

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, Druderen 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 ahalbideatutako 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 (2024). «Efektu kuantikoak nanoplasmonikan», Ekaia, DOI: <https://doi.org/10.1387/ekaia.26385>

Jasoa: maiatzak 31, 2024; Onartua: ekainak 28, 2024
ISSN 0214-9001-eISSN 2444-3225 / ©2024 UPV/EHU



Obra Creative Commons Atribución 4.0 Internacional-en lizentziazpean 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 bitxiak 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 zituenean [6, 7, 8]. Nanopartikula metaliko txiki hauek argia maiztasun jakin batzuetan (normalean espektro ikusgai) modu eraginkorrean barreiatzen dutela aurkitu zuen Mie-k. Hain zuzen ere, maiztasun jakin horiek gainazaleko plasmoi lokalizatuei dagozkie [9, 10, 11, 12], argiaren bidez kitzika daitezkeen nanopartikula metalikoen gainazaleko karga-oszilazioen erresonantziei, alegia [13, 14, 15, 16] (ikusi 1a irudia). Plasmoi erresonantzia horien maiztasuna eta, hortaz, nanopartikulak igortzen duen kolorea, nanopartikularen tamaina, forma, 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 lokalizatzeke 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 esperimentuetan fenomeno kuantikoek sistemaren propietate optikoetan eragina dutela behatu da [45, 46, 47, 48, 49, 50, 51], nanopartikula txiki-txikiak eta partikulen arteko distantzia azpinanometrikoak erabiltzen baitira; beraz, aipatutako 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 klasikotik aztertzeke oinarriak ezarriko ditugu. Horretarako, Maxwell-en ekuazioak eta Druderen elektroien askeen eredu 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 ahalbidedutako 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 angeluarrarekin 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 elektromagnetikoren 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

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}' \varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega), \quad (2)$$

non $\varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega)$ materialaren kitzikapen optikoa 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 menpekoa da; hots, material baten erantzun optikoa, oro har, ez lokala da. Hala ere, hurrengo sekzioan erakutsiko dugun bezala, materialaren erantzun optikoa lokala dela kontsideratu daiteke (2) ekuazioa modu errazago batean idazteko.

Nanopartikula argiaren uhin-luzera baino dezente 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 $\mathbf{E} = -\nabla\phi = -\nabla(\phi_{\text{ext}} + \phi_{\text{ind}})$ potentzial elektriko eskalarra erabilita idatz daiteke, eta induzitutako ϕ_{ind} potentzialak Laplace-ren ekuazioa betetzen du:

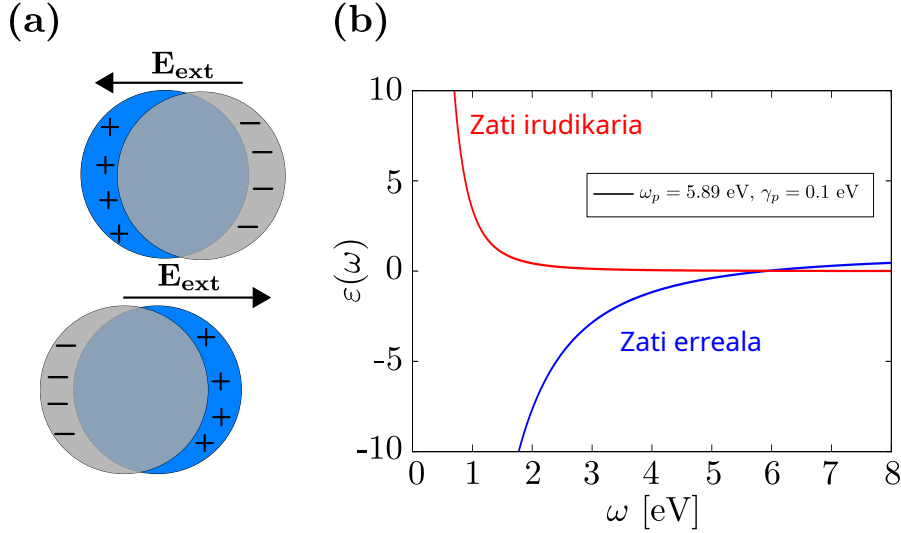
$$\nabla^2 \phi_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \omega) = 0. \quad (4)$$

2.2. Erantzun lokalaren hurbilketa eta Druderen elektroien 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 $\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}$ posizioan duenarenaren independentea dela suposatuz. Beraz, hurbilketa hau 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:



1. irudia. (a) Partikula metaliko esferiko bateko plasmoi erresonantziaren eskema. Kanpoko eremua elektrotro oszilakorrak (\mathbf{E}_{ext}) elektroi-hodia desplazatzea eragiten du, partikularen alde batean karga negatiboa (elektroiak) pilatuz eta bestean karga positiboa (elektroi falta) pilatuz. Eremu elektrotro oszilakorrak noranzkoa aldatzen duenean, elektroi hodeiak eremu elektrotroari jarraitzen dio, karga-banaketa aldatuz. (b) Druderen elektroi askeen eredua ((10) ekuazioa) erabiliz lortutako $\varepsilon(\omega)$ funtzio dielektrotroaren 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.

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

Metal baten $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)$ funtzio dielektrotro lokala estimatzeko modurik sinpleena Druderen elektrotro askeen eredua hartzea da [63, 64]. Eredu honen arabera, metalaren balentzia-elektrotroiak aske mugitzen dira gas homogeneo baten barruan, $\mathbf{E}(t)$ eremu elektrotroari erantzunez. Elektrotroi aske baten higidura-ekuazioa ondorengoa da:

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

non \mathbf{x} elektrotroiak oreka-posiziotik egiten duen desplazamendua, γ_p indargetze-parametro fenomenologikoa (kristal-sarean higitzen diren elektrotroien talka inelastikoak kontuan hartzen dituen), m_e elektrotroiaren masa, eta e elektrotroiaren karga diren. Oszilatzaile harmoniko gisako $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}(\omega) \text{Re} \{ e^{-i\omega t} \}$ eremu elektrotroa 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 elektrotroi-dentsitatearekin 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, Druderen $\varepsilon(\omega)$ funtzio dielektrotro

koa honela adieraz daiteke:

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

non

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

metalaren plasma-maiztasuna den. Gainera, ω_p plasma maiztasunak Druderen 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 erabilia.

2.3. Mugalde-baldintzak

Aztergai dugun sistemak ingurune (edo material) bat baino gehiago dituzenean, sistema osoaren erantzun optikoa lor daiteke ingurune bakoitzean Maxwell-en ekuazioak bere aldetik ebatzita eta ingurune ezberdinen arteko mugaldeen 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 korrante-dentsitate gabe, Maxwell-en ekuazioen mugalde-baldintzak honela adieraz daitezke:

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

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

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

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

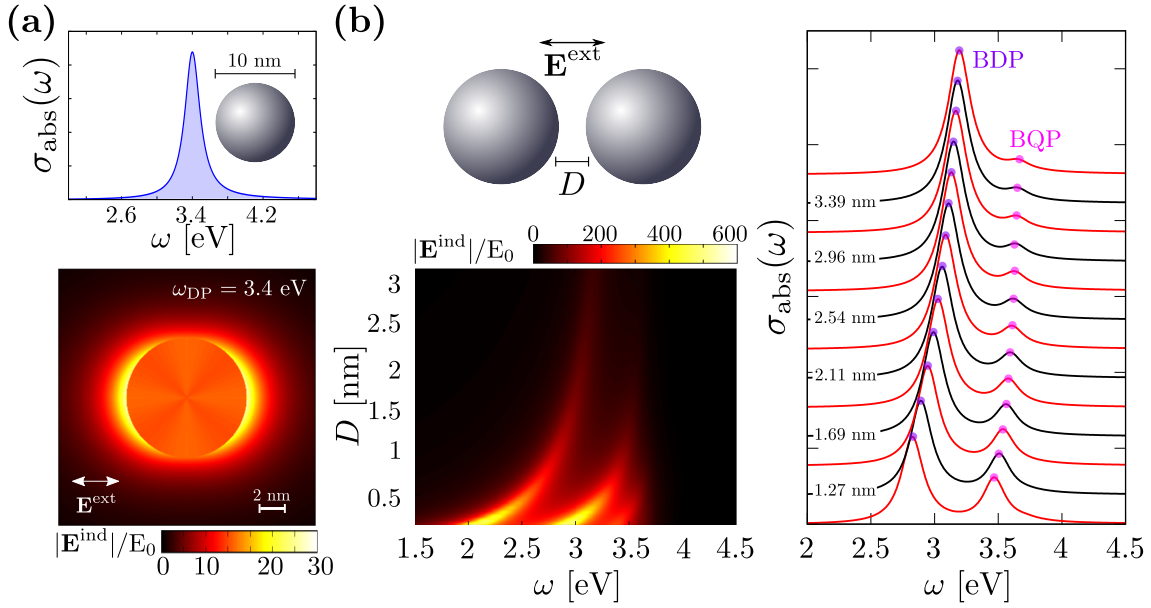
non “in” eta “out” azpiindizeek egitura metalikoaren gainazaletik barrualderantz eta kanpoalderantz eremuek gainazalaren gainean duten balioa adierazten duten, hurrenez hurren, eta $\hat{\mathbf{n}}$ gainazalarekiko perpendikularra den bektore unitarioa den.

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

$$\phi_{\text{out}} = \phi_{\text{in}},\tag{13a}$$

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

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. irudia. (a) Goian: 5 nm-ko erradioa duen Sodiozko nanopartikula esferiko baten $\sigma_{\text{abs}}(\omega)$ xurgapen-espektroa, berau argizatzen duen uhin lauaren ω maiztasunaren arabera. Behean: nanopartikula metalikoak indutzten duen $|\mathbf{E}^{\text{ind}}|/E_0$ eremuaren areagotzearen banaketa espaziala, $\omega = 3.4$ eV-eko maiztasuneko argiaz kitzikatzean (plasmoi-erresonantzian, alegia). (b) Bata bestearengandik D distantziak berezita dauden bi nanopartikulen erantzun optikoa. Nanopartikula bakoitzak 5 nm-ko erradioa du, eta Sodioz eginda daude. Ezkerraldean, induzitutako $|\mathbf{E}^{\text{ind}}|/E_0$ eremu elektrikoaren areagotzea erakutsi da, D distantziaren eta ω maiztasunaren menpe. Eskuinaldean, D distantzia ezberdinetarako $\sigma_{\text{abs}}(\omega)$ xurgapen-espektroa irudikatu da. Emaitza guztiak deskribapen klasikoaren barruan hurbilketa kuasiestatikoa erabiliz lortu ditugu.

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 uneoro.

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

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

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

non c argiaren abiadura hutsean, a nanopartikularen erradioa, eta E_0 kitzikapen-argiaren eremu

elektrikoaren anplitudea diren. (15) ekuazioan, θ ikurra eremu elektrikoaren polarizazio ardatza-
ren 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, Druderen elektroi askeen ereduari jarraituz ((10) ekuazioa), hu-
tsean kokatutako metalezko nanopartikula esferiko baten plasmoi-erresonantzia dipolarra $\omega_{\text{DP}} = \omega_p/\sqrt{3}$ maiztasunean ematen dela frogatu daiteke edozein dela nanopartikularen tamaina. Sodiozko nanopartikula esferiko baten $\sigma_{\text{abs}}(\omega)$ xurgapen-espektroa (goialdean) eta induzitutako $|\mathbf{E}^{\text{ind}}(\mathbf{r}, \omega = \omega_{\text{DP}})|/E_0$ eremuaren areagotzea (behealdean) ikus ditzakegu 2a irudian. Eremu elektriko argia-
ren 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 gaintu daitekeela esan ohi da.

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

Nanopartikula esferikoz osatutako dimeroaren plasmoi-erresonantziak ezberdinak dira nano-
partikula bakarrarenaren aldean, bi nanopartikulen arteko Coulomb elkarrekintzak eragin handia du eta. Adibide gisa, 2b irudian D distantzia ezberdinez bereizitako dimeroen erantzun optikoa az-
tertu dugu. Kasu honetan, aztertutako D distantzia guztietarako, bi plasmoi-erresonantzia ezberdin bereiz ditzakegu $\sigma_{\text{abs}}(\omega)$ xurgapen-espektroan: (i) erresonantzia nagusia (BDP, *bonding dipolar plasmon*), 2.8 – 3.2 eV tartean, nanopartikula bakoitzaren erresonantzia dipolarren arteko elka-
rrekintzak sortutakoa, eta (ii) erresonantzia ahulago bat (BQP, *bonding quadrupolar plasmon*), ~ 3.5 eV inguruan, erresonantzia dipolar eta kuadrupolarren arteko elkarrekintzak sortutakoa. Horretaz gain, induzitutako $|\mathbf{E}^{\text{ind}}|$ eremu elektrikoak 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 txikietarako.

3. PLASMOI-ERRESONANTZIEN DESKRIBAPEN 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 azpinaometrikoak (~ 1 nm baino txikiagoak) di-
tugunean, elektroiaren 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 erabi-
lienetarikoa da [68, 69, 70, 71], non elektroi anitzeko sistema baten (adibidez, metalezko nano-
partikula) elektroi-dentsitatearen bilakaera kalkulatu daitekeen denboran zehar hura uhin elektro-
magnetikoz argizatzean. Datozen lerroetan, lan honetan erabilitako TDDFT simulazioen oinarriak azalduko ditugu laburki.

3.1. Denboraren menpeko dentsitate-funtzionalaren teoria (TDDFT)

Printzipioz, fisika kuantikoaren arabera, elektroi anitzeko sistemen propietate optikoak aztertzeko 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 elektroi bakoitza espazioko zonalde jakin batean egoteko probabilitatearekin dago lotuta. Tamalez, uhin funtzioaren dimentsioa ikaragarrikoa da (hiru aldagai espazial elektroi bakoitzeko) eta, beraz, elektroi anitzeko sistematan Schrödinger-en ekuazioa ebatzea egungo ordenagailuen ahalmenetik at dago. Konplexutasun hori murrizteko modu bat Kohn eta Sham (KS)-ek TDDFTren barruan proposatutako eskema jarraitzea da [68, 69, 70, 71], ebatzi beharreko problema elektroi bakarrekoa (eta hortaz, hiru aldagai espazialekoa) bilakatzen duena. Elektroi anitzeko problema errealetik elektroi bakarreko 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 $n(\mathbf{r}, t)$ elektroi-dentsitatea eta, hortaz, sistemaren propietate optiko guztiak (ikusi beherago).

Denboraren menpeko KS ekuazioak ebatzi baino lehen, ordea, oinarrizko 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 oinarrizko egoerako elektroi 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 problematan elektroi hori espazioko zonalde jakin batean egoteko probabilitatearekin dago lotuta. Hala ere, $\Psi_j^0(\mathbf{r})$ KS orbitalek ez dute esanahi fisiko zehatzik, eta elektroi anitzeko sistema errealekin 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

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

potenzial 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.

Oinarrizko egoerako $\Psi_j^0(\mathbf{r})$ KS orbitalak eta $n_0(\mathbf{r})$ elektroi-dentsitatea kalkulatu ondoren, hurrengo pausua $\Psi_j(\mathbf{r}, t)$ KS orbitalen denboraren bilakaera 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 oinarrizko 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 kalkulatzeko

$$\nabla^2 \phi_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) (n(\mathbf{r}, t) - n_0(\mathbf{r})) / \varepsilon_0, \quad (26)$$

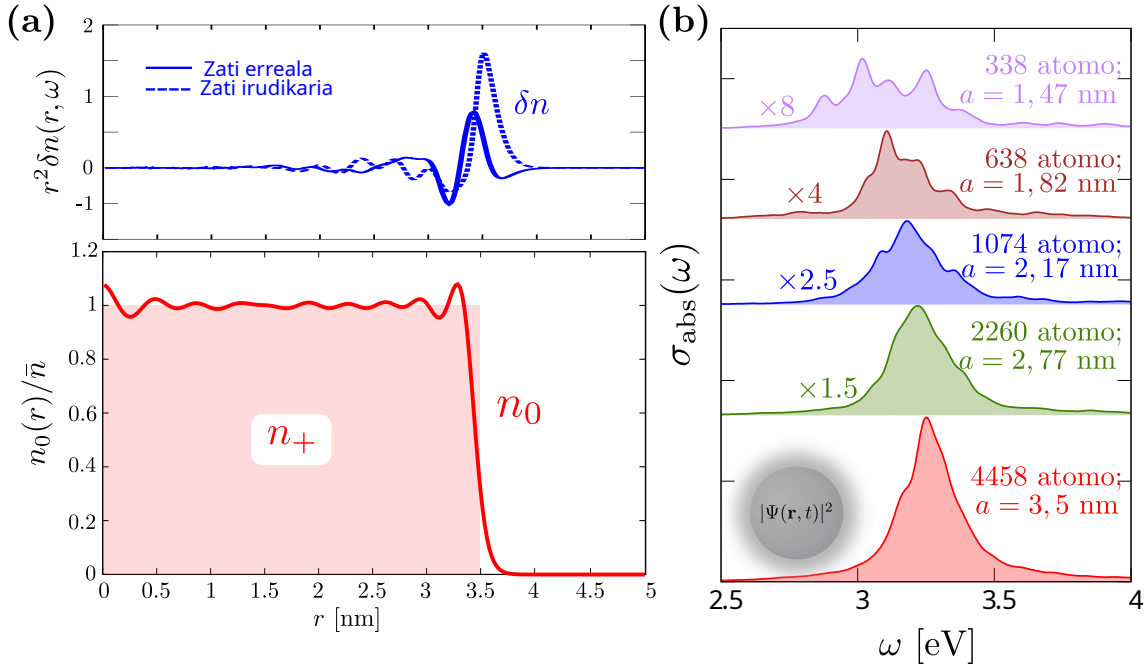
azter daiteke.

3.2. Elektroi-dentsitatearen gainazaleko isurpena eta Landau indargetzea

Lan honetan aztertuko diren lehen efektu kuantikoak metalezko nanopartikulen gainazalean ematen diren efektuekin lotuta daude. Hasteko, 3a irudian azaltzen den metalezko nanopartikula esferiko baten oinarrizko egoerako $n_0(r)$ elektroi-dentsitateak gainazaleko isurpena [78] eta Friedel oszilazioak [79, 80] pairatzen ditu (beheko irudian, lerro gorri adierazita). Gainazaleko $n_0(r)$ elektroi-dentsitatearen isurpena metalaren eta ingurunearen arteko potentzial-langa finituaren ondorio zuzena da, zeinak (kitzikapenik gabeko) oinarrizko egoerako elektroi-dentsitatea gainazaleatik (marra gorri etenez adierazita) zertxobait kanpo hedatzea ahalbidetzen duen. Horretaz gain, Friedel oszilazioak nanopartikularen gainazalean ematen diren elektroien islapenen ondorio dira, eta koska-itxurako funtzioen Fourier-en serietan ematen den Gibbs fenomeno bezala uler ditzakegu; izan ere, $n_0(r)$ dentsitatea Kohn–Sham orbital oszilakorren batuketa finitua da (ikus (17) ekuazioa) eta, beraz, oszilazioak agertzen dira koordenatu erradialean zehar.

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

Induzitutako elektroi-dentsitatearen isurpenak nanopartikula txikien erantzun optikoan daukan eragina aztertzen du 3b irudiak. Bertan, atomo-kopuru ezberdinez osatutako (eta, hortaz, tamaina

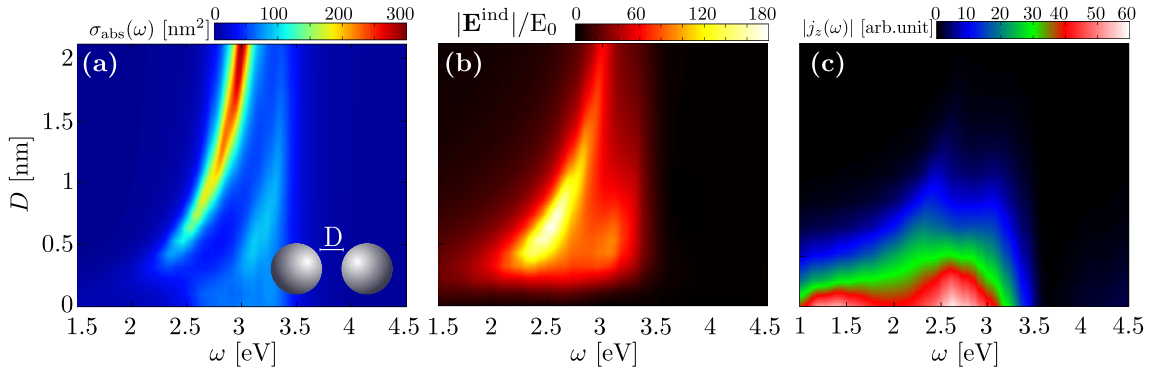


3. irudia. (a) Behean: Argiztatu gabeko 4458 atomoz osatutako Sodiozko nanopartikula esferiko baten $n_0(r)$ oinarritzko egoerako kondukzio-elektroien dentsitatea (lerro jarraitua), eta ioi positiboek sortutako n_+ dentsitatea (lerro etena). Goian: 4458 atomoz osatutako nanopartikula $\omega = 3.25$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

ezberdineko) nanopartikulen $\sigma_{\text{abs}}(\omega)$ xurgapen-espektroa ageri da. Alde batetik, nanopartikularen tamaina txikitu ahala erresonantzia plasmonikoaren maiztasuna gorrirantz lerratzen da; hau da, zenbat eta nanopartikula txikiagoa izan, orduan eta baxuagoa da ω_{DP} plasmoi erresonantzia. Gorrirantzko lerrakuntza induzitutako elektroien dentsitatearen *kanpoalderako* isurpenaren ondorio zuzena da, intuizioa erabilita uler daitekeen bezala: elektroien dentsitatea kanpoalderantz isurtzean, nanopartikularen erradioa nolabait handitu egiten da eta, elektroien kopuru totala ez denez aldatu, dentsitatea txikitu egiten da; hala, ω_p -ren balio klasiko gutxitu egiten da (ikusi (11) ekuazioa), ezinbestean ω_{DP} -ren balioa txikiagotuz. Noski, elektroien dentsitatearen gainazaleko isurpena esanguratsuagoa da partikularen tamaina txikitu ahala eta, beraz, eragin handiagoa dauka nanopartikula txikiengan.

Gorrirantzko lerrakuntzaz gain, erresonantzia-profilaren zabalera ere handitu egiten da nanopartikularen tamaina txikitu ahala. Gertaera hau gainazalak ahalbide tutako Landau indargetzearen ondorio da; izan ere, materialaren bolumenean ez bezala, metalaren gainazalak momentu lineal nahikoa eman diezaieke elektroiei kondukzio-bandaren barruan trantsizioa eragiteko eta elektroien hutsune pareta sortzeko. Azkenik, nanopartikula txikiaren kasuan ikus daitekeen gailur-anitzeko $\sigma_{\text{abs}}(\omega)$ -ren eite irregularra ere Landau indargetzearen ondorio da, non elektroien 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 txikiaren



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. Emaitza guztiak deskribapen kuantikoaren barruan TDDFT kalkuluak erabiliz lortu ditugu.

erantzun optikoan eragina duena: nanopartikularen eitea. Lan honetan *jellium* eredua baliatuz nanopartikulek eite esferikoa dutela kontsideratu 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 honek nanopartikulen erresonantzia-maiztasuna alda dezake, bai eta ikosaedro horien erpinen inguruan eremu elektrikoaren gehiago lokalizatzea tximistorratz-efektuaren ondorioz [81].

3.3. Elektroien tunel efektua

Elektroiek pairatzen duten *tunel* efektua eskala azpi-nanometrikoan ematen den efektu kuantiko esanguratsuenetakoa da. Bata bestearengandik ≈ 0.5 nm baino distantzia txikiagora dauden bi nanopartikula argizatzean, elektroien batzuek partikula batetik bestera igarotzeko probabilitatea daukate, bi nanopartikulen arteko hutsunean zehar elektroien korrontea sortuz. Efektu hau ezin da fisika klasikoa erabilita azaldu, izan ere, klasikoki elektroiek ez baitaude energia nahikorik hutsaren eta metalaren arteko potentzial langa 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 daitezkeen $\sigma_{\text{abs}}(\omega)$ xurgapen-espektroan, bi erresonantzia optiko nagusi bereiz ditzakegu: (i) lehena (2.5 – 3 eV), nanopartikula bakoitzaren plasmoi-erresonantzia dipolarren (ikus 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 gorrirantz lerratzen dira nanopartikulen arteko D distantzia txikitu ahala. Gainera, ~ 1 nm baino distantzia txikiagorako, xurgapen-espektroaren balioa urritu egiten da.

Tunel efektuak ≈ 0.5 nm baino distantzia txikiagorako xurgapen-espektroarengan eragina duen arren, honen ondorioak askoz ere nabarmenagoak dira 4.b irudian erakutsi dugun induzitutako eremu elektrikoarengan. Deskribapen klasikoetan oinarritutako 2b irudian ez bezala (non induzitutako eremu elektrikoaren etengabe handitzen den distantzia txikitu ahala), eremu elektrikoaren maximoa $D \sim 0.5$ nm-ko distantziarekin lortzen dela erakusten du irudi honek. Distantzia hori baino nanobarrunbe txikiagorako ($D < 0.5$ nm), tunel efektuak nanopartikula batetik besterako elektroien transferentzia sorrarazten du eta, beraz, kontrako zeinua duten karga-dentsitatearen arteko

Coulomb elkarrekintza neutralizatu egiten da, eremu elektrikoaren balioa txikiaraziz. Tunel efektuak sortutako $j_z(\omega)$ korrante elektrikoaren dentsitatea erakusten du 4.c 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 optikoengan 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 gorriaranzko lerrakuntza eta zabalkuntza pairatzen dutela efektu kuantikoak aintzat hartzen direnean. Efektu horiek, lehenago azaldu bezala, elektroien-dentsitatearen gainazaleko isurpenaren eta Landau indargetzearen ondorio dira.

4. ONDORIOAK

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

Ondoren, nanopartikula metaliko txikietan kitzikatutako plasmoi-erresonantziengan eragin nabarmena duten fenomeno kuantiko nagusiak aztertu ditugu, hala nola elektroien-dentsitatearen gainazaleko isurpena, gainazalak ahalbidetutako Landau indargetzea, eta elektroien tunel efektua. Materialaren egitura elektronikoaren arabera, induzitutako elektroien-dentsitatea gainazaletik kanpoaldera edo barrualdera kokatu daiteke, eta horrek plasmoi-erresonantzien gorriaranzko edo urdineranzko lerrakuntza eragiten du. Aztertutako Sodiozko nanopartikularen kasuan, induzitutako elektroien-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 ~ 0.5 nm baino distantzia txikiagorako elektroien transferentzia eragiten duela ikusi dugu. Elektroien transferentzia horrek kontrako zeinua duten karga-dentsitatearen arteko Coulomb elkarrekintza neutralizatzen duela ikusi dugu, hortaz 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. NÖRDLANDER, 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», .
- [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.ŇOVOTNY 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.Ň. GUPTA, O. BITTON, T.ŇEUMAN, 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.ŇEUMAN, R. SORIA-MARTINEZ, L. E. P. LÓPEZ, H. BULOUE, M. ROMEO, S. BERCIAUD, 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. TAOUFI, 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. DEÑIJS, 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 nonlocality 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. ÑORDLANDER, 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. ÑORDLANDER, 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*, Orrialdeak 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 D Atoms, 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. SÍNCHEZ-PORTAL, N. ZABALA eta J. AIZPURUA, 2018, «Atomic-scale lightning rod effect in plasmonic picocavities: A classical view to a quantum effect», *ACS Nano*, **12**(1), 585–595, PMID: 29298379.
URL <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b07401>