

ACOPLAMIENTO DE PLASMONES LOCALIZADOS EN NANOSISTEMAS

Angela S. Camacho B.*

RESUMEN

Camacho B., A. S.: Acoplamiento de plasmones localizados en nanosistemas. Rev. Acad. Colombi. Cienc. **36** (138): 15-24, 2012. ISSN 0370-3908.

Con el avance de la nanotecnología se han encontrado propiedades ópticas nuevas de sistemas físicos de tamaño nanométrico que permiten investigar las interacciones de la luz con nanopartículas. En este trabajo se presenta un estudio sistemático del acoplamiento de plasmones localizados en sistemas de dos partículas metálicas dependiendo de la forma, el tamaño y la distancia entre ellas. Observamos el enorme aumento del campo cercano que depende tanto de la creación del plasmón localizado como de la distribución de carga en las superficies y discutimos los diferentes conceptos físicos subyacentes al máximo factor de aumento y a la máxima frecuencia plasmónica.

Palabras clave: Resonancia de plasmones superficiales, nanopartículas metálicas, acoplamiento plasmónico.

ABSTRACT

The rapid development of Nanotechnology has allowed finding new optical properties of nanosystems, which give rise to investigation of light-matter interactions at nanoscale. In this work we present a systematic study of surface-localized plasmons coupling in systems of two metallic nanoparticles following shape, size and distance between them. We observed the enormous enhancement of the near field, which is strongly dependent on the plasmon creation and the charge distribution at the surface. We also find out the plasmon frequency dependence on the above parameters and discuss the different physical concepts underlying the maximum near field and maximum frequency.

Key words: Superficial plasmon resonance, metallic nanoparticles, plasmonic coupling

* Departamento de Física, Universidad de los Andes, Carrera 1 #18A-10, Bogotá, Colombia

1. Introducción

La plasmónica es un campo de la nano-fotónica que se ocupa principalmente de la manipulación de luz a nano-escala basada en las propiedades de plasmones superficiales localizados y propagantes. Plasmones son las oscilaciones colectivas del gas de electrones en un metal o un semiconductor. Las ondas ópticas pueden acoplarse a estas oscilaciones electrónicas en forma de ondas superficiales propagantes o excitaciones localizadas dependiendo de la geometría [1].

Este campo explota los plasmones para diseñar y manipular las propiedades resonantes de los plasmones a través de la geometría de estructuras metálicas. En teoría cuántica, un plasmón es una cuasi-partícula que resulta de la cuantización de oscilación de plasma electrónico interactuando con un fotón. A pesar de sus orígenes cuánticos, las propiedades de los plasmones se pueden describir rigurosamente por electrodinámica clásica. Los plasmones superficiales existen en todas las escalas y no están limitados a sistemas confinados. Así, para películas metálicas delgadas, por ejemplo, los plasmones superficiales son las ondas electromagnéticas que se propagan a lo largo de la interface metal-dieléctrico. Ellos pueden existir en cualquier interface y en el rango de frecuencia donde las constantes dieléctricas reales de los medios que constituyen la interface son de signo contrario. Pequeñas partículas de gases nobles, con dimensiones desde unos pocos hasta unos cientos de nanómetros, también soportan oscilaciones de plasmones superficiales que crean campos electromagnéticos muy grandes en las superficies de las nanopartículas. La frecuencia de resonancia del plasmón está determinada por la función dieléctrica que depende de la frecuencia del metal y la constante dieléctrica del medio que la rodea, además es fuertemente dependiente del tamaño y forma de la nano-estructura. Tanto la resonancia plasmónica para una película delgada como la resonancia plasmónica superficial localizada de una nano-partícula aislada han despertado gran interés en la comunidad científica, debido a la aplicación en dos grandes áreas: 1) Como sensores basados en la dependencia del índice de refracción de la resonancia plasmónica o la amplificación del campo óptico cercano a la nanoestructura y 2) la manipulación y guía de luz usando guías de onda plasmónicas. La amplificación del campo cercano se puede estudiar desde el punto de vista de aplicaciones en Raman scattering de moléculas y desde el punto de vista fundamental de acoplamiento entre nano-partículas para formar sistemas más complejos

o hibridización plasmónica en la cual se usa el modelo mesoscópico de orbitales moleculares.

En este trabajo abordamos el concepto de la hibridización en sistemas de dos nano-partículas metálicas a través del aumento del campo local y del estudio de la frecuencia de resonancia plasmónica y comparamos modelos teóricos simplificados con los resultados de una simulación que contiene toda la física del problema. Encontramos que el acoplamiento plasmónico elemental entre dos nanopartículas no se puede reducir a efectos lineales y que la formación de la nueva entidad que podemos llamar la molécula plasmónica tiene que ser explicada introduciendo en la teoría órdenes de aproximación no lineal. En la sección 2 presentamos una discusión del origen, descripción y aplicación del factor de aumento de campo cercano en sistemas de nanopartículas metálicas, en la sección 3 analizamos las limitaciones de los modelos más usados y en el numeral 4 mostramos los resultados de una simulación que permite comparar con las predicciones teóricas e interpretar a partir de nuestras observaciones los posibles procesos físicos que definen el acoplamiento plasmónico o hibridización. Finalmente en la sección 5 resumimos las conclusiones del estudio del proceso elemental de formación de un sistema más complejo, que podríamos llamar la molécula plasmónica.

2. El factor de aumento del campo cercano

El aumento del campo local se explica por dos procesos: aumento de la densidad de líneas de campo en puntas y esquinas y la excitación de plasmones superficiales localizados que es responsable de la amplificación de fluorescencia y generación de segundos armónicos en películas delgadas. Para nano-partículas metálicas ambos procesos contribuyen creando un campo cercano aumentado localizado. El caso de la amplificación de la señal Raman SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) es muy atractivo porque contiene información de la estructura molecular que se puede utilizar para identificación química. Este tópico despertó el interés de muchos grupos y se ha hecho un gran esfuerzo en desarrollar y optimizar sustratos SERS. Esta espectroscopia se descubrió en moléculas atadas a electrodos de plata rugosos que mostraron factores de aumento de campo hasta de 10^6 debidos a interacción molécula-metal. Se han logrado factores de aumento de 10^{14} y por esto se han propuesto como nano-antenas que recogen y enfocan la luz incidente en la vecindad de las nano-partículas [2].

La habilidad de producir campos ópticos altamente confinados obliga a examinar de nuevo las reglas convencionales de interacción luz-materia y los regímenes nuevos de óptica física. Hasta ahora se han usado lentes dieléctricos y resonadores para lograr concentrar la luz. Siguiendo las leyes fundamentales de difracción los lentes dieléctricos no pueden enfocar luz en regiones menores a media longitud de onda de la luz y los resonadores dieléctricos tienen modos volumétricos limitados $3/2$ de la longitud de onda de la luz en el dieléctrico. Las estructuras nano-metálicas no presentan estas limitaciones, entonces cuando se desea controlar a nivel de sublongitud de onda, se deben usar metales a nanoescala [3]. Actuando como una interface combinada con la nanoescala la estructura plasmónica puede cambiar las interacciones luz-materia a un nivel fundamental [4]. La posibilidad de frenar la luz dependiendo del medio en que se propaga es la base de esta novedad.

Cuando campos eléctricos variables con el tiempo ejercen fuerza sobre el gas electrónico dentro del metal lo impulsan en oscilaciones colectivas que se conocen como plasmones superficiales. A frecuencias ópticas específicas esta oscilación es resonante y produce un desplazamiento de carga muy fuerte y una concentración de campo asociada. La aproximación cuasi-estática es válida cuando el tamaño de la nano-estructura es mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente en el espacio libre de tal manera que la estructura entera experimenta un campo uniforme en cualquier instante de tiempo. En este régimen los efectos resonantes se resuelven por el potencial electrostático para una estructura de constante dieléctrica y geometría dadas en un campo uniforme. Partículas esféricas muestran una resonancia plasmónica a longitudes de onda de resonancia donde $\epsilon_m = -2 \epsilon_d$, donde ϵ_m y ϵ_d son las permitividades de metal y dieléctrico respectivamente. Las frecuencias de resonancia cuasi-estática se pueden estudiar en un ancho rango de frecuencias cambiando el tipo de metal, el tamaño, la forma de la partícula y el ambiente dieléctrico [5].

Desde el punto de vista cuántico los plasmones son modos colectivos que se pueden expresar como superposiciones coherentes de excitaciones de pares electrón-hueco. En caso de una nanopartícula pequeña (de pocas moléculas), el modo plasmónico no se ha formado totalmente y la respuesta óptica se describe mejor en términos moleculares. Al hacerse más grande la partícula, la diferencia de energía entre los niveles electrónicos decrece y aparece el modo colectivo plasmónico. Una nanoesfera metálica debe contener al

menos 500 electrones para que se forme el plasmón. Cálculos mecano-cuánticos de las propiedades ópticas modelan la función dieléctrica incluyendo efectos locales y apantallamiento electrónico.

Para metales nobles la respuesta óptica está determinada por los plasmones, esto es, por los electrones de conducción. Suponiendo el líquido de electrones de conducción descrito por el modelo de Jellium donde el potencial confinante de la vecindad iónica se reemplaza por una caja de potencial constante. Si los parámetros de esta caja se escogen de tal manera que la nanopartícula tenga la función trabajo correcta, el perfil de densidad electrónica resultante es similar a la densidad electrónica del metal real. El modelo de Jellium ha sido muy exitoso y está definido por el parámetro de densidad electrónica de conducción, el cual es el radio de la esfera del material que contiene un electrón y la polarizabilidad de la red que lo rodea, la cual es la polarizabilidad efectiva de los iones.

Una comparación de aumentos de campo obtenidos por cálculos cuánticos y clásicos se encuentra que estos últimos sobreestiman el aumento de campo cercano a menos de 0,5 nm de distancia a la nanopartícula. Lo cual no sorprende ya que la densidad electrónica rebasa la superficie, y esto efectivamente apantalla los campos locales. Otro factor que contribuye es el aspecto no local del apantallamiento debido a electrones de la superficie. En un modelo clásico la carga superficial se supone en una región infinitamente delgada en la interface, mientras que en un cálculo realista las cargas apantalladas se distribuyen en una región finita alrededor de la superficie.

En nanopartículas metálicas las regiones interjuntura fueron calificadas de *hot spots*. Así se llegó a la descripción del efecto electromagnético de enfoque que no es un acoplamiento ni radiativo ni de largo rango y se debe, más bien, a un acoplamiento entre vecinos cercanos. En una combinación de Raman scattering en una partícula y AFM (Microscopio de Fuerza Atómica), se identificaron señales SERS brillantes resultantes de pares de nanopartículas adyacentes [6]

3. Modelos analíticos y sus limitaciones

Cálculos basados en Electrodinámica de un par de nanopartículas adyacentes de mismo material y geometría mostraron la intensidad de los *hot spots* y su dependencia de la polarización [7]. Estos estudios establecieron una propiedad nueva e importante de pares de nanopartículas, su habilidad de enfocar luz

vía excitación plasmónica muy por debajo del límite de difracción clásico a volúmenes de la magnitud de la juntura interpartículas.

Adicionalmente se han propuesto teorías para dar una idea física intuitiva de los plasmones acoplados en nanoestructuras complejas. En el modelo de hibridización plasmónica, los modos plasmónicos se expresan en términos de interacciones entre las resonancias plasmónicas de las componentes elementales. Los modos plasmónicos hibridizados a partir de hibridización de funciones de onda atómicas individuales. [8]

El acoplamiento interpartícula induce corrimientos en la posición espectral de la resonancia del plasmón comparada con el caso de una partícula aislada (sin interacción).

Nuestro interés se enfoca en sistemas resonantes de tamaño mucho menor que la longitud de onda del campo aplicado (sub-longitud de onda).

Para comenzar el estudio de forma analítica, la geometría más conveniente es una esfera de radio a , homogénea e isotrópica localizada en el origen y en presencia de un campo eléctrico estático $E=E_0$ en dirección z

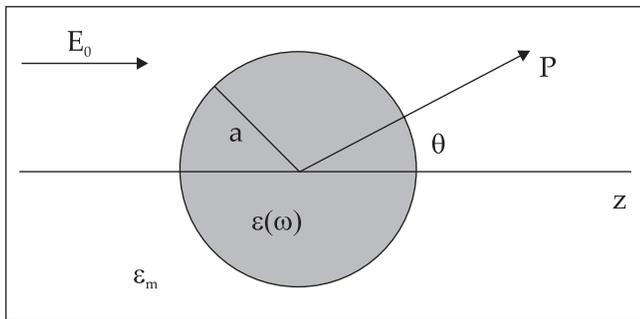


Figura 1. Esfera metálica homogénea en presencia de un campo eléctrico.

El medio que rodea la esfera es isotrópico y no absorbente con constante dieléctrica ϵ_m . Las líneas de campo son generadas paralelas a la dirección z . La respuesta de la esfera al campo aplicado está descrita por la función dieléctrica $\epsilon(\omega)$, que será tomada por el momento como un número complejo. Primero se obtiene el potencial electrostático usando la ecuación de Laplace y de este se obtiene el campo eléctrico. El campo aplicado induce un momento dipolar p dentro de la esfera proporcional a la magnitud del campo E_0 .

$$p = \epsilon\epsilon_0\alpha E_0 \tag{1}$$

donde α es la polarizabilidad que es igual a

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \tag{2}$$

la cual muestra un máximo cuando el denominador se anula, esto es,

$$\text{Re}[\epsilon(\omega)] = -2 \epsilon_m \tag{3}$$

que se conoce como la condición de Froehlich

Los valores del campo eléctrico dentro y fuera de la esfera obtenidos del potencial son:

$$E_{in} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 \tag{4}$$

$$E_{out} = E_0 + \frac{3n(n.p) - p}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3} \tag{5}$$

donde n es el vector unitario normal a la superficie. Bajo estas condiciones la nanopartícula se comporta como un dipolo eléctrico absorbiendo y dispersando campos eléctricos en una buena aproximación para partículas esféricas o cercanamente esféricas de tamaños del orden de 100 nm. En la teoría de Mie se expanden los campos en armónicos esféricos y luego se expanden en serie los coeficientes de absorción y dispersión y se trabaja solamente con el primer término. [9]

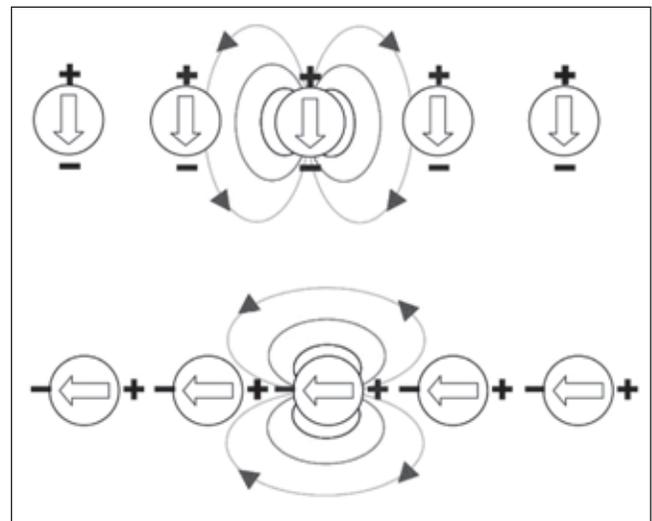


Figura 2. Esquema de campo dipolar cercano para nanopartículas metálicas sometidas a polarizaciones transversal (a) y polarización longitudinal (b).

La fuerza de restauración que actúa sobre los electrones oscilantes en cada una de las partículas de la cadena, tiene dos posibilidades: aumentar o disminuir

debido a la distribución de carga de las partículas vecinas. Dependiendo de la dirección de polarización de la luz incidente (luz de excitación), se puede generar corrimiento de la resonancia del plasmón.

Considerando solamente interacciones dipolares en arreglos de nanopartículas que son las más fuertes en una teoría lineal sabemos que las condiciones para que esta aproximación valga es que las dimensiones de las partículas sean menores que la distancia d entre ellas. Si d es mucho menor que la longitud de onda, el campo cercano varía como d^{-3} y el arreglo se puede describir como dipolos. El campo cercano se localiza entre las nano-partículas ya que la excitación de los modos plasmónicos suprime la dispersión de campo lejano.

Para ir más allá de los modelos sencillos, como la teoría de Mie [9] y la aproximación dipolar, y comparar estos modelos con soluciones más completas que no se basan en expansiones en serie y suposiciones de términos mucho mayores que otros, presentamos en este reporte los resultados de la simulación de los sistemas de pocas nano-partículas metálicas.

4. Simulación

La simulación se llevó a cabo usando el paquete multi-physics COMSOL que soluciona sistemas de ecuaciones diferenciales por el método de elementos finitos. Para comprobar la confiabilidad del método calculamos la dependencia radial del campo eléctrico evaluado en el eje z usando la aproximación dipolar y comparamos con los resultados COMSOL para diferentes dimensiones de la malla. Encontramos que la dependencia radial del campo eléctrico evaluado en el eje z , calculado con aproximación dipolar coincide con la simulación COMSOL para varios enmallados propuestos por *Kappeler* [10]

Para justificar el uso de COMSOL en el análisis de cadenas de nanopartículas metálicas, se puede hacer un comparativo con dos modelos teóricos: la aproximación dipolar y la teoría Mie. Todas las gráficas muestran el máximo valor de la norma del campo eléctrico en el eje z , y a la longitud de onda del campo aplicado. El campo eléctrico se genera en la superficie inferior de una nanopartícula esférica. Es claro que en este caso el máximo valor se presenta infinitesimalmente cerca de la superficie. Para los cálculos numéricos realizados por COMSOL, la máxima distancia alcanzable cerca de la superficie es de 0,1 nm [10].

Presentamos los resultados de la simulación y los modelos donde observamos que la simulación muestra valores mayores que los teóricos (Fig.3). Esto puede deberse a problemas con la resolución de la malla, como consecuencia del tamaño de la ventana computacional en comparación la esfera. Si se aumenta la malla del sistema a estudiar, es importante tener presente que los límites en la resolución de la malla están fijados por la ley de Shannon [11]. Los resultados anteriores reportados en [10], demuestran que el programa COMSOL es una buena herramienta para calcular campos eléctricos en la región interpartícula. Sin embargo, se puede ver claramente, que para esferas por debajo de 20 nm, la teoría Mie puede ser aplicada. La suposición, de que todas las nanopartículas responden como esferas es aceptable solo para partículas por debajo de 10 nm.

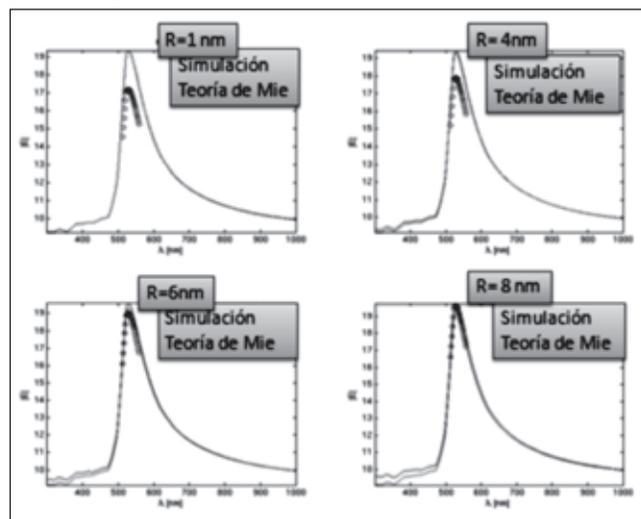


Figura 3: Espectro de esferas de diferentes radios en el régimen visible. Calculado con COMSOL (puntos), teoría de Mie (continua) y aproximación dipolar dan los mismos resultados. La simulación y las aproximaciones teóricas coinciden para esferas de radio mayor a 6 nm [10].

En la figura 4 mostramos los sistemas estudiados esferas, cilindros acoplados vertical y lateralmente, elipsoides acoplados vertical y lateralmente. Estos modelos nos permiten estudiar el efecto de aumento de campo en las regiones interpartícula variando su forma, tamaño y distribución para obtener información sobre el acoplamiento de dos de estas partículas. Hacemos incidir una onda electromagnética polarizada a lo largo del eje (eje z) que une las dos partículas de oro de radio 10 nm para esferas y cilindros de 10 nm de radio altura de 10 nm y esferoides del mismo volumen y razón de aspecto 2:1.

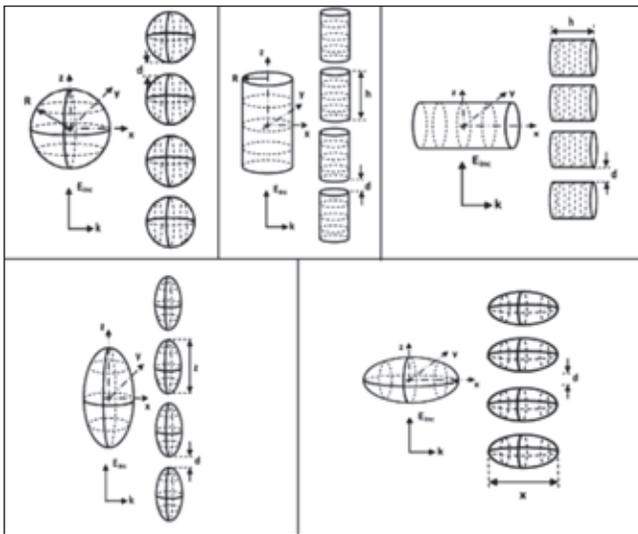


Figura 4. Geometrías estudiadas a) esferas, b) cilindros acoplados verticalmente, c) cilindros acoplados lateralmente, d) elipsoides acoplados verticalmente e) elipsoides acoplados lateralmente.

Para iniciar la discusión de resultados presentamos en la figura 5 el perfil del campo cercano en una cadena de 6 esferas de oro de 25 nm de radio arregladas en una cadena lineal sobre la cual incide una onda electromagnética de longitud de onda de 560 nm polarizada en la dirección de la cadena (z) que se propaga en x. Observamos los picos de campo en las regiones interpartícula con un máximo en el centro de la cadena. En lo que sigue medimos el valor del campo en el centro del sistema, es decir en el centro del gap central. Si tomamos cadenas de 5 nanoesferas y variamos la

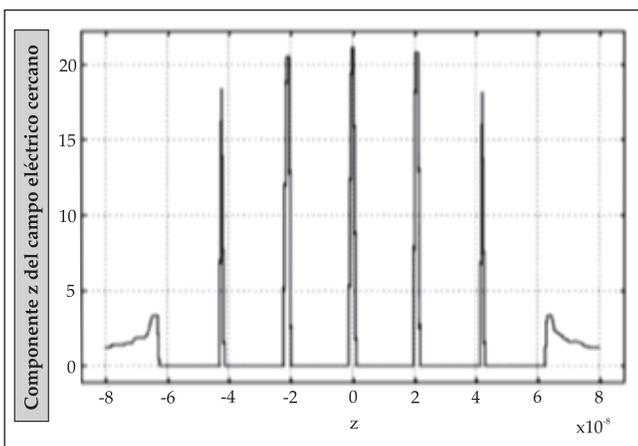


Figura 5. Perfil de campo cercano para 6 nanoesferas de oro de radio 25 nm cuando incide una onda electromagnética de 560 nm de longitud de onda polarizada a lo largo del arreglo.

distancia entre ellas notamos cómo el campo aumenta en varios órdenes de magnitud al disminuir la distancia de 5 nm a 1 nm. También encontramos un aumento cuando fijamos la distancia entre nanoesferas y variamos el radio de estas de 10 a 30 nm.

En cilindros observamos que el factor de aumento presenta un máximo para radios de 20 nm variando la distancia entre partículas y para los dos acoplamientos vertical y lateral. El máximo factor de aumento alcanza tres órdenes de magnitud para acoplamiento vertical debido a la distribución de campo más uniforme. La disminución del factor de aumento cuando aumenta la distancia entre partículas es exponencial mostrando una disminución en este factor de la mitad entre $d=1\text{nm}$ y $d=2\text{nm}$. Todos estos resultados previos para cadenas de varias nanopartículas ya han sido reportados por nosotros [12].

Se muestra la componente z del campo eléctrico cercano a lo largo del arreglo de 6 nanopartículas con máximos muy pronunciados en los gaps entre las partículas y un aumento aún mayor en el centro del sistema. Para analizar el sistema de dos partículas nos enfocamos en la medición del campo exactamente en el centro del gap.

4.1 Hibridización o acoplamiento

Mostramos en la figura 6 el comportamiento de la resonancia plasmónica en dos nanoesferas como función de la separación entre ellas. De nuevo observamos un gran aumento para $d=1\text{nm}$ pero también un corrimiento al azul a medida que crece el gap entre las esferas. Esto es, el plasmón aumenta su energía cuando la separación aumenta aunque el campo cercano disminuye en intensidad. Esto sucede para polarización incidente paralela a la cadena, si la polarización es perpendicular la frecuencia del plasmón disminuye cuando aumenta el gap siguiendo un comportamiento dipolar.

Se explica como una contribución creciente de modos cuadrupolares y más altos cuando decrece la separación y por lo tanto la energía tomada del campo es menor. Este efecto se ha detectado experimentalmente en el caso de nanocapas [15].

En la teoría del dímero plasmónico el modo dipolar $l=1$ de cada nanopartícula se desdobra en dos modos colectivos: enlace y antienlace. Estos dos modos difieren en su acoplamiento a la luz: el modo de energía más bajo tiene los dipolos alineados longitudinalmen-

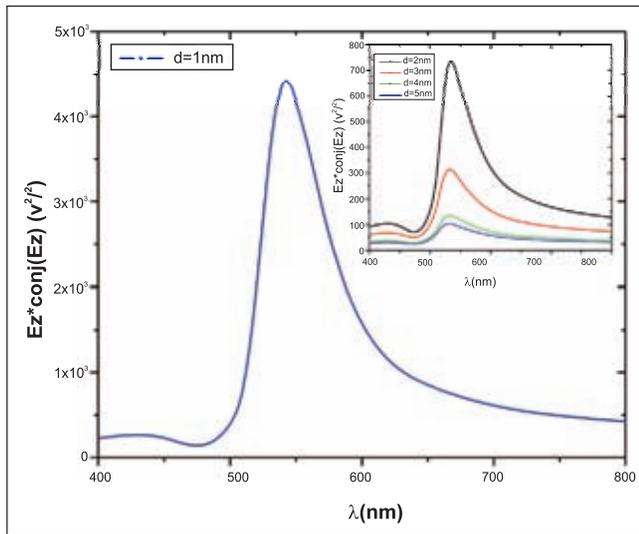
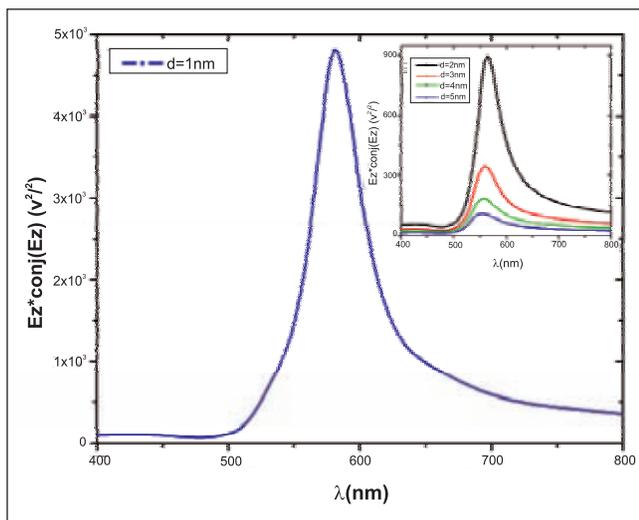


Figura 6. a) Factor de aumento de campo cercano como función de la longitud de onda del campo externo. Se observa la frecuencia de resonancia plasmónica para un dímero de esferas como función del gap entre ellas. b) Tabla de valores de distancia entre nanopartículas metálicas, longitud de onda, energía de resonancia y valor del campo en el centro del gap entre partículas.

d(nm)	λ (nm)	E_r (eV)	$ E_z ^2$ (V ² /m ²)
1	542,123	2.289	$4,40 \times 10^3$
2	535,010	2.319	$7,39 \times 10^2$
3	531,047	2.336	$3,13 \times 10^2$
4	530,046	2.341	$1,39 \times 10^2$
5	528.607	2.347	$1,02 \times 10^2$



d(nm)	λ (nm)	E_r (eV)	$ E_z ^2$ (V ² /m ²)
1	581.385	2.134	$4,725 \times 10^3$
2	564.096	2.199	$8,98 \times 10^2$
3	559.220	2.219	$3,49 \times 10^2$
4	555.684	2.233	$1,86 \times 10^2$
5	553.246	2.243	$1,08 \times 10^2$

Figura 7. Frecuencia de resonancia plasmónica para un dímero de cilindros acoplados lateralmente como función del gap entre ellas. El corrimiento al azul se puede entender en términos de una mayor energía que es tomada del campo externo cuando los plasmones de los vecinos ya no hibridizan.

te dando como resultado un modo con un dipolo muy grande y un fuerte acoplamiento al campo lejano y así las propiedades ópticas del dímero están dominadas por el plasmón enlazante. Tales modos radiativos, modos que se acoplan al campo lejano se conocen como modos de plasmón brillante.

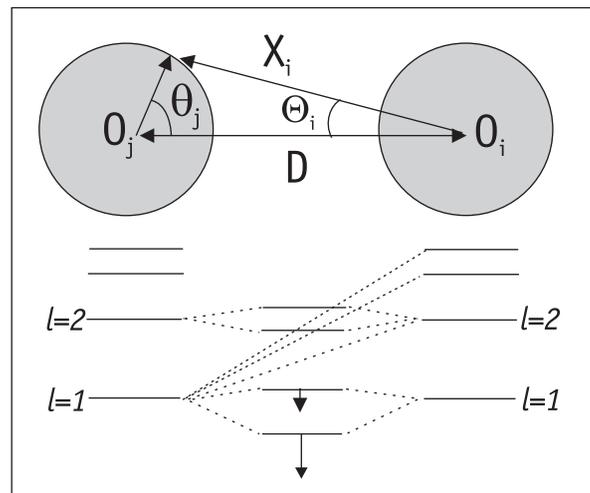


Figura 8. Hibridación plasmónica de un dímero. La cantidad X_j es la distancia entre el centro de la partícula N_j y un punto sobre la superficie de la partícula N_j de ángulo polar θ_j . La cantidad Θ_j es el ángulo polar correspondiente en el sistema de coordenadas de N_j [13].

El modo dipolar colectivo $l=1$ de energía más alta es el modo plasmónico antienlace y los dipolos de las partículas están antialineados resultando con dipolo neto cero y por lo tanto no se acoplan al campo lejano. Este es un modo de tipo cavidad u oscuro. En los hot spots detectados experimentalmente entre nano-partículas muy cercanas, a distancias menores a 1 nm y en nuestras simulaciones encontramos que

además de los modos dipolares se crean modos de orden más alto cuadrupolares, octupolares etc. y por lo tanto es necesario tener en cuenta efectos que se han despreciado por considerarlos pequeños. Los plasmones individuales de las dos nanopartículas interactúan y forman plasmones diméricos de enlace y antienlace anotando que la forma asintótica de interacción entre dos plasmones de esfera de momentum angular l y l' tiende a cero como $D^{(l+l'+1)}$ [13,14].

En la geometría de esferas los plasmones de momentum angular dado interactúan con plasmones de diferente momentum angular de la otra partícula. Esta interacción induce corrimientos extra a separaciones pequeñas. La figura 8 muestra el corrimiento para plasmones diméricos derivados de momentum angular igual a uno ($l=1$)

El aumento del campo cercano en el gap es mayor que la suma de los aumentos de cada una de las partículas individuales indicando un acoplamiento entre las dos nanopartículas ya sean esféricas, cilíndricas o elipsoidales acopladas vertical o lateralmente.

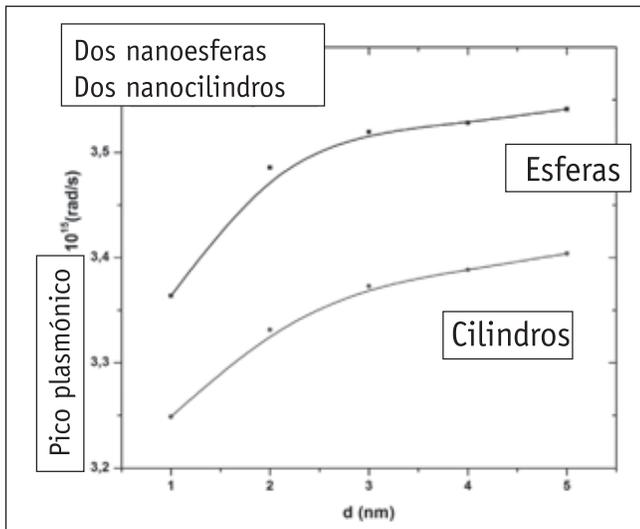


Figura 9. Frecuencia del pico plasmónico para dos esferas y dos cilindros como función de la separación entre ellos (gap).

Se observa que la frecuencia del pico plasmónico resonante aumenta con la distancia entre las nanopartículas aunque no lo hace de manera continua o monótona sino que muestra una tendencia a la saturación a partir de una distancia de 3 a 4 nm, lo cual se puede interpretar como un límite de la distancia a la cual se pierde el acoplamiento entre las dos partículas.

La frecuencia del plasmón aumenta a medida que se separan las dos nanopartículas porque la hibridación va disminuyendo dando paso a un comportamiento dipolar y por esa razón el factor de aumento de campo también disminuye. En todas las formas estudiadas observamos un decaimiento exponencial cuando el gap aumenta aunque las longitudes de decaimiento dependen de la forma geométrica, Este dato es importante en el entendimiento del acoplamiento plasmónico y su efecto en el aumento del campo cercano.

Cálculos teóricos de fuerzas ópticas de dipolos interpartícula para dos esferas metálicas predicen que la fuerza siempre es atractiva para un dímero iluminado en la configuración paralela y que los multipolos son muy importantes para interacciones atractivas a distancias muy pequeñas [13].

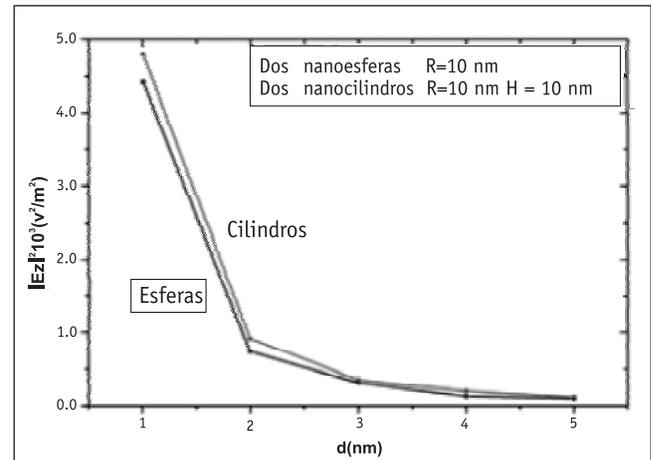


Figura 10. Comparación del decaimiento del factor de aumento de campo cercano para dos esferas y dos cilindros.

Nuestros resultados muestran que para nanopartículas muy cercanas separadas por aire con razones gap/tamaño de la partícula del orden de 0,1 la atracción de Coulomb entre cargas domina las oscilaciones o modo dimérico hibridado y el efecto resultante es el acoplamiento plasmónico, el cual difiere cualitativamente del acoplamiento dipolo-dipolo.

Para complementar nuestras conclusiones reportamos los valores de la longitud de onda de resonancia y el factor de aumento de campo para dos esferoides prolatos vertical y lateralmente acoplados. En el primer caso la longitud de onda de resonancia es de 556,82 nm y el factor de aumento de 4240 veces, mientras en acoplamiento lateral la resonancia está en 588,80 nm y el factor de aumento es de solo 1940 veces. Clara-

mente el mayor factor de aumento se obtiene para esferoides acoplados verticalmente dado que se suman los efectos de hibridización y el aumento del número de líneas de campo debido a la mayor curvatura.

Comparamos el factor de aumento de campo para sistemas de nano-partículas de diferentes tamaños y observamos que este factor crece cuando las nanopartículas son más grandes. En esferas aumenta 18 veces al duplicar el radio y en cilindros acoplados lateralmente solo aumenta tres veces cuando se duplica la longitud, lo que significa que el plasmón se delocaliza a lo largo de la superficie lateral.

4.2 Efectos del número de vecinos sobre el acoplamiento plasmónico

Cuando el número de nanopartículas crece observamos el mismo comportamiento del campo en el punto medio del sistema como en los dímeros. Sin embargo, para cuatro nano-cilindros acoplados lateralmente del mismo radio se logra un aumento de campo de un orden de magnitud, mientras para cuatro nanoesferas el aumento es de solamente 5 veces.

Los efectos de la forma de las nanopartículas sobre el factor de aumento se observan mejor en elipsoides prolatos con razón de aspecto 1:2 al colocarle a un dímero un nuevo vecino el campo aumenta 5.8×10^5 veces. Comparando nanoelipsoides con cilindros o esferas el aumento es significativamente mayor para esferoides acoplados verticalmente. Esto se explica porque en los esferoides los dos efectos: el plasmón localizado y el efecto de punta se suman. Sin embargo el valor de la longitud de onda de resonancia se corre al rojo a medida que aumenta el número de vecinos indicando plasmones superficiales de menor energía.

En dímeros se detecta un corrimiento del pico plasmónico al azul cuando el gap aumenta. Los máximos de frecuencia se observan para tres partículas indicando que la hibridización es más fuerte en sistemas de tres partículas que en dos y el efecto del nuevo vecino es fortalecer el acoplamiento contribuyendo con nuevos efectos.

5. Conclusiones

La resonancia plasmónica está asociada con una variación muy grande de la intensidad de campo. Los dos efectos dependen muy fuertemente de la distancia entre partículas pero su comportamiento con la fre-

cuencia de la luz incidente permite analizarlos separadamente. El factor de aumento crece, como es de esperar, cuando la distancia entre partículas disminuye, mientras que la máxima frecuencia de plasmón resonante no coincide con el máximo del campo y más bien muestra el efecto contrario, es decir la frecuencia de resonancia aumenta al aumentar la distancia. Este corrimiento al azul no es monótono sino que satura, en nuestros ejemplos la saturación se observa a distancias del orden de 4 nm. Este comportamiento permite medir las distancias a las cuales el proceso de hibridización comienza. Podemos decir que la aproximación dipolar es válida a estas y mayores distancias. El factor de aumento de campo máximo da la señal de acoplamiento fuerte o hibridización mientras la posición en frecuencia de la resonancia plasmónica permite examinar la región de acoplamiento.

Presentamos la evolución de la magnitud del campo cercano para sistemas de dos partículas de oro, como función de gap inter-partícula, tamaño, forma y número de vecinas acopladas en un arreglo lineal cuando se iluminan con luz visible polarizada a lo largo del eje del arreglo. Esta polarización induce un campo muy fuerte en el centro del sistema, contrario al caso de la polarización transversal donde el máximo está en los extremos de las cadenas. Este hecho relaciona el aumento de campo con el proceso de hibridización. En cuanto a la forma encontramos, como era de esperar, que los esferoides muestran un factor de aumento mucho mayor que esferas y cilindros.

El factor de aumento es muy grande cuando las caras laterales vecinas muestran una mayor curvatura debido a la acumulación de carga. Por el contrario, cuando las caras son planas se detecta el límite de un condensador de placas paralelas con carga uniforme. Reportamos un factor de aumento del orden de cinco órdenes de magnitud para nanopartículas de oro de radio 10 nm. Finalmente, es de notar que la geometría que ofrece una mayor flexibilidad para sintonizar el pico plasmónico es la cilíndrica con acoplamiento lateral. Esta información es muy importante para fabricar sustratos SERS.

Bibliografía

- [1] Surbhi Lal, Stephan Link, and Naomi J. Halas, 2007, Nano-optics from sensing to waveguiding, *Nature Photonics*, **1**, 641
- [2] Kathryn M. Maye and Jason H. Hafner, 2011, Localized Surface Plasmon Resonance Sensors, *Chemical Reviews*, **111**, 3828
- [3] Dmitri K. Gramotnev and Sergey I. Bozhevolnyi, 2010, Plasmonics beyond the diffraction limit, *Nature Photonics*, **4**, 83.

- [4] Jon A. Schuller, Edward s. Barnard, Wenshan Cai, Young Chul Jun, Justin S. White and Mark L. Brongersma, 2010, *Nature Materials* **9**,193
- [5] Naomi J. Halas, Surbhi Lal, Wei-Shun Chang, Stephan Link, and Peter Nordlander, 2011, Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures, *Chemical Reviews*,**11**,3913
- [6] Talley, C. E.; Jackson, J. B.; Oubre, C.; Grady, N. K.; Hollars, C. W.; Lane, S. M.; Huser, T. R.; Nordlander, P.; Halas,N. J. , 2005,*Nano Lett.* **5**, 1569.
- [7] K.-H. Su, Q.-H. Wei, and X. Zhang, Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles, 2003,*Nano Letters* **3**,1087
- [8] Liu, H.; Liu, Y. M.; Li, T.; Wang, S. M.; Zhu, S. N.; Zhang, X., 2009, *Phys. Status Solidi B* **246**, 1397.
- [9] Mie, Gustav. Beitrage zur Optik ueber Medien, speziell kolloidaler Metalloesungen", 1908, *Ann. Phys.*, **25**,377.
- [10] R. Kappeler, 2006, Engineering the Field Enhancement at the apex of a Structured Noble Metal Tip. Diplomathesis, Communication Photonics Group, ETH Zurich.
- [11] D. Pines,1956, Collective energy losses in solids, *Rev. Mod. Phys.* **28**, 184
- [12] J.C Arias and A. Camacho, 2011, surface plasmon resonance of a few particles linear arrays, *J.Electromagn.Analysis and Appl.* (aceptada)
- [13] Vladimir D. Miljkovic´, Tavakol Pakizeh,Borja Sepulveda,| Peter Johansson, and Mikael Ka´l, 2010,Optical Forces in Plasmonic Nanoparticle Dimers *J. Phys. Chem. C* **114**, 7472
- [14] P. Nordlander and C. Oubre, E. Prodan and K. Li and M. I. Stockman, Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers, 2004, *Nano Letters*, **4** ,899
- [15] Chad E. Talley, Joseph B. Jackson, Chris Oubre, Nathaniel K. Grady, Christopher Hollars, Stephen M. Lane, Thomas R. Huser, Peter Nordlander, Naomi. J. Halas, 2005, Surface-Enhanced Ramann Scattering from Individual Au Nanoparticles and Nanoparticle Dimer Substrates, *Nano Lett.* **5**, 1569.

Recibido: Octubre 10 de 2011.

Aceptado para su publicación: Marzo 2 de 2012.