

- [1] C.F. Bohren y D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles* (John Wiley & Sons, 1980).
- [2] A. Loiseau et al., *Silver-Based Plasmonic Nanoparticles for and Their Use in Biosensing*, Biosensors (Basel) **7**, 9(2) (2019).
- [3] J. A. U. Anguiano, *Estudio del modo plasmónico colectivo en sistemas desordenados formados por nanopartículas esféricas y su análisis para biosensado*. Tesis de licenciatura. (UNAM, México, 2019).
- [4] L. Novotny, *Principles of Nano-Optics* (Cambridge University Press, New York, 2006).
- [5] N.W. Ashcroft y N.D. Mermin, *Solid State Physics, Principles of Nano-Optics* (Saunders College, 1976).
- [6] J. Aizpurua, *Coupling of electrons and electromagnetic surface modes in scanning transmission electron microscopy*. Tesis doctoral (Universidad de País Vasco, País Vasco, España, 1998).
- [7] M. Abramowitz y I.A Stegun, *Handbook of Mathematical Function Graphs, and Mathematical Tables*, 10a ed. (National Bureau of Standard Applied Mathematics Series 55, Estados Unidos, 1972).
- [8] W. H. Press et al. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing* 3ra ed. (Cambridge University Press, New York, 2007).