

Efektu kuantikoak nanoplasmonikan

(*Quantum effects in nanoplasmonics*)

Antton Babaze Aizpurua*

Materialen Fisika Zentroa, CSIC–UPV/EHU

LABURPENA: Lan honetan, nanopartikula metaliko txikien erantzun plasmonikoan eragina duten fenomeno kuantikoak aztertuko ditugu. Lehenik eta behin, plasmonikaren oinarriak elektromagnetismo klasikoaren ikuspuntutik azalduko ditugu, eta horretarako Maxwell-en ekuazioak, Drude-ren eredua eta nanopartikula esferikoetan kitzikatutako plasmoi-erresonantziak deskribatuko ditugu. Bigarrenik, denboraren menpeko dentsitate-funtzionalaren teoria aurkeztuko dugu, elektroien dinamikaren izaera kuantikoa deskribatzeko erabilgarria den teoria. Azkenik, nanopartikula metaliko txikien erantzun plasmonikoan eragin nabarmena duten fenomeno kuantiko nagusiak aztertuko ditugu, hala nola elektroien-dentsitatearen gainazaleko isurpena, gainazalak ahalbidetatuko Landau indargetzea eta elektroien tunel-efektua.

HITZ GAKOAK: plasmoi-erresonantzia, efektu kuantikoak, tunel-efektua, erantzun optikoa, denboraren menpeko dentsitate-funtzionalaren teoria.

ABSTRACT: *In this work, we analyze the quantum phenomena that affect the optical response of small metallic nanoparticles that support plasmonic resonances. First, we review the fundamentals of plasmonics from a classical electromagnetic viewpoint by focusing on Maxwell's equations, the Drude model of free-electron metals, and the localized surface plasmons sustained by spherical nanoparticles and nanoparticle dimers. Then, we briefly explain the basis of time-dependent density functional theory, which is widely used to account for the quantum nature of the electron dynamics. Finally, we analyze the main quantum effects that strongly modify the plasmonic response of small metallic nanoparticles, namely electron spill-out of the induced charges, surface-enabled Landau damping, and electron tunneling.*

KEYWORDS: *plasmon resonance, quantum effects, tunneling, optical response, time-dependent density functional theory.*

* **Harremanetan jartzeko/Corresponding author:** Antton Babaze Aizpurua, Materialen Fisika Zentroa CSIC–UPV/EHU, Manuel de Lardizabal Pasealekua 5, 20018 Donostia-San Sebastián.  <https://orcid.org/0000-0002-9775-062X>, antton.babaze@ehu.eus

Nola aipatu/How to cite: Babaze Aizpurua, Antton (2025). «Efektu kuantikoak nanoplasmonikan», *Ekaia*, 47, 2025, 221-242. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.26385>).

Jasoa: maiatzak 31, 2024; Onartua: uztailak 5, 2024

ISSN 0214-9001-eISSN 2444-3225 / © UPV/EHU Press



Lan hau Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-PartekatuBerdin 4.0 Nazioartekoa lizentzia baten mende dago

1. SARRERA

Argiaren eta materiaren arteko elkarrekintza aspalditik aztertu dute zientzialariek. 1850eko hamarkadan, Michael Faraday-k behatu zuen tamaina nanometrikoko urrezko partikulek eta bolumen handiko urrezko egiturek propietate optiko guztiz ezberdinak dituztela [1]. Adibidez, ohiko urrezko bitxiek kolore hori-laranja distiratsua dute; aitzitik, urrezko partikula nanometrikoek kolore gorria igor dezakete [2, 3]. Aurkikuntza haren azalpen fisikoa Gustav Mie-k eman zuen urte batzuk geroago [4], 1908an, James Clerk Maxwell-en teoria elektromagnetikoa [5] erabiliz urrezko nanopartikula txikien xurgapen- eta sakabanatze-propietateak aztertu zituzten [6, 7, 8]. Nanopartikula metaliko txiki horiek argia maiztasun jakin batzuetan (normalean espektro ikusgaietan) modu eraginkorrean barreiatzen dutela aurkitu zuen Mie-k. Hain zuzen ere, maiztasun jakin horiek gainazaleko plasmoi lokalizatuak dagozkie [9, 10, 11, 12], argiaren bidez kitzika daitezkeen nanopartikula metalikoen gainazaleko karga-oszilazioen erresonantziei, alegia [13, 14, 15, 16] (ikus 1a irudia). Plasmoi erresonantzia horien maiztasuna, eta, hortaz, nanopartikulak igortzen duen kolorea, nanopartikularen tamainaren, formaren edota inguratzen duen materialaren arabera da [17].

Azken urteetan, nanopartikula metalikoen plasmoi-erresonantziek interes handia piztu dute nanofotonika alorrean [18, 19, 20], batik bat argi erasotzailearen intentsitatea areagotzeko eta argia (difrakzio-muga gaindituz) uhin-luzera baino tamaina txikiagoetan lokalizatzeko duten ahalmena dela-eta [12, 21, 22, 23]. Adibidez, bi nanopartikula metalikoren arteko hutsune nanometrikoan (nanobarrunbe plasmoniko deiturikoa, *nanogap* edota *nanocavity* ingelesez), eremu elektromagnetikoaren anplitudea 100-1000 aldiz handitu daiteke [24]. Propietate interesgarri horiek direla-eta, gaur egun plasmoi-erresonantziak asko erabiltzen dira hamaika espektroskopia eta mikroskopia teknikan [12], hala nola gainazalak areagotutako Raman espektroskopian (*surface-enhanced Raman spectroscopy*) [25], gainazalak areagotutako fluoreszentzian (*surface-enhanced fluorescence*) [26, 27, 28] edota molekula bakarren detekzioan (*single-molecule imaging*) [29, 30]. Gainera, plasmoi-erresonantziek aplikazio itxaropentsuak dituzte beste hainbat esparrutan ere, besteak beste, biomedikuntzan [31, 32, 33], energiaren biltegitratzean [34, 35, 36] edota optika ez-linealean [37].

Urteetan zehar, egitura plasmonikoen erantzun optikoa elektromagnetismo klasikoaren teoriaren bidez aztertu izan da batez ere [38, 39, 40, 41, 42, 43, 44], non argiaren eta materiaren arteko elkarrekintza Maxwell-en ekuazioek deskribatzen duten [6]. Hala ere, gaur egungo esperimenteretan fenomeno kuantikoek sistemaren propietate optikoetan eragina dutela behatu da [45, 46, 47, 48, 49, 50, 51], nanopartikula txiki-txikiak eta partikulen arteko distantzia azpinnanometrikoak erabiltzen baitira; beraz, ai-

patutako deskribapen klasikoak ez dira gai gaur egungo esperimentuetan erabiltzen diren egitura plasmonikoen erantzun optikoa behar bezala deskribatzeko [52, 53, 54].

Lan honetan, lehenik eta behin plasmoi-erresonantziak ikuspuntu klasiko aztertzeke oinarriak ezarriko ditugu. Horretarako, Maxwell-en ekuazioak eta Drude-ren elektroien askeen eredua azalduko ditugu, eta nanopartikula esferikoen plasmoi-erresonantzien adibide klasikoa erakutsiko dugu. Ondoren, efektu kuantikoak aztertzeke erabilgarria den denboraren menpeko dentsitate-funtzionalaren teoria (*time-dependent density functional theory*, TDDFT, ingelesez) aurkeztuko dugu, eta hiru efektu kuantiko nagusiek nanopartikula metalikoen erantzun optikoan duten eragina aztertuko dugu: hain zuzen ere, elektroien-dentsitatearen gainazaleko isurpenak (*electron spill out*) [55, 56, 57], gainazalak ahalbideetako Landau indargetzeak (*surface-enabled Landau damping*) [58, 59, 60] eta elektroien tunel-efektuak (*electron tunneling*) [61, 62] duten eragina. Lan honetan aztertutako efektu kuantiko horiek guztiek berebiziko garrantzia dute gaur egungo nanofotonikan eta nanoplasmonikan.

2. PLASMOI ERRESONANTZIEN DESKRIBAPEN KLASIKOA

2.1. Maxwell-en ekuazioak eta hurbilketa kuasiestatikoa

Argia uhin elektromagnetikoa da, eta \mathbf{r} posizioan ω maiztasun angeluarrekin oszilatzen duten $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ eremu elektrikoak eta $\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega)$ eremu magnetikoak osatzen dute. Ikuspegi klasiko eta makroskopikoa erabiliz, argiaren eta materiaren arteko elkarrekintza Maxwell-en ekuazioen bidez deskriba daiteke [6, 23],

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega), \quad (1a)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) - i\omega \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega), \quad (1b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega), \quad (1c)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad (1d)$$

non $\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega)$ karga-dentsitatea eta $\mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega)$ korrante-dentsitatea erradiazio elektromagnetikoaren iturri diren ($i = \sqrt{-1}$ zenbaki irudikari unitarioa da eta ∇ nabla eragilea). Material ez-magnetikoetan $\mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) \propto \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega)$ da. Azkenik, $\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega)$ desplazamendu-bektorea $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ eremu elektrikoarekin erlazionatuta dago

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}' \epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega), \quad (2)$$

non $\varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega)$ materialaren kitzikapen optikoak deskribatzen dituen funtzio dielektrikoa den (ikusi 2.2. sekzioa), eta ε_0 hutsaren permitibitatea. (2) ekuazioaren arabera, \mathbf{r} posizio jakin bateko \mathbf{D} desplazamendu-bektorea beste \mathbf{r}' posizio guztietan \mathbf{E} eremu elektrikoak duen balioaren menpekkoa da; hots, material baten erantzun optikoa, oro har, ez-lokala da. Hala ere, hurrengo sekzioan erakutsiko dugun bezala, materialaren erantzun optikoa lokala dela jo daiteke (2) ekuazioa modu errazago batean idazteko.

Nanopartikula argiaren uhin-luzera baino aski txikiagoa denean, beste hurbilketa bat egin daiteke: hurbilketa kuasiestatikoa. Kasu honetan, nanopartikularen puntu espazial ezberdinen arteko elkarrekintza elektromagnetikoa ia-ia bat-batekoa da, eta, beraz, argiaren abiadura infinitutzat har daiteke. Hurbilketa hori eginda,

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (3)$$

ekuazioa erabil dezakegu. Hortaz, eremu elektrikoa $\mathbf{E} = -\nabla\phi = -\nabla(\phi_{ext} + \phi_{ind})$ potentzial elektriko eskalarra erabilita idatz daiteke, eta induzitutako ϕ_{ind} potentzialak Laplace-ren ekuazioa betetzen du:

$$\nabla^2 \phi_{ind}(\mathbf{r}, \omega) = 0. \quad (4)$$

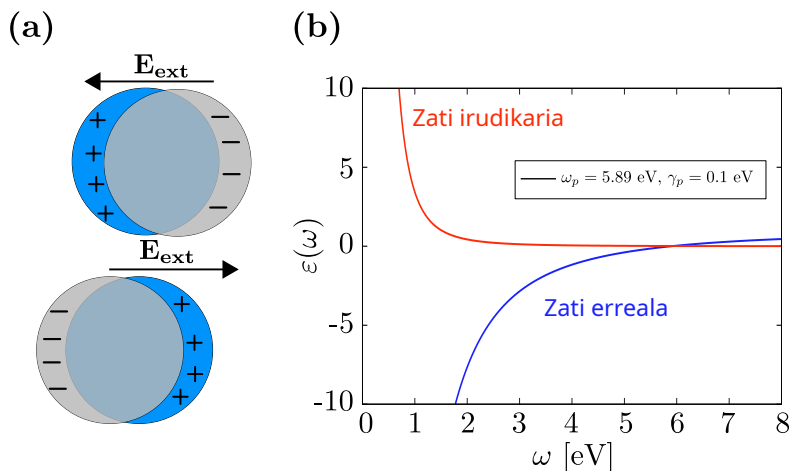
2.2. Erantzun lokalaren hurbilketa eta Drude-ren elektroi askeen eredua

Erantzun lokalaren hurbilketak $\varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega)$ funtzio dielektrikoaren ez-lokaltasuna alde batera uzten du, material batek \mathbf{r} posizioan duen polarizazioa beste edozein $\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}$ posiziotan duenarenarekiko independentea dela joz. Beraz, hurbilketa hori eginda, $\varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega)$ funtzio dielektrikoa honela adieraz daiteke:

$$\varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) = \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (5)$$

non $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ Dirac-en delta funtzioa den. Gauzak horrela, $\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega)$ desplazamendu-bektorearen eta $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ eremu elektrikoaren arteko erlazioa (ikusi (2) ekuazioa) askoz ere sinpleagoa da:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r}' \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') E(\mathbf{r}', \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) E(\mathbf{r}, \omega). \quad (6)$$



1. irudia. (a) Partikula metaliko esferiko bateko plasmoi erresonantziaren eskema. Kanpoko eremua elektriko oszilakorrak (\mathbf{E}_{ext}) elektroi-hodia desplazatzea eragiten du, partikularen alde batean karga negatiboa (elektroiak) pilatuz eta bestean karga positiboa (elektroi falta) pilatuz. Eremu elektriko oszilakorrak noranzkoa aldatzen duenean, elektroi-hodeiak eremu elektrikoari jarraitzen dio, karga-banaketa aldatuz. (b) Drude-ren elektroi askeen eredua ((10) ekuazioa) erabiliz lortutako $\varepsilon(\omega)$ funtzio dielektrikoaren zati erreala (lerro urdina) eta zati irudikaria (lerro gorria). Sodioa deskribatzeko $\omega_p = 5.89$ eV eta $\gamma_p = 0.1$ eV balioak erabili ditugu.

Metal baten $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)$ funtzio dielektriko lokala estimatzeko modurik sinpleena Drude-ren elektroi askeen eredua hartzea da [63, 64]. Eredu horren arabera, metalaren balentzia-elektroiak aske mugitzen dira gas homogeen baten barruan, $\mathbf{E}(t)$ eremu elektrikoari erantzunez. Elektroi aske baten higadura-ekuazioa ondorengoa da:

$$m_e (\ddot{\mathbf{x}}(t) + \gamma_p \dot{\mathbf{x}}(t)) = e\mathbf{E}(t), \quad (7)$$

non \mathbf{x} elektroiak oreka-posiziotik egiten duen desplazamendua, γ_p indargetze-parametro fenomenologikoa (kristal-sarean higitzen diren elektroiaren talka inelastikoak kontuan hartzen dituen), m_e elektroiaren masa eta e elektroiaren karga diren. Oszilatzaile harmoniko gisako $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}(\omega) \text{Re} \{e^{-i\omega t}\}$ eremu elektrikoa erabilita, maiztasunaren esparruan $\mathbf{x}(\omega)$ desplazamendua honela adieraz daiteke:

$$\mathbf{x}(\omega) = -\frac{e}{m_e} \frac{\mathbf{E}(\omega)}{\omega^2 + i\gamma_p \omega}. \quad (8)$$

Polarizazio-dentsitate makroskopikoa, $\tilde{\mathbf{P}}(\omega)$, \bar{n} batez besteko elektroindentsitatearekin dago erlazionatuta:

$$\tilde{\mathbf{P}}(\omega) = e\bar{n}\mathbf{x}(\omega) = -\frac{e^2}{m_e} \bar{n} \frac{\mathbf{E}(\omega)}{\omega^2 + i\gamma_p\omega}. \quad (9)$$

Beraz, $\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon_0\varepsilon(\omega)\mathbf{E}(\omega) = \varepsilon_0\mathbf{E}(\omega) + \tilde{\mathbf{P}}(\omega)$ erlazioa erabiliz, Drude-ren $\varepsilon(\omega)$ funtzio dielektrikoa honela adieraz daiteke:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= 1 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 m_e} \frac{\bar{n}}{\omega^2 + i\gamma_p\omega}, \\ &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_p\omega}, \end{aligned} \quad (10)$$

non

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 \bar{n}}{\varepsilon_0 m_e}} \quad (11)$$

metalaren plasma-maiztasuna den. Gainera, ω_p plasma-maiztasunak Drude-ren metal batek portaera metalikoa erakusteko (funtzio dielektriko negatiboa) maiztasun maximoa zehazten du. Nanoplasmonikan erabili ohi diren metalen ω_p plasma-maiztasuna espektro ikusgai-ultramorearen tartean dago, $\omega_p \sim 4 - 15$ eV. 1b irudiak (10) ekuazioa erabiliz lortutako $\varepsilon(\omega)$ sodioaren funtzio dielektrikoaren zati erreala (lerro urdina) eta zatia irudikaria (lerro gorria) erakusten du, $\omega_p = 5,89$ eV eta $\gamma_p = 0,1$ eV balioak erabiltuta.

2.3. Mugalde-baldintzak

Aztergai dugun sistemak ingurune (edo material) bat baino gehiago dituenean, sistema osoaren erantzun optikoa lor daiteke ingurune bakoitzean Maxwell-en ekuazioak bere aldetik ebatzita eta ingurune ezberdinen arteko mugaldeetan baldintza egokiak ezarriz. Prozedura hori ohikoena da; izan ere, normalean ingurune dielektriko batean (hutsean, adibidez) kokatuta dagoen metalezko egitura baten erantzun optikoa erdietsi behar dugu. Deskribapen klasikoaren arabera, bi ingurune ezberdinen arteko gainazalean, $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)$ funtzio dielektrikoak bat-bateko aldaketa bortitza pairatzen du. Kasu horretan, eta kanpoko gainazaleko karga- eta korrondentsitaterik gabe, Maxwell-en ekuazioen mugalde-baldintzak honela adieraz daitezke:

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot (\mathbf{D}_{\text{out}} - \mathbf{D}_{\text{in}}) = 0, \quad (12a)$$

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot (\mathbf{B}_{\text{out}} - \mathbf{B}_{\text{in}}) = 0, \quad (12b)$$

$$\hat{\mathbf{n}} \times (\mathbf{E}_{\text{out}} - \mathbf{E}_{\text{in}}) = 0, \quad (12c)$$

$$\hat{\mathbf{n}} \times (\mathbf{H}_{\text{out}} - \mathbf{H}_{\text{in}}) = 0, \quad (12d)$$

non «in» eta «out» azpiindizeek egitura metalikoaren gainazaletik barrualderantz eta kanpoalderantz eremuek gainazalaren gainean duten balioa adierazten duten, hurrenez hurren, eta $\hat{\mathbf{n}}$ gainazalarekiko perpendikularra den bektore unitarioa den.

Hurbilketa kuasiestatikoaren arabera, (12) ekuazioan ageri diren mugalde-baldintzak honela adieraz daitezke:

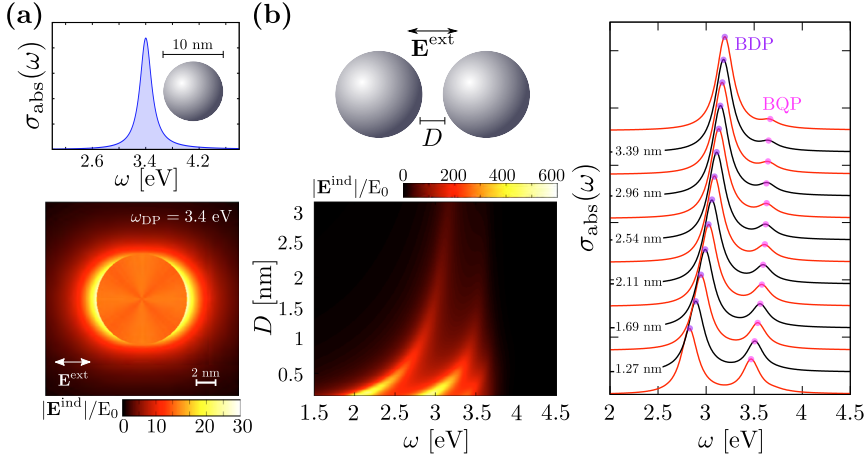
$$\phi_{\text{out}} = \phi_{\text{in}}, \quad (13a)$$

$$\varepsilon_d \hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \phi_{\text{out}} = \varepsilon(\omega) \hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \phi_{\text{in}}, \quad (13b)$$

non «in» eta «out» azpiindizeek egitura metalikoaren gainazaletik barrualderantz eta kanpoalderantz $\phi(\mathbf{r}, \omega)$ potentzialak gainazalean duen balioa adierazten duten, eta ε_d egitura plasmonikoaren kanpoaldean dagoen ingurunearen funtzio dielektrikoa den. Gauzak horrela, nanopartikula txiki baten erantzun optikoa kalkulatzeko, (1) ekuazioan agertzen diren Maxwell-en ekuazio konplikatuak ebatzi beharrean (12. ekuazioko mugalde-baldintzekin batera), hurbilketa kuasiestatikoa erabiliz nahikoa da askoz ere errazagoa den Laplace-ren (4) ekuazioa ebatzea eta 13. ekuazioko mugalde-baldintzak ezartzea. Datozen emaitzak lortzeko hurbilketa kuasiestatikoa erabili dugu.

2.4. Plasmoi-erresonantziak nanopartikula esferikoetan: ikuspegi klasikoa

Plasmoi-erresonantzien portaera ulertzeko, komeni da lehendabizi nanopartikularik sinpleena aztertzea: metalezko nanopartikula esferikoa. Bolumen edo hedadura handiko metalen kasuan ez bezala, espazioko hiru dimentsioetan konfinatutako egitura plasmonikoetan, gainazalean *lokalizatutako* plasmoi-erresonantziak (LSPR, *localized surface plasmon resonance*) kitzika daitezke argiaren bidez. Kasu honetan, *lokalizatu* hitza erabiltzen dugu adierazteko plasmoi-erresonantzia horiek ez direla espazioan zehar barreiatzen. Hizkera erraztearren, testu honetan *plasmoi-erresonantzia* erabiltzean, gainazalean *lokalizatutako* plasmoi-erresonantziari buruz ari gara une oro.



2. irudia. (a) Goian: 5 nm-ko erradioa duen sodiozko nanopartikula esferiko baten $\sigma_{abs}(\omega)$ xurgapen-espektroa, berau argizatzen duen uhin lauaren ω maiztasunaren arabera. Behean: nanopartikula metalikoak indusitzen duen $|\mathbf{E}^{ind}|/E_0$ eremuaren areagotzearen banaketa espaziala, $\omega = 3, 4$ eV-eko maiztasuneko argiaz kitzikatzean (plasmoi-erresonantzia, alegia). (b) Bata bestearengandik D distantziaz bereizita dauden bi nanopartikulen erantzun optikoa. Nanopartikula bakoitzak 5 nm-ko erradioa du, eta sodioz eginda daude. Ezkerraldean, indusitutako $|\mathbf{E}^{ind}|/E_0$ eremu elektrikoaren areagotzea erakutsi da, D distantziaren eta ω maiztasunaren menpe. Eskuinaldean, D distantzia ezberdinetarako $\sigma_{abs}(\omega)$ xurgapen-espektroa irudikatu da. Emaizta guztiak deskribapen klasikoaren barruan hurbilketa kuasiestatikoa erabiliz lortu ditugu.

Plasmoi-erresonantziak nanopartikula metalikoen gainazaleko elektroidentitatearen oszilazioak dira, eta argiaren bidez kitzika daitezke (ikusi 1a irudia). Nanopartikula esferiko txikietan kitzikatutako plasmoi-erresonantziak aztertzeko, $\sigma_{abs}(\omega)$ xurgapen-espektroa eta $\mathbf{E}^{ind}(\mathbf{r}, \omega)$ indusitutako eremu elektrikoa kalkula daitezke aurreko sekzioan azaldutako hurbilketa kuasiestatikoa erabilita [7]:

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} a^3 \text{Im} \left\{ \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} \right\}, \quad (14)$$

$$\mathbf{E}^{ind}(\mathbf{r}, \omega) = -\nabla \phi^{ind}(\mathbf{r}, \omega) = \begin{cases} -E_0 \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} \underbrace{(\cos \theta \hat{\mathbf{r}} - \sin \theta \hat{\boldsymbol{\theta}})}_{\hat{\mathbf{z}}} & r < a \\ E_0 \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} a^3 / r^3 (2 \cos \theta \hat{\mathbf{r}} + \sin \theta \hat{\boldsymbol{\theta}}) & r > a \end{cases}, \quad (15)$$

non c argiaren abiadura hutsean, a nanopartikularen erradioa eta E_0 kitzikapen-argiaren eremu elektrikoaren anplitudea diren. (15) ekuazioan, θ ikurrak eremu elektrikoaren polarizazio ardatzaren eta \mathbf{r} bektorearen arteko angelua adierazten du, eta $r = |\mathbf{r}|$.

Ekuazio horietan, erresonantzia-egoera bat dagoela ondoriozta dezakegu metalaren funtzio dielektrikoak

$$\varepsilon(\omega) = -2 \quad (16)$$

baldintza betetzen duenean. Hala, Drude-ren elektroi askeen ereduari jarraituz ((10) ekuazioa), hutsean kokatutako metalezko nanopartikula esferiko baten plasmoi-erresonantzia dipolarra $\omega_{DP} = \omega_p / \sqrt{3}$ maiztasunean gertatzen dela frogatu daiteke edozein dela nanopartikularen tamaina. Sodiozko nanopartikula esferiko baten $\sigma_{abs}(\omega)$ xurgapen-espektra (goialdean) eta induzitutako eremuaren $|\mathbf{E}^{ind}(\mathbf{r}, \omega = \omega_{DP})| / E_0$ areagotzea (behealdean) ikus ditzakegu 2a irudian. Eremu elektrikoa argiaren uhin-luzera (~ 400 nm) baino askoz ere eskualde txikiagoan ($\sim 1 - 5$ nm) lokaliza daitekeela nabari da, eta, horregatik, plasmoi-erresonantziei esker argiaren difrakzio-muga gainditu daitekeela esan ohi da.

Nanopartikula esferiko bakarraz gain, bi nanopartikula esferikok osatutako dimeroa aztertzea ere interesgarria da; izan ere, kasu honetan induzitutako eremu elektrikoa are gehiago areagotzen da partikulen arteko nanobarrunbean, zeina hamaika aplikaziotan erabil daitekeen [65, 66]. Gainera, nanopartikula esferikoz osatutako dimeroaren ezaugarri optikoak azterteak nanoegitura konplexuagoen erantzun optikoa ulertzen lagun dezake. Tamalez, nanopartikula bakarraren kasuan ez bezala, bi nanopartikulen erantzun optikoak ez dauka soluzio analitikorik, eta, beraz, zenbakizko metodoak ezinbestekoak dira. Lan honetan, hurbilketa kuasiestatikoa erabiliz, nanopartikula bakoitzaren erantzun multipolarrean oinarritutako zenbakizko metodoa garatu dugu horretarako [67].

Nanopartikula esferikoz osatutako dimeroaren plasmoi-erresonantziak ezberdinak dira nanopartikula bakarrarenaren aldean, bi nanopartikulen arteko Coulomb elkarrekintzak eragin handia du eta. Adibide gisa, 2b irudian D distantzia ezberdinez bereizitako dimeroen erantzun optikoa aztertu dugu. Kasu honetan, aztertutako D distantzia guztietarako, bi plasmoi-erresonantzia ezberdin bereiz ditzakegu $\sigma_{abs}(\omega)$ xurgapen-espektra: (i) erresonantzia nagusia (BDP, *bonding dipolar plasmon*), 2,8 – 3,2 eV tartean, nanopartikula bakoitzaren erresonantzia dipolarren arteko elkarrekintzak sortutakoa, eta (ii) erresonantzia ahulago bat (BQP, *bonding quadrupolar plasmon*), $\sim 3,5$ eV inguruan, erresonantzia dipolar eta kuadrupolarren arteko elkarrekintzak sortutakoa. Horretaz gain, induzitutako $|\mathbf{E}^{ind}|$ eremu elektrikoa etengabe areagotzen da partikulen arteko D distantzia txikitu ahala; izan ere,

deskribapen klasikoak itzelezko karga-pilaketa aurreikusten du partikulen gainazalean, eta, ondorioz, Coulomb elkarrekintza etengabe handitu daiteke D txikitu ahala. Hala ere, datorren sekzioan ikusiko dugu $|\mathbf{E}^{\text{ind}}|$ -ren etengabeko areagotzeak ez duela zentzu fisikorik, eta, hortaz, 2b irudiak erakusten duen portaera ez da zuzena $D \sim 1$ nm baino distantzia txikiatarako.

3. PLASMOI-ERRESONANTZIEN DESKTRIBAPEN KUANTIKOA

Aurreko sekzioan azaldutako teoria klasikoak egoki deskribatzen du argiaren eta materiaren arteko elkarrekintza sistemaren tamaina nahiko handia denean. Hala ere, nanopartikula txikiak (~ 10 nm baino txikiagoak) edota barrunbe azpnanometrikoak (~ 1 nm baino txikiagoak) ditugunean, elektroien dinamikaren izaera kuantikoa agerian geratzen da, eta, hortaz, deskribapen klasikoetatik haratago joan beharra dago. Testuinguru honetan, denboraren menpeko dentsitate-funtzionalaren teoria (TDDFT, *time-dependent density functional theory*) metodologiarik erabilienetakoa da [68, 69, 70, 71], non elektroien anitzeko sistema baten (adibidez, metalezko nanopartikula) elektroien-dentsitatearen bilakaera kalkulatu daitekeen denboran zehar hura uhin elektromagnetikoz argizatzean. Datozen lerroetan, lan honetan erabilitako TDDFT simulazioen oinarriak azalduko ditugu laburki.

3.1. Denboraren menpeko dentsitate-funtzionalaren teoria (TDDFT)

Printzipioz, fisika kuantikoaren arabera, elektroien anitzeko sistemen propietate optikoak aztertzeke denboraren menpeko Schrödinger-en ekuazioa ebatzi beharko litzateke, eta sistema osoaren uhin-funtzioa denboran zehar nola aldatzen den kalkulatu. Uhin-funtzio hori sistema osatzen duen elektroien bakoitza espazioko zona jakin batean egoteko probabilitatearekin dago lotuta. Tamalez, uhin-funtzioaren dimentsioa ikaragarrikoa da (hiru aldagai espazial elektroien bakoitzeko), eta, beraz, elektroien anitzeko sistemetan Schrödinger-en ekuazioa ebaztea egungo ordenagailuen ahalmenetik at dago. Konplexutasun hori murrizteko modu bat Kohn eta Sham (KS)-ek TDDFTren barruan proposatutako eskemari jarraitzea da [68, 69, 70, 71], ebatzi beharreko problema elektroien bakarrekia (eta, hortaz, hiru aldagai espazialekoa) bilakatzen duena. Elektroien anitzeko problema errealetik elektroien bakarrekia problema efektibora pasatzeko hurbilketa egokiak egitea da, hain zuzen ere, TDDFTren gakoetarako bat. Metodologia honen oinarria $\Psi_j(\mathbf{r}, t)$ orbitalak (KS orbitalak) dira, horiek zehazten baitute sistemaren $n(\mathbf{r}, t)$ elektroien-dentsitatea eta, hortaz, sistemaren propietate optiko guztiak (ikus beharago).

Denboraren menpeko KS ekuazioak ebatzi baino lehen, ordea, oinarritzko egoerako $\Psi_j^0(\mathbf{r})$ KS orbitalak kalkulatu behar ditugu, haiek finkatzen baitute sistemaren hasierako egoera, $\Psi_j(\mathbf{r}, t = 0) = \Psi_j^0(\mathbf{r})$, eta oinarritzko egoerako elektroien-dentsitatea

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{j \in \text{occ}} \chi_j |\Psi_j^0(\mathbf{r})|^2, \quad (17)$$

oinarrizko egoeran beteta dauden $\Psi_j^0(\mathbf{r})$ guztien gainean batuz (χ_j endekapena da). Schrödinger-en ekuazioarekin gertatzen den antzera, $\Psi_j^0(\mathbf{r})$ orbitalak elektroi bakarreko probleman elektroi hori espazioko zona jakin batean egoteko probabilitatearekin dago lotuta. Hala ere, $\Psi_j^0(\mathbf{r})$ KS orbitalek ez dute esanahi fisiko zehatzik, eta elektroi anitzeko sistema errealearekin daukaten lotura tentuz ezarri behar da.

Oinarrizko egoerako $\Psi_j^0(\mathbf{r})$ orbital horiek lortzeko, denborarekiko independentea den KS ekuazioak ebatzi behar ditugu (Schrödinger-en ekuazioaren forma berekoa):

$$\hat{H}^0 [n_0(\mathbf{r})] \Psi_j^0(\mathbf{r}) = \epsilon_j \Psi_j^0(\mathbf{r}), \quad (18)$$

non

$$\hat{H}^0 [n_0(\mathbf{r})] = \hat{T} + eV_{\text{eff}}[n_0(\mathbf{r})] \quad (19)$$

oinarrizko egoerako hamiltondarra den,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \quad (20)$$

energia-zinetikoaren eragileaz (\hbar Plank-en laburtutako konstantea eta m_e elektroiaren masa dira), eta

$$V_{\text{eff}}[n_0(\mathbf{r})] = V_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})] + V_{\text{H}}[n_0(\mathbf{r})] \quad (21)$$

potentzial efektiboaz osatutakoa. (21) ekuazioan, $V_{\text{H}}[n_0(\mathbf{r})]$ Hartree potentziala da,

$$\nabla^2 V_{\text{H}}[n_0(\mathbf{r})] = -(n_+(\mathbf{r}) - n_0(\mathbf{r}))/\epsilon_0, \quad (22)$$

eta $V_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})]$ truke- eta korrelazio-potentziala da (*exchange-correlation potential*). $V_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})]$ -ren balio egokiak lortzeko ikerketa andana egin da, eta hainbat adierazpen proposatu izan dira [72, 73, 71]. Lan honetan, dentsitate lokalaren hurbilpena (LDA, *local density approximation*) erabili dugu, Gunnarsson eta Lundquist-ek proposatutako adierazpenekin batera [74]. Azkenik, (22) ekuazioan ioi positiboen $n_+(\mathbf{r})$ karga-dentsitatea

deskribatzeko, lan honetan *jellium* eredua erabili dugu [75, 76, 77], non ioien ekarpena dentsitate positibo uniformetzat hartzen den.

Oinarritzko egoerako $\Psi_j^0(\mathbf{r})$ KS orbitalak eta $n_0(\mathbf{r})$ elektroi-dentsitatea kalkulatu ondoren, hurrengo pausoa $\Psi_j(\mathbf{r}, t)$ KS orbitalen denboraren bila-kaera kalkulatzeko da, denboraren menpeko KS ekuazioak ebatziz [70]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_j(\mathbf{r}, t) = \underbrace{\left(\hat{T} + eV_{\text{eff}}[n(\mathbf{r}, t)] + eV_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \right)}_{\hat{H}[n(\mathbf{r}, t)]} \Psi_j(\mathbf{r}, t). \quad (23)$$

Denboraren menpeko $\hat{H}[n(\mathbf{r}, t)]$ hamiltondarrak oinarritzko egoerako hamiltondarraren itxura berdina du, baina $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ sistema kitzikatzen duen kanpo-potentzialaren (hau da, argiaren) ekarpena gehitu zaio. Gauzak horrela, kanpo-potentzialaren eraginpean elektroi-dentsitateak denboran zehar duen balioa honela lortzen da:

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{j \in \text{occ}} \chi_j |\Psi_j(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (24)$$

sistemaren erantzun optikoa zehazten duena. Izan ere, sistemaren erantzun optikoa $\mathbf{p}(t)$ induzitutako momentu dipolarra

$$\mathbf{p}(t) = - \int \mathbf{r} (n(\mathbf{r}, t) - n_0(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}, \quad (25)$$

eta $\phi_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)$ induzitutako potentziala kalkulatz

$$\nabla^2 \phi_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) (n(\mathbf{r}, t) - n_0(\mathbf{r})) / \epsilon_0, \quad (26)$$

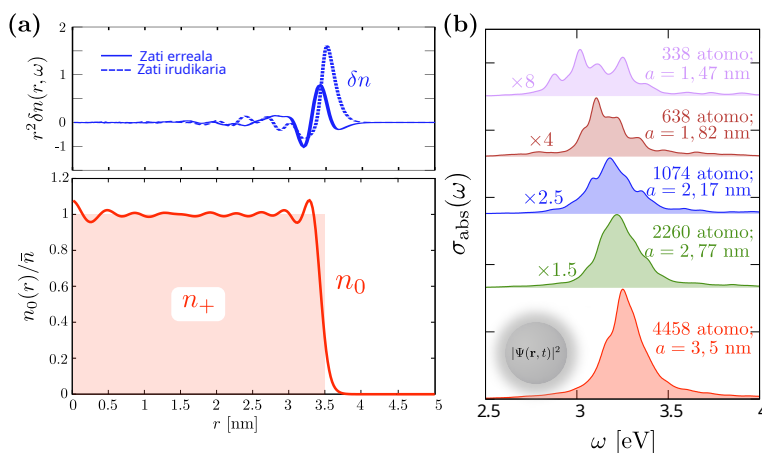
azter daiteke.

3.2. Elektroi-dentsitatearen gainazaleko isurpena eta Landau indargetzea

Lan honetan aztertuko diren lehen efektu kuantikoak metalezko nanopartikulen gainazalean suertatzen diren efektuekin lotuta daude. Hasteko, 3a irudian azaltzen den metalezko nanopartikula esferiko baten oinarritzko egoerako $n_0(r)$ elektroi-dentsitateak gainazaleko isurpena [78] eta Friedel oszilazioak [79, 80] pairatzen ditu (beheko irudian, lerro gorritz adierazita). Gainazaleko $n_0(r)$ elektroi-dentsitatearen isurpena metalaren eta ingurunearen arteko potentzial-langa finituaren ondorio zuzena da, zeinak (kitzikapenik gabeko) oinarritzko egoerako elektroi-dentsitatea gainazaletik (marra gorri etenez adierazita) zertxobait kanpo hedatzea ahalbidetzen duen. Horretaz gain, Friedel oszilazioak nanopartikularen gainazalean gertatzen di-

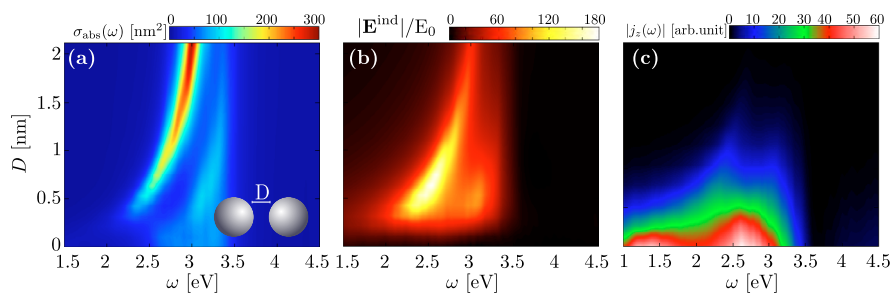
ren elektroien islapenen ondorio dira, eta koska-itxurako funtzioen Fourier-en serietan agertzen den Gibbs fenomeno gisa uler ditzakegu; izan ere, $n_0(r)$ dentsitatea Kohn-Sham orbital oszilakorren batuketa finitua da (ikusi (17) ekuazioa) eta, beraz, oszilazioak agertzen dira koordenatu erradialean zehar.

3a irudiko goialdean, $\omega = 3.25$ eV-eko maiztasuneko uhin lauaz argizatzerakoan nanopartikula esferikoak indusitutako $\delta n(r, \omega)$ elektroio-dentsitatea ikus dezakegu. Indusitutako elektroio-dentsitatea batez ere metalezko gainazaletik gertu dago kokatua, deskribapen klasikoak auresan bezala. Hala ere, elektroien erantzun ez-lokala eta gainazaleko potentzial-langa finitua dela eta, indusitutako $\delta n(r, \omega)$ elektroio-dentsitatea gehienbat gainazaletik kanpo isurtzen da. Garrantzitsua da azpimarratzea efektu hori eta oinarritzko egoerako $n_0(r)$ elektroio-dentsitatearen isurpena erlazionatuak egon arren, efektu ezberdinak direla; izan ere, materialaren egitura elektronikoa-aren arabera, indusitutako $\delta n(r, \omega)$ elektroio-dentsitatearen portaera aldatu egiten da. Adibidez, sodioa bezalako metal alkalinoetan, $\delta n(r, \omega)$ gainazaletik kanpoaldera isurtzen da argiaz kitzikatzean, eta, zilarra bezalako metal nobleetan, aldiz, $\delta n(r, \omega)$ gainazaletik barrualdera isurtzen da. Metalaren egitura elektronikoak berebiziko garrantzia dauka nanopartikula txikien erantzun optikoan, beraz.



3. irudia. (a) Behean: Argiztatu gabeko 4458 atomoz osatutako sodiozko nanopartikula esferiko baten $n_0(r)$ oinarritzko egoerako kondukzio-elektroien dentsitatea (lerro jarraitua), eta ioi positiboek sortutako n_+ dentsitatea (lerro etena). Goian: 4458 atomoz osatutako nanopartikula $\omega = 3.25$ eV-eko maiztasuneko uhin lauaz argizatzerakoan indusitutako $\delta n(r, \omega)$ elektroio-dentsitatearen zati erreala (lerro jarraitua) eta zati irudikaria (lerro etena). (b) Atomo-kopuru ezberdinez osatutako sodiozko nanopartikula esferikoen $\sigma_{\text{abs}}(\omega)$ xurgapen-espektra uhin lauaren maiztasunaren arabera. Nanopartikularen tamaina txikitu ahala, erresonantzia-maiztasuna gorriarantz lerratzen da. Emaiza guztiak deskribapen kuantikoaren barruan TDDFT kalkuluak erabiliz lortu ditugu.

Induzitutako elektroio-dentsitatearen isurpenak nanopartikula txikien erantzun optikoan daukan eragina aztertzen du 3b irudiak. Bertan, atomokopuru ezberdinez osatutako (eta, hortaz, tamaina ezberdineko) nanopartikulen $\sigma_{\text{abs}}(\omega)$ xurgapen-espektroa ageri da. Alde batetik, nanopartikularen tamaina txikitu ahala erresonantzia plasmonikoaren maiztasuna gorriantz lerratzen da; hau da, zenbat eta nanopartikula txikiagoa izan, orduan eta baxuagoa da ω_{DP} plasmoi-erresonantzia. Gorriranzko lerrakuntza induzitutako elektroio-dentsitatearen *kanpoalderako* isurpenaren ondorio zuzena da, intuizioa erabilita uler daitekeen bezala: elektroien dentsitatea kanpoalderantz isurtzean, nanopartikularen erradioa nolabait handitu egiten da eta, elektroio-kopuru totala ez denez aldatu, dentsitatea txikitu egiten da; hala, ω_p -ren balio klasikoa gutxitu egiten da (ikusi (11) ekuazioa), ezinbestean ω_{DP} -ren balioa txikiagotuz. Noski, elektroio-dentsitatearen gainazaleko isurpena esanguratsuagoa da partikularen tamaina txikitu ahala, eta, beraz, eragin handiagoa dauka nanopartikula txikiengan.



4. irudia. 4458 atomoz osatutako 3,5 nm-ko erradioa dituen sodiozko bi nanopartikula metalikoen erantzun optikoa, argiaren ω maiztasunaren eta bi nanopartikulen arteko D distantziaren arabera. Emaitzak TDDFT kalkuluak erabiliz lortu ditugu. **(a)** $\sigma_{\text{abs}}(\omega)$ xurgapen-espektroa. **(b)** Bi nanopartikulen artean induzituriko $|\mathbf{E}_{\text{ind}}|/E_0$ eremu elektrikoaren areagotzea. **(c)** Bi nanopartikulen artean sortutako $|j_z(\omega)|$ korrante elektrikoaren dentsitatea. Emaitzak guztiak deskribapen kuantikoaren barruan TDDFT kalkuluak erabiliz lortu ditugu.

Gorriranzko lerrakuntzaz gain, erresonantzia-profilaren zabalera ere handitu egiten da nanopartikularen tamaina txikitu ahala. Gertaera hori gainazalak ahalbidetutako Landau indargetzearen ondorio da; izan ere, materialaren bolumenean ez bezala, metalaren gainazalak momentu lineal nahikoa eman diezaieke elektroiei kondukzio-bandaren barruan trantsizioa eragiteko eta elektroio-hutsune pareta sortzeko. Azkenik, nanopartikula txikiaren kasuan ikus daitekeen gailur anitzeko $\sigma_{\text{abs}}(\omega)$ -ren eite irregularra ere Landau indargetzearen ondorio da, non elektroio-hutsune bakoitzaren energia-diferentzia nabarmena den. Aztertutako gainazaleko efektu kuantiko horiek guztiak lan honetan aztertutako deskribapen klasikoaren kontra

doaz; izan ere, hurbilketa kuasiestatiko eta erantzun lokalean oinarritutako kalkulu klasikoek 2a irudian ikusten den erresonantzia-profil bera aurreikusten baitute edozein dela nanopartikularen tamaina (ikusi (14) eta (15) ekuazioak).

Aipatutako gainazaleko efektu kuantikoez gain, bada beste efektu bat nanopartikula txikien erantzun optikoan eragina duena: nanopartikularen eitea. Lan honetan *jellium* eredua baliatuz nanopartikulek eite esferikoa dutela jo dugu, baina, nanopartikulak txikiak direnean, metala osatzen duten atomoak egoera egonkorra lortzeko egituratzen dira eta, horren ondorioz, nanopartikulek eite esferikoa galtzen dute (adibidez, eite ikosaedrikoa izan dezakete). Efektu horrek nanopartikulen erresonantzia-maiztasuna alda dezake, bai eta ikosaedro horien erpinen inguruan eremu elektrikoa are gehiago lokalizatzea tximistorratz-efektuaren ondorioz [81].

3.3. Elektroien tunel-efektua

Elektroiek pairatzen duten *tunel*-efektua eskala azpinanometrikoan gertatzen den efektu kuantiko esanguratsuenetakoa da. Bata bestearengandik $\approx 0,5$ nm baino distantzia txikiagora dauden bi nanopartikula argiztatzean, elektroien batzuek partikula batetik bestera igarotzeko probabilitatea daukate, bi nanopartikulen arteko hutsunean zehar elektroien korrontea sortuz. Efektu hau ezin da fisika klasikoa erabili azaldu, klasikoki elektroiek ez baitaude energia nahikorik hutsaren eta metalaren arteko potentzial-linga gainditzeko.

TDDFT kalkuluak erabiliz elkarrengandik oso hurbil dauden bi nanopartikula metalikoren erantzun optikoa erakusten du 4. irudiak, argiaren ω maiztasunaren eta bi nanopartikulen arteko D distantziaren arabera. 4458 atomoz osatutako 3,5 nm-ko erradioa dituen sodiozko bi nanopartikula erabili ditugu kasu honetan. 4.a irudian ikus daitekeen $\sigma_{\text{abs}}(\omega)$ xurgapen-espektroan, bi erresonantzia optiko nagusi bereiz ditzakegu: (i) lehena (2,5 – 3 eV), nanopartikula bakoitzaren plasmoi-erresonantzia dipolarren (ikusi 3b irudia) arteko elkarrekintza elektromagnetikoaren ondorioz sortutakoa, eta (ii) bigarrena (3,3 – 3,4 eV), ordena altuagoko plasmoi-erresonantzien arteko elkarrekintzak eragindakoa. Coulomb elkarrekintzaren handitzearen ondorioz, bi erresonantzia plasmoniko horiek gorritantz lerratzen dira nanopartikulen arteko D distantzia txikitu ahala. Gainera, ~ 1 nm baino distantzia txikiagorako, xurgapen-espektroaren balioa urritu egiten da.

Tunel-efektuak $\approx 0,5$ nm baino distantzia txikiagorako xurgapen-espektroan eragina duen arren, horren ondorioak askoz ere nabarmenagoak dira 4.b irudian erakutsi dugun induzitutako eremu elektrikoan. Deskribapen klasikoetan oinarritutako 2b irudian ez bezala (non induzitutako eremu elektrikoa etengabe handitzen den distantzia txikitu ahala), eremu elektrikoaren maximoa $D \sim 0,5$ nm-ko distantziarekin lortzen dela era-

kusten du irudi honek. Distantzia hori baino nanobarrunbe txikiagorako ($D < 0,5$ nm), tunel-efektuak nanopartikula batetik besterako elektroitransferentzia sorrazten du, eta, beraz, kontrako zeinua duten kargadentsitateen arteko Coulomb elkarrekintza neutralizatu egiten da, eremu elektrikoaren balioa txikiaraziz. Tunel-efektuak sortutako $j_z(\omega)$ korrante elektrikoaren dentsitatea erakusten du 4c irudiak, bi nanopartikulen gainazalek elkar ukitu aurretik ($D = 0$) $\omega \sim 1 - 3,5$ eV-eko maiztasunean sortutakoa.

Gauzak horrela, elektroien tunel-efektuak bi nanopartikula metalikoen propietate optikotan nabarmen eragiten du haien arteko distantzia $D \sim 0,5$ nm baino txikiagoa denean. Distantzia handiagorako, $D > 0,5$ nm, elektroien tunel efektuak ez du eragin nabarmenik, baina aurreko sekzioan aztertutako gainazaleko beste efektu kuantikoek, ordea, bai; izan ere, deskribapen klasikoetan oinarritutako 2b irudiko emaitzekin alderatuta, ikus daiteke erresonantzia plasmonikoek oro har gorriranzko lerrakuntza eta zabalkuntza pairatzen dutela efektu kuantikoak aintzat hartzen direnean. Efektu horiek, lehenago azaldu bezala, elektroiodentsitatearen gainazaleko isurpenaren eta Landau indargetzearen ondorio dira.

4. ONDORIOAK

Lan honetan, metalezko nanopartikuletan argiaren bidez kitzikatutako plasmoiderresonantzien propietate optikoak aztertu ditugu, efektu kuantikoek nanoeskalan duten eraginari arreta berezia eskainiz. Horretarako, lehendabizi nanoplasmonikaren oinarriak ezarri ditugu ikuspuntu klasikoarabiliz, eta nanopartikula esferiko bakarraren eta dimeroaren erantzun optikoak aztertu ditugu. Nanopartikula esferikoa ω_{DP} plasmoiderresonantziaren maiztasunean eremu elektrikoa areagotzeko gai dela ikusi dugu, bai eta argiaren uhin-luzera baino askoz ere eskualde txikiagoan argia lokalizatzeke ere. Hala, plasmoiderresonantziei esker, argiaren difrakzio-muga gaintitu daitekeela ikusi dugu. Nanopartikula esferikoz osatutako dimeroaren kasuan, nanopartikula bakarrarekin alderatuz eremu elektrikoa aregehiago handitzeko gai dela ikusi dugu, eta eremu elektrikoaren areagotzea bortitzagoa dela partikulen arteko distantzia txikitzean. Deskribapen klasikoaren arabera, induzitutako eremu elektrikoa etengabe areagotzen da nanopartikulen arteko distantzia txikitu ahala.

Ondoren, nanopartikula metaliko txikietan kitzikatutako plasmoiderresonantzietan eragin nabarmena duten fenomeno kuantiko nagusiak aztertu ditugu, hala nola elektroiodentsitatearen gainazaleko isurpena, gainazalak ahalbidetutako Landau indargetzea eta elektroien tunel-efektua. Materialaren egitura elektronikoaren arabera, induzitutako elektroiodentsitatea gainazaletik kanpoaldera edo barrualdera kokatu daiteke, eta horrek plas-

moi-erresonantzien gorriranzko edo urdineranzko lerrakuntza eragiten du. Aztertutako sodiozko nanopartikularen kasuan, induzitutako elektroi-dentsitatea gainazaletik kanpoaldera kokatzen dela ikusi dugu, eta, horregatik, plasmoi-erresonantziaren maiztasuna baxuagoa da nanopartikularen tamaina txikitu ahala. Gainera, gainazalak ahalbidetutako Landau indargetzeak plasmoi-erresonantziaren profila zabaltzea eragiten duela ikusi dugu. Azkenik, elektroien tunel-efektuak $\sim 0,5$ nm baino distantzia txikiagorako elektroi-transferentzia eragiten duela ikusi dugu. Elektroien transferentzia horrek kontrako zeinua duten karga-dentsitateen arteko Coulomb elkarrekintza neutralizatzen duela ikusi dugu, ondorioz eremu elektrikoaren balioa txikiaraziz.

ESKER ONAK

Testu honen egileak esker onak adierazi nahi dizkie Javier Aizpurua, Rubén Esteban eta Andrei G. Borisov ikertzaileei, bertan azaldutako edukiak barneratzen laguntzeagatik.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. FARADAY, 1857, «Experimental relations of gold (and other metals) to light», *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, (147), 145-181.
- [2] F. WAGNER, S. HASLBECK, L. STIEVANO, S. CALOGERO, Q. PANKHURST eta K.-P. MARTINEK, 2000, «Before striking gold in gold-ruby glass», *Nature*, **407**(6805), 691-692.
- [3] N. J. HALAS, S. LAL, W.-S. CHANG, S. LINK eta P. NORDLANDER, 2011, «Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures», *Chemical reviews*, **111**(6), 3913-3961.
- [4] G. MIE, 1908, «Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen», *Annalen der physik*, **330**(3), 377-445.
- [5] J. C. MAXWELL, 1865, «Viii. a dynamical theory of the electromagnetic field», *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, (155), 459-512.
- [6] J. D. JACKSON, 1999, «Classical electrodynamics», .
- [7] C. F. BOHREN eta D. R. HUFFMAN, 2008, *Absorption and scattering of light by small particles*, John Wiley & Sons.
- [8] M. KERKER, 2013, *The scattering of light and other electromagnetic radiation: physical chemistry: a series of monographs*, Bolumena 16, Academic press.
- [9] J. PITARKE, V. SILKIN, E. CHULKOV eta P. ECHENIQUE, 2006, «Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons», *Reports on Progress in Physics*, **70**(1), 1.
- [10] S. A. MAIER eta kolaboratzaileak, 2007, *Plasmonics: fundamentals and applications*, Bolumena 1, Springer.

- [11] M. I. STOCKMAN, 2011, «Nanoplasmonics: The physics behind the applications», *Phys Today*, **64**(2), 39-44.
- [12] J. AIZPURUA, 2020, «Argia txiki egiten denean», *Ekaia*, **38**, 275-293.
- [13] D. BOHM eta D. PINES, 1951, «A collective description of electron interactions. i. magnetic interactions», *Physical Review*, **82**(5), 625.
- [14] D. PINES eta D. BOHM, 1952, «A collective description of electron interactions: Ii. collective vs individual particle aspects of the interactions», *Physical Review*, **85**(2), 338.
- [15] D. BOHM eta D. PINES, 1953, «A collective description of electron interactions: Iii. coulomb interactions in a degenerate electron gas», *Physical Review*, **92**(3), 609.
- [16] R. H. RITCHIE, 1957, «Plasma losses by fast electrons in thin films», *Physical review*, **106**(5), 874.
- [17] K. L. KELLY, E. CORONADO, L. L. ZHAO eta G. C. SCHATZ, 2003, «The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment», *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**(3), 668-677.
- [18] E. OZBAY, 2006, «Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions», *science*, **311**(5758), 189-193.
- [19] H. A. ATWATER, 2007, «The promise of plasmonics», *Scientific American*, **296**(4), 56-63.
- [20] D. K. GRAMOTNEV eta S. I. BOZHEVOLNYI, 2010, «Plasmonics beyond the diffraction limit», *Nature Photonics*, **4**(2), 83-91.
- [21] J. A. SCHULLER, E. S. BARNARD, W. CAI, Y. C. JUN, J. S. WHITE eta M. L. BRONGERSMA, 2010, «Plasmonics for extreme light concentration and manipulation», *Nature Materials*, **9**(3), 193-204.
- [22] M. I. STOCKMAN, 2011, «Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future», *Optics Express*, **19**(22), 22029-22106.
- [23] L. NOVOTNY eta B. HECHT, 2012, *Principles of nano-optics*, Cambridge University Press.
- [24] I. ROMERO, J. AIZPURUA, G. W. BRYANT eta F. J. G. DE ABAJO, 2006, «Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles: singular response in the limit of touching dimers», *Opt Express*, **14**(21), 9988-9999. URL <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-14-21-9988>
- [25] R. ZHANG, Y. ZHANG, Z. C. DONG, S. JIANG, C. ZHANG, L. G. CHEN, L. ZHANG, Y. LIAO, J. AIZPURUA, Y. LUO, Y. LUO, J. L. YANG eta J. G. HOU, 2013, «Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced raman scattering», *Nature*, **498**(7452), 82.
- [26] J. R. LAKOWICZ, 2013, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer Science & Business Media.
- [27] E. FORT eta S. GRÉSILLON, 2007, «Surface enhanced fluorescence», *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**(1), 013001.
- [28] S.N. GUPTA, O. BITTON, T. NEUMAN, R. ESTEBAN, L. CHUNTONOV, J. AIZPURUA eta G. HARAN, 2021, «Complex plasmon-exciton dynamics revealed through quantum dot light emission in a nanocavity», *Nature Communications*, **12**(1), 1-9.

- [29] B. DOPPAGNE, T. NEUMAN, R. SORIA-MARTINEZ, L. E. P. LÓPEZ, H. BULOUE, M. ROMEO, S. BERCLAUD, F. SCHEURER, J. AIZPURUA eta G. SCHULL, 2020, «Single-molecule tautomerization tracking through space-and time-resolved fluorescence spectroscopy», *Nature Nanotechnology*, **15**(3), 207-211.
- [30] B. YANG, G. CHEN, A. GHAFOR, Y. ZHANG, Y. ZHANG, Y. ZHANG, Y. LUO, J. YANG, V. SANDOGHDAR, J. AIZPURUA, Z. DONG eta J. G. HOU, 2020, «Sub-nanometre resolution in single-molecule photoluminescence imaging», *Nature Photonics*, Orrialdeak 1-7.
- [31] R. BARDHAN, S. LAL, A. JOSHI eta N. J. HALAS, 2011, «Theranostic nanoshells: from probe design to imaging and treatment of cancer», *Accounts of Chemical Research*, **44**(10), 936-946.
- [32] T. L. DOANE eta C. BURDA, 2012, «The unique role of nanoparticles in nanomedicine: imaging, drug delivery and therapy», *Chemical Society Reviews*, **41**(7), 2885-2911.
- [33] A. R. RASTINEHAD, H. ANASTOS, E. WAJSWOL, J. S. WINOKER, J. P. SFAKIANOS, S. K. DOPPALAPUDI, M. R. CARRICK, C. J. KNAUER, B. TAOUILI, S. C. LEWIS eta kolaboratzaileak, 2019, «Gold nanoshell-localized photothermal ablation of prostate tumors in a clinical pilot device study», *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **116**(37), 18590-18596.
- [34] H. A. ATWATER eta A. POLMAN, 2011, «Plasmonics for improved photovoltaic devices», *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*, Orrialdeak 1-11.
- [35] S. CARRETERO-PALACIOS, A. JIMÉNEZ-SOLANO eta H. MÍGUEZ, 2016, «Plasmonic nanoparticles as light-harvesting enhancers in perovskite solar cells: a user's guide», *ACS energy letters*, **1**(1), 323-331.
- [36] S. K. CUSHING eta N. WU, 2016, «Progress and perspectives of plasmon-enhanced solar energy conversion», *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **7**(4), 666-675.
- [37] M. KAURANEN eta A. V. ZAYATS, 2012, «Nonlinear plasmonics», *Nature Photonics*, **6**(11), 737.
- [38] A. O. GOVOROV, G. W. BRYANT, W. ZHANG, T. SKEINI, J. LEE, N. A. KOTOV, J. M. SLOCIK eta R. R. NAIK, 2006, «Exciton-plasmon interaction and hybrid excitons in semiconductor-metal nanoparticle assemblies», *Nano Letters*, **6**(5), 984-994. URL <https://doi.org/10.1021/nl0602140>
- [39] R. CARMINATI, J.-J. GREFFET, C. HENKEL eta J.-M. VIGOUREUX, 2006, «Radiative and non-radiative decay of a single molecule close to a metallic nanoparticle», *Optics Communications*, **261**(2), 368-375.
- [40] A. GARCÍA-ETXARRI, 2010, *Modeling of plasmonic nanoantennas for optical microscopy and surface enhanced spectroscopy*, Ph.D. thesis, University of the Basque Country.
- [41] X. WU, S. K. GRAY eta M. PELTON, 2010, «Quantum-dot-induced transparency in a nanoscale plasmonic resonator», *Opt Express*, **18**(23), 23633-23645. URL <http://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-18-23-23633>

- [42] H. DUAN, A. I. FERNÁNDEZ-DOMÍNGUEZ, M. BOSMAN, S. A. MAIER eta J. K. YANG, 2012, «Nanoplasmonics: classical down to the nanometer scale», *Nano letters*, **12**(3), 1683-1689.
- [43] M. KAJETAN SCHMIDT, 2016, *Classical and quantum approaches to the interaction of light and matter at the nanoscale*, Ph.D. thesis, University of the Basque Country.
- [44] Y. ZHANG, Q.-S. MENG, L. ZHANG, Y. LUO, Y.-J. YU, B. YANG, Y. ZHANG, R. ESTEBAN, J. AIZPURUA, Y. LUO eta kolaboratzaileak, 2017, «Sub-nanometre control of the coherent interaction between a single molecule and a plasmonic nanocavity», *Nature Communications*, **8**(1), 1–7.
- [45] K. J. SAVAGE, M. M. HAWKEYE, R. ESTEBAN, A. G. BORISOV, J. AIZPURUA eta J. J. BAUMBERG, 2012, «Revealing the quantum regime in tunnelling plasmonics», *Nature*, **491**(7425), 574-577.
- [46] J. A. SCHOLL, A. GARCÍA-ETXARRI, A. L. KOH eta J. A. DIONNE, 2013, «Observation of quantum tunneling between two plasmonic nanoparticles», *Nano Letters*, **13**(2), 564-569, pMID: 23245286. URL <https://doi.org/10.1021/nl304078v>
- [47] G. HAJISALEM, M. S. NEZAMI eta R. GORDON, 2014, «Probing the quantum tunneling limit of plasmonic enhancement by third harmonic generation», *Nano Letters*, **14**(11), 6651-6654.
- [48] S. F. TAN, L. WU, J. K. YANG, P. BAI, M. BOSMAN eta C. A. NIJHUIS, 2014, «Quantum plasmon resonances controlled by molecular tunnel junctions», *Science*, **343**(6178), 1496-1499.
- [49] H. CHA, J. H. YOON eta S. YOON, 2014, «Probing quantum plasmon coupling using gold nanoparticle dimers with tunable interparticle distances down to the subnanometer range», *ACS nano*, **8**(8), 8554-8563.
- [50] W. ZHU eta K. B. CROZIER, 2014, «Quantum mechanical limit to plasmonic enhancement as observed by surface-enhanced raman scattering», *Nature Communications*, **5**(1), 1-8.
- [51] F. BENZ, M. K. SCHMIDT, A. DREISMANN, R. CHIKKARADDY, Y. ZHANG, A. DEMETRIADOU, C. CARNEGIE, H. OHADI, B. DEŃIJS, R. ESTEBAN eta kolaboratzaileak, 2016, «Single-molecule optomechanics in “picocavities”», *Science*, **354**(6313), 726-729.
- [52] A. MANJAVACAS ARÉVALO, 2013, *Light-matter interaction at the nanoscale*, Ph.D. thesis, Universidad Complutense de Madrid.
- [53] T. CHRISTENSEN, 2017, *From classical to quantum plasmonics in three and two dimensions*, Springer.
- [54] P. A. D. GONÇALVES, 2020, *Plasmonics and Light-Matter Interactions in Two-Dimensional Materials and in Metal Nanostructures: Classical and Quantum Considerations*, Springer Nature.
- [55] P. APELL eta Å. LJUNGBERT, 1982, «Red shift of surface plasmons in small metal particles», *Solid State Communications*, **44**(9), 1367-1369.
- [56] A. LIEBSCH, 1997, *Electronic excitations at metal surfaces*, Springer Science & Business Media.

- [57] E. J. SKJØLSTRUP, T. SØNDERGAARD eta T. G. PEDERSEN, 2018, «Quantum spill-out in few-nanometer metal gaps: Effect on gap plasmons and reflectance from ultrasharp groove arrays», *Physical Review B*, **97**(11), 115429.
- [58] C. YANNOULEAS eta R. BROGLIA, 1992, «Landau damping and wall dissipation in large metal clusters», *Annals of Physics*, **217**(1), 105-141. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000349169290340R>
- [59] A. VAGOV, I. LARKIN, M. D. CROITORU eta V. M. AXT, 2016, «Role of non-locality and landau damping in the dynamics of a quantum dot coupled to surface plasmons», *Physical Review B*, **93**(19), 195414.
- [60] J. KHURGIN, W.-Y. TSAI, D. P. TSAI eta G. SUN, 2017, «Landau damping and limit to field confinement and enhancement in plasmonic dimers», *ACS Photonics*, **4**(11), 2871-2880.
- [61] J. ZULOAGA, E. PRODAN eta P. NORDLANDER, 2009, «Quantum description of the plasmon resonances of a nanoparticle dimer», *Nano Letters*, **9**(2), 887-891.
- [62] G. AGUIRREGABIRIA, D. C. MARINICA, R. ESTEBAN, A. K. KAZANSKY, J. AIZPURUA eta A. G. BORISOV, 2018, «Role of electron tunneling in the nonlinear response of plasmonic nanogaps», *Physical Review B*, **97**(11), 115430.
- [63] P. DRUDE, 1900, «Zur elektronentheorie der metalle», *Annalen der physik*, **306**(3), 566-613.
- [64] N. W. ASHCROFT eta N. D. MERMIN, 1976, *Solid state physics*, Harcourt College Publishers, New York.
- [65] R. ALVAREZ-PUEBLA, L. M. LIZ-MARZÁN eta F. J. GARCÍA DE ABAJO, 2010, «Light concentration at the nanometer scale», *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **1**(16), 2428-2434.
- [66] N. J. HALAS, S. LAL, W.-S. CHANG, S. LINK eta P. NORDLANDER, 2011, «Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures», *Chemical Reviews*, **111**(6), 3913-3961, PMID: 21542636. URL <https://doi.org/10.1021/cr200061k>
- [67] A. BABAZE, R. ESTEBAN, A. G. BORISOV eta J. AIZPURUA, 2021, «Electronic exciton-plasmon coupling in a nanocavity beyond the electromagnetic interaction picture», *Nano Letters*, **21**(19), 8466-8473.
- [68] E. GROSS eta W. KOHN, 1990, «Time-dependent density-functional theory», P.-O. LÖWDIN, Editorea, *Density Functional Theory of Many-Fermion Systems* Bolumena 21 of *Advances in Quantum Chemistry*, Orrialeak 255-291, Academic Press.
- [69] M. MARQUES eta E. GROSS, 2004, «Time-dependent density functional theory», *Annual Review of Physical Chemistry*, **55**(1), 427-455.
- [70] C. A. ULLRICH, 2013, *Time-dependent density-functional theory: concepts and applications*, Oxford University Press.
- [71] R. O. JONES, 2015, «Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future», *Rev Mod Phys*, **87**, 897-923. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.87.897>
- [72] K. BURKE, 2012, «Perspective on density functional theory», *The Journal of chemical physics*, **136**(15), 150901.

- [73] T. TSUNEDA, 2014, «Density functional theory in quantum chemistry», .
- [74] O. GUNNARSSON eta B. I. LUNDQVIST, 1976, «Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism», *Physical Review B*, **13**(10), 4274.
- [75] W. EKARDT, 1984, «Dynamical polarizability of small metal particles: self-consistent spherical jellium background model», *Physical Review Letters*, **52**(21), 1925.
- [76] M. BRACK, 1993, «The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches», *Reviews of Modern Physics*, **65**(3), 677.
- [77] M. KOSKINEN, P. LIPAS eta M. MANNINEN, 1995, «Electron-gas clusters: the ultimate jellium model», *Zeitschrift für Physik DAtoms, Molecules and Clusters*, **35**(4), 285-297.
- [78] D. BECK, 1984, «Self-consistent calculation of the polarizability of small jellium spheres», *Physical Review B*, **30**(12), 6935.
- [79] J. FRIEDEL, 1952, «Xiv. the distribution of electrons round impurities in monovalent metals», *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **43**(337), 153-189.
- [80] W. KOHN eta L. J. SHAM, 1965, «Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas», *Phys Rev*, **137**, A1697-A1705. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.137.A1697>
- [81] M. URBIETA, M. BARBRY, Y. ZHANG, P. KOVAL, D. SÁNCHEZ-PORTAL, N. ZABALA eta J. AIZPURUA, 2018, «Atomic-scale lightning rod effect in plasmonic picocavities: A classical view to a quantum effect», *ACSNano*, **12**(1), 585-595, pMID: 29298379. URL <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b07401>