



***Facultad
de
Ciencias***

**Estudio de nanoestructuras para mejorar la
sensibilidad en espectroscopía de
dicroísmo circular
(Study of nanostructures to enhance circular
dichroism spectroscopy sensitivity)**

**Trabajo de Fin de Grado
para acceder al**

GRADO EN FÍSICA

Autor: David Sordo Veci

Director: Pablo Albella Echave

Julio - 2020

*Me gustaría expresar mi
agradecimiento a Pablo por todo el
tiempo dedicado durante este trabajo.
También a mi familia por el
apoyo y ánimo que han mostrado.*

Resumen

En este trabajo se estudia la posibilidad de amplificar el dicroísmo circular que presentan los compuestos quirales, que es un fenómeno usado para realizar mediciones de espectroscopía que permiten la distinción entre las dos “formas” en las que se puede presentar una molécula quiral (enantiómeros **R** y **S**).

El problema se ha abordado desde el campo de la nanofotónica, que estudia la interacción de la radiación con la materia en la nanoescala, en concreto, en nanofotónica se estudian las novedosas técnicas de control de luz que ofrecen los materiales nanoestructurados. Así, se ha estudiado la posibilidad de usar nanoestructuras que modifiquen adecuadamente la luz en torno a ellas para que las moléculas depositadas aumenten su dicroísmo circular. Mediante técnicas de nanofotónica se han reproducido resultados de trabajos en este área y se ha propuesto y estudiado una nueva y prometedora estructura. En concreto, esta estructura consiste en una esfera de silicio con una hendidura. Esta geometría produce efecto nanoantena para determinadas polarizaciones y longitudes de onda de la onda incidente. Además, como todas las estructuras estudiadas, es sintonizable espectralmente. Sin embargo, aunque bajo determinadas condiciones se dan situaciones en las que se favorecerían las medidas de dicroísmo circular de moléculas en la cavidad, estas no coinciden con aquellas en las que se consigue efecto nanoantena y por tanto la estructura no es óptima.

Palabras clave: nanofotónica, quiralidad, dicroísmo circular, nanopartícula, nanoantena, biosensor.

Abstract

In this work we study the possibility of amplifying the circular dichroism that chiral compounds present, which is a phenomenon used to perform spectroscopy measurements that allow the distinction between the two “ways” in which a chiral molecule can be presented (enantiomers **R** and **S**).

The problem has been addressed from the field of nanophotonics, which studies the interaction of radiation with matter at the nanoscale, specifically, in nanophotonics, the novel light control techniques offered by nanostructured materials are studied. Thus, the possibility of using nanostructures that adequately modify the light around them has been studied so that the deposited molecules increase their circular dichroism. Using nanophotonics techniques, the results of works in this area have been reproduced and a promising new structure has been proposed and studied. Specifically, this structure consists of a silicon sphere with a slit. This geometry produces a nanoantenna effect for certain polarizations and wavelengths of the incident wave. Furthermore, like all the structures studied, it is spectrally tunable. However, although under certain conditions there are situations in which circular dichroism measurements of molecules in the cavity would be favored, these do not coincide with those in which the nanoantenna effect is achieved and therefore the structure is not optimal.

Key words: nanophotonics, chirality, circular dichroism, nanoparticle, nanoantenna, biosensor.

Índice

1. Introducción	5
1.1. Nanofotónica	5
1.2. Objetivos y motivación	5
1.3. Estructura de la memoria	6
2. Interacción luz-materia	7
2.1. Luz: ecuaciones de Maxwell	7
2.1.1. En el vacío	7
2.1.2. En la materia	7
2.1.3. Materia lineal, homogénea e isotrópica y radiación electromagnética	8
2.2. Materia: permitividad, $\tilde{\epsilon}$	10
2.2.1. Relaciones de dispersión	10
2.2.2. Relaciones de Kramers-Kronig	11
2.3. Solución a las ecuaciones de Maxwell	11
2.4. Polarización de la luz	12
2.5. Respuesta electromagnética de una nanoestructura: Efecto nanoantena	15
2.5.1. Campo lejano	16
2.5.2. Campo cercano	17
3. Teoría de Mie	18
3.1. Expresiones	18
3.2. Partículas pequeñas (en comparación con la longitud de onda)	19
4. Herramienta de resolución numérica: FDTD	22
5. Quiralidad	23
5.1. Introducción	23
5.2. Interacción de enantiómeros con biorreceptores quirales	24
5.3. Interacción de enantiómeros con luz circular	25
5.4. Caracterización de la interacción luz-molécula quiral: <i>Quiralidad óptica (C) y parámetro de dissimetría (g)</i>	26
5.4.1. Valores de C y g : onda plana	28
5.4.2. Valores de C y g : onda estacionaria	29
5.4.3. ¿Luz super-quiral?	30
6. Resultados y discusión	33
6.1. Esfera	33
6.2. Metasuperficie de discos	35
6.3. Dímero de discos	37
6.4. Split ball resonator	40
7. Conclusiones y trabajo futuro	46
7.1. Conclusiones	46
7.2. Trabajo futuro	46

1. Introducción

1.1. Nanofotónica

Este Trabajo de Fin de Grado se enmarca en el campo de la nanofotónica, que es un campo relativamente reciente y en el que hay un gran número de investigadores científicos trabajando, siendo España uno de los países de referencia [1–4]. La nanofotónica es el área de la ciencia que estudia la interacción de la luz con la materia en la nanoescala. Los resultados de las interacciones luz-materia a escalas nanométricas pueden llegar a ser impredecibles e interesantes, dando lugar a nuevos métodos de control de luz que no son posibles con elementos ópticos comunes como espejos y lentes. Esto da lugar a numerosas aplicaciones en medicina, computación, telecomunicaciones, producción de energía, microscopía... Algunas de las más interesantes son:

- **Nanoantenas:** Las nanoantenas son estructuras nanométricas capaces de concentrar un haz de luz en dimensiones inferiores a su longitud de onda, algo que no se puede conseguir con lentes convencionales debido al límite de difracción. Estas tienen aplicaciones en espectroscopía y biosensado, donde se ha llegado incluso a medir la señal proveniente de una sola molécula [5]. También tienen aplicaciones en comunicación óptica y guiado de luz a nivel de nanoescala [6].
- **Células solares:** Ciertas estructuras nanométricas también han demostrado ser útiles para atrapar la luz solar y aumentar la eficiencia de los paneles fotovoltaicos además de reducir el espesor de estos reduciendo los costes de fabricación.
- **Medicina:** La nanofotónica también se ha aplicado para la eliminación de tumores, por ejemplo, en el artículo [7] usan nanopartículas de oro que se adhieren a células cancerígenas y las destruyen cuando estas son iluminadas con luz.

Aunque las leyes físicas que gobiernan la interacción de la luz con la materia son bien conocidas, la obtención de expresiones analíticas que caractericen esta interacción es imposible salvo en casos con altas simetrías, siendo necesario acudir a métodos computacionales costosos en tiempo que complican el estudio teórico.

Desde un punto de vista experimental, la nanofotónica se ve favorecida por el avance en la nanotecnología y las mejoras en las técnicas de fabricación de materiales nanométricos, que motivan la exploración de una mayor variedad de estructuras.

1.2. Objetivos y motivación

El objetivo central de este Trabajo de Fin de Grado es aprender los fundamentos de la nanofotónica y familiarizarse con algunos de los métodos de estudio que se usan en esta área de investigación, como son la teoría de Mie o los métodos de resolución numérica de ecuaciones de Maxwell basados en elementos finitos. La idea es ser capaz de resolver cualquier problema de interacción radiación-materia en la nanoescala y además saber interpretar los resultados y analizarlos.

En concreto, nos centramos en estudiar como recurrir a la nanofotónica para mejorar la eficiencia y rapidez de detección y análisis de compuestos quirales, que no son más que un tipo de compuestos con una determinada simetría como se explica más adelante. Los compuestos quirales están muy presentes en medicina y biología, por lo que ser

capaces de mejorar estas mediciones permitiría acelerar las investigaciones y procesos donde es necesario distinguir entre las dos “orientaciones” en las que se puede presentar una molécula o compuesto quiral (enantiómero zurdo y diestro) ya que muchas veces un cambio en esta “orientación” de la molécula puede tener implicaciones importantes para la salud.

Para ello se han estudiado trabajos recientes sobre este tema, reproduciendo y analizando algunos resultados de estructuras ya propuestas en la bibliografía para adquirir los conocimientos y técnicas que se usan en esta área. Esto nos ha permitido posteriormente proponer y estudiar una estructura nueva y prometedora para mejorar la sensibilidad de medidas de dicroísmo circular.

1.3. Estructura de la memoria

Esta memoria se ha estructurado de la siguiente manera: las primeras secciones (2, 3 y 4) están dedicadas a introducir las bases de la nanofotónica: ecuaciones de Maxwell, teoría de Mie y métodos numéricos de resolución de ecuaciones diferenciales. Luego dedicamos una sección para describir el fenómeno de polarización de la luz, que tiene especial importancia en este trabajo.

A continuación, en la sección 5 se introduce el tema central de este trabajo: la quiralidad, su presencia e importancia en biología y farmacología y su relación con la luz. Luego se presenta el formalismo que se ha usado para el estudio, propuesto por Tang y Cohen en 2010 y se hace un análisis crítico del mismo.

En el capítulo de resultados (sección 6) se muestran algunos de los resultados más significativos obtenidos durante el desarrollo de este trabajo, reproduciendo, analizando y discutiendo algunos resultados esenciales de la bibliografía y otros propios que puedan resultar de interés a la comunidad científica que trabaja en esta área. Por último se presentan las conclusiones de este trabajo (sección 7).

2. Interacción luz-materia

En esta sección se describen los fundamentos de la interacción radiación-materia. Primero se presentan las ecuaciones de Maxwell en el vacío, luego en su versión “en la materia” y por último se particulariza para el caso de interés en este trabajo.

Más adelante se detallan las características del parámetro permitividad eléctrica $\tilde{\epsilon}(\omega)$ que en este contexto caracteriza totalmente el comportamiento de un material.

En el siguiente apartado se habla sobre la resolución de estas ecuaciones, se presenta una solución básica de estas, la onda plana y al final se introducen los parámetros típicos usados en nanofotónica para estudiar las soluciones.

2.1. Luz: ecuaciones de Maxwell

2.1.1. En el vacío

Las leyes fundamentales del electromagnetismo son las ecuaciones de Maxwell en el vacío (también llamadas microscópicas) junto con la fuerza de Lorentz:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.4)$$

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.5)$$

Se conocen respectivamente como: Ley de Gauss para el campo eléctrico, Ley de Gauss para el campo magnético, Ley de Faraday-Lenz, Ley de Ampère generalizada y fuerza de Lorentz. \mathbf{E} y \mathbf{B} son los campos eléctricos y magnéticos, ρ la densidad de carga eléctrica, \mathbf{J} la densidad de corriente eléctrica, \mathbf{v} la velocidad de la partícula cargada, ϵ_0 y μ_0 las constantes universales permitividad eléctrica del vacío y permeabilidad magnética del vacío.

Estas ecuaciones describen cualquier fenómeno electromagnético conocido, dentro de la aproximación clásica, sin tener en cuenta efectos cuánticos.

2.1.2. En la materia

Las ecuaciones de Maxwell en el vacío son válidas siempre pero para describir la interacción de la radiación con la materia no es práctico usarlas, porque requerirían considerar cada carga que compone el material. En su lugar se usan las ecuaciones de

Maxwell en la materia, o macroscópicas, que permiten tratar el comportamiento de las cargas de la materia conjuntamente mediante la introducción de nuevos campos (\mathbf{P} y \mathbf{M}) y parámetros adecuados (permitividad ε , permeabilidad μ y conductividad σ). Estas magnitudes adquieren una forma especialmente sencilla en el caso de medios lineales, homogéneos e isotrópicos, siendo así una gran cantidad de materiales.

\mathbf{P} y \mathbf{M} representan los campos eléctricos y magnéticos producidos por la materia, Así, se introducen otros campos, \mathbf{D} y \mathbf{H} , que representan los campos eléctricos y magnéticos creados únicamente por las cargas y corrientes libres (ρ_f y \mathbf{J}_f):

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} \quad (2.7)$$

Con esto, las nuevas ecuaciones quedan:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f \quad (2.8)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.10)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_f + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.11)$$

A continuación se simplifican estas ecuaciones haciendo algunas suposiciones.

2.1.3. Materia lineal, homogénea e isotrópica y radiación electromagnética

En este trabajo interesan situaciones con $\rho_f = 0$, es decir, no hay cargas libres en el vacío y los materiales considerados son neutros (no están cargados). Además, los materiales que se han usado para el estudio no presentan respuesta magnética ($\mathbf{M} = 0 \implies \mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}$).

Con todo esto las ecuaciones de Maxwell en la materia quedan:

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.12)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.13)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (2.14)$$

$$\nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \mathbf{J}_f(\mathbf{r}, t) + \mu_0 \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (2.15)$$

Se definen ahora otros 5 campos, esta vez complejos (se explicita la naturaleza compleja con una tilde $\tilde{\mathbf{E}}$) en paralelo a los 5 que aparecen en las ecuaciones anteriores, estos campos se definen de forma que cumplan:

$$\text{Re}\{\tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{r}, t)\} = \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) \quad (2.16)$$

Y así con todos.

Si ahora se reescriben las ecuaciones de Maxwell anteriores pero cambiando los campos por estos nuevos se obtiene:

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.17)$$

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.18)$$

$$\nabla \times \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \tilde{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (2.19)$$

$$\nabla \times \tilde{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \tilde{\mathbf{J}}_f(\mathbf{r}, t) + \mu_0 \frac{\partial \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (2.20)$$

Notar que si Γ es un operador lineal cualquiera, se cumple: $\Gamma \text{Re}\{\mathbf{E}\} = \text{Re}\{\Gamma \mathbf{E}\}$, los operadores divergencia, rotacional y derivada son lineales, así, si aplico $\text{Re}\{\}$ a ambos lados de las cuatro ecuaciones obtengo las originales. De esta forma, resolviendo las ecuaciones para $\tilde{\mathbf{E}}$, se resuelven también las originales.

La utilidad de hacer esto es que permite hacer mayores simplificaciones cuando interesa un campo electromagnético armónico, como es el caso en el estudio de la interacción radiación-materia, donde las estructuras se iluminan con luz monocromática (en la práctica es cuasi-monocromática). En este caso la luz tiene una dependencia temporal $e^{-i\omega t}$.

Necesariamente todos los demás campos tendrán esta misma dependencia temporal en el estado estacionario (pasado un estado transitorio desde que se incide con luz sobre la estructura hasta que se estabiliza el sistema) y entonces las soluciones a las ecuaciones se pueden poner como la solución básica:

$$\tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{r}, t) = \tilde{\mathbf{D}}_0(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \quad (2.21)$$

Como ahora se conoce la forma de la dependencia temporal, se evalúan las derivadas temporales de las ecuaciones, obteniendo:

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{D}}_0(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.22)$$

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{B}}_0(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.23)$$

$$\nabla \times \tilde{\mathbf{E}}_0(\mathbf{r}) = i\omega \tilde{\mathbf{B}}_0(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

$$\nabla \times \tilde{\mathbf{B}}_0(\mathbf{r}) = \mu_0 \tilde{\mathbf{J}}_{f,0}(\mathbf{r}) - i\omega \mu_0 \tilde{\mathbf{D}}_0(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

Ahora, suponiendo que hay una relación entre la corriente y el campo eléctrico dada por la ley de Ohm: $\tilde{\mathbf{J}}_f(\mathbf{r}) = \tilde{\sigma} \tilde{\mathbf{E}}$ y suponiendo que la materia se comporta de forma lineal:

$$\tilde{\mathbf{P}} = \tilde{\chi}_e \epsilon_0 \tilde{\mathbf{E}} \quad (2.26)$$

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_0(1 + \tilde{\chi}_e) \quad (2.27)$$

Y así la relación entre $\tilde{\mathbf{D}}$ y $\tilde{\mathbf{E}}$ (relación de constitución) queda:

$$\tilde{\mathbf{D}} = \tilde{\varepsilon}\tilde{\mathbf{E}} \quad (2.28)$$

Donde $\tilde{\chi}_e$ y $\tilde{\varepsilon}$ son escalares (complejos) que no dependen de la posición dentro de la materia ni de la dirección (material homogéneo e isótropo), pero tal vez sí dependan de la frecuencia ω .

Hay que notar aquí que la posibilidad de que $\tilde{\varepsilon}$ tenga parte imaginaria no nula permite que exista un desfase entre los campos $\tilde{\mathbf{D}}$ y $\tilde{\mathbf{E}}$, si no se hubiese introducido el tratamiento con complejos, esta relación forzaría a los campos a estar en fase y esta situación no permitiría describir correctamente el comportamiento de la materia ante radiación electromagnética. Es decir, el grado de libertad adicional que da la parte imaginaria permite a los campos respuesta tener un desfase respecto a los campos de entrada. Si las constantes son complejas necesariamente también los campos. Así, el tratamiento complejo en electrodinámica no solo facilita el cálculo, sino que es necesario si se quiere usar una relación de constitución lineal.

Reagrupando y redefiniendo la constante $\tilde{\varepsilon}$ y obviando el subíndice 0 se obtienen finalmente las ecuaciones:

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.29)$$

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{B}}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.30)$$

$$\nabla \times \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = i\omega\tilde{\mathbf{B}}(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

$$\nabla \times \tilde{\mathbf{B}}(\mathbf{r}) = -i\omega\tilde{\varepsilon}\mu_0\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

Las dos primeras ecuaciones se deducen de las dos últimas tomando la divergencia a ambos lados y teniendo en cuenta que $\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{F}) = 0$.

De esta forma, una vez resueltas las Ecuaciones 2.31 y 2.32 con las correspondientes condiciones de contorno, se añade a las soluciones la parte temporal $e^{-i\omega t}$ y se toma la parte real, es decir, $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}(\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r})e^{-i\omega t})$.

2.2. Materia: permitividad, $\tilde{\varepsilon}$

Como se ha visto, en nanofotónica un material queda totalmente caracterizado por la relación de dispersión de su permitividad $\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$. De forma que conociendo su valor en un determinado intervalo de frecuencia, se puede calcular cómo se comportará el material en su interacción con radiación. A continuación se dan algunos detalles adicionales sobre este parámetro.

2.2.1. Relaciones de dispersión

La obtención de la permitividad se suele hacer experimentalmente por elipsometría, pero también existen modelos teóricos que son capaces de estimar su valor en determi-

nados intervalos de frecuencia. Estos modelos tratan de describir el comportamiento de los electrones en el material en presencia de radiación. A continuación se mencionan dos de ellos:

- Modelo de Lorentz: este modelo considera que los electrones están ligados a los núcleos fijos mediante una fuerza similar a la de un muelle con amortiguación, de forma que el movimiento de los electrones tiene la forma de un oscilador amortiguado y forzado (por el campo electromagnético incidente). Este modelo es adecuado para describir materiales dieléctricos, donde los electrones están fijos a los núcleos.
- Modelo de Drude-Sommerfeld: este modelo describe conjuntamente el movimiento de los electrones como si formasen un gas, de forma que estos pueden moverse libremente por el material. En presencia de radiación la nube de electrones tiende a seguir al campo, de forma que se producen oscilaciones.

Estos modelos son aproximaciones, en un caso real pueden existir contribuciones tanto de electrones ligados como libres, además, en algunos casos puede ser necesario un tratamiento cuántico para explicar correctamente algunos comportamientos.

2.2.2. Relaciones de Kramers-Kronig

Aunque existe cierta variedad de relaciones de dispersión en función del material empleado, no cualquier función imaginable $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ representa un material real existente. Para que una expresión de este tipo permita describir un material realista, es necesario que exista cierta dependencia entre las partes real e imaginaria, conocidas como relaciones de Kramers-Kronig:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.33)$$

Y otra expresión similar para $\varepsilon''(\omega)$. \mathcal{P} se refiere al valor principal de Cauchy, para dar valor a posibles singularidades en la integral. Esta relación asegura la naturaleza causal de la respuesta electromagnética del material.

2.3. Solución a las ecuaciones de Maxwell

Las ecuaciones de Maxwell en su forma compleja (Ecuaciones 2.31 y 2.32) forman un sistema de 6 ecuaciones escalares (2 vectoriales) en derivadas parciales acopladas, con 3 variables espaciales y 6 incógnitas (3 componentes de cada campo, E y B). Además, para que exista solución única se necesitan condiciones de contorno. La posible complejidad de las geometrías de los materiales considerados hacen que estas ecuaciones no se puedan resolver analíticamente salvo en casos muy concretos de alta simetría.

En este trabajo específicamente interesa el problema de obtener la forma del campo electromagnético en todo el espacio cuando sobre una nanoestructura incide radiación electromagnética que es dispersada y/o absorbida por la estructura.

Para longitudes de onda muy cortas en comparación con las dimensiones de las estructuras sobre las que se incide, el comportamiento de la luz se aproxima al predicho por la óptica geométrica (los rayos se propagan en línea recta) y su interacción con la

materia se explica a través de las leyes de la reflexión y refracción junto con las ecuaciones de Fresnel, que relacionan las amplitudes de los rayos transmitidos y reflejados en función de su polarización.

Para longitudes de onda muy grandes, la estructura es invisible para la luz, no se produce interacción.

En el caso de longitudes de onda intermedia la respuesta electromagnética es más difícil de predecir y es necesario resolver explícitamente las ecuaciones de Maxwell. La resolución analítica solo es posible en casos de alta geometría, por ejemplo para una esfera como se verá en la sección siguiente. En otros casos son necesarios métodos numéricos, que se introducen también más adelante.

2.4. Polarización de la luz

La forma típica que tiene una onda electromagnética que se propaga por el vacío, que es la que se suele usar para incidir sobre las nanoestructuras en el contexto de nanofotónica, se puede aproximar como *onda plana*, que puede presentarse en diferentes estados de polarización. A continuación se obtiene la forma general de esta radiación como solución a las ecuaciones de Maxwell y se analizan los posibles estados de polarización.

Se llama onda plana a aquella que tiene superficies de campo constante (eléctrico y magnético) formando planos. Tomando por ejemplo el plano XY, los campos tendrán la forma:

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = \tilde{\mathbf{E}}(z) \quad (2.34)$$

$$\tilde{\mathbf{B}}(\mathbf{r}) = \tilde{\mathbf{B}}(z) \quad (2.35)$$

La importancia de estudiar este caso se da porque la luz emitida por cualquier fuente (normalmente como onda esférica) tiene forma aproximada de onda plana a una distancia suficientemente lejana de la fuente. Precisamente los casos estudiados en la sección 6 (Resultados y discusión) son el resultado de la incidencia de una onda plana sobre una nanoestructura.

Las ecuaciones de Maxwell en forma compleja (Ecuaciones 2.31 y 2.32) en este caso toman la forma:

$$-\frac{\partial \tilde{E}_y}{\partial z} = i\omega \tilde{B}_x \quad (2.36)$$

$$\frac{\partial \tilde{E}_x}{\partial z} = i\omega \tilde{B}_y \quad (2.37)$$

$$0 = \tilde{B}_z \quad (2.38)$$

$$\frac{\partial \tilde{B}_y}{\partial z} = i\omega\varepsilon_0\mu_0\tilde{E}_x \quad (2.39)$$

$$\frac{\partial \tilde{B}_x}{\partial z} = -i\omega\varepsilon_0\mu_0\tilde{E}_y \quad (2.40)$$

$$0 = \tilde{E}_z \quad (2.41)$$

Combinando 2.36 con 2.40 y 2.37 con 2.39 se llega a:

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}_x}{\partial z^2} = -\frac{\omega^2}{c^2}\tilde{E}_x \quad (2.42)$$

y la misma ecuación para la componente E_y y para B_x y B_y .

Las soluciones de la Ecuación 2.42 son del tipo: $\tilde{E}_x = \tilde{E}_{x,0}e^{ikz}$ (se omitirá el subíndice 0 en la notación) con $k = \frac{\omega}{c}$ (también hay otra solución con un signo $-$ en la exponencial que corresponde a una onda propagándose en la dirección opuesta) así:

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = e^{ikz} \begin{pmatrix} \tilde{E}_x \\ \tilde{E}_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

$$\tilde{\mathbf{B}}(\mathbf{r}) = e^{ikz} \begin{pmatrix} \tilde{B}_x \\ \tilde{B}_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

Volviendo a usar las ecuaciones 2.36 y 2.37 se pueden expresar las amplitudes del campo magnético en función de la amplitud del campo eléctrico:

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = e^{ikz} \begin{pmatrix} \tilde{E}_x \\ \tilde{E}_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

$$\tilde{\mathbf{B}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c}e^{ikz} \begin{pmatrix} -\tilde{E}_y \\ \tilde{E}_x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

Para la solución e^{-ikz} se tiene lo mismo pero con un signo $+$ en B_x y un signo $-$ en B_y . Se recuerda que $\tilde{E}_x = E_x e^{i\varphi_x}$ con E_x y φ_x reales. Sin pérdida de generalidad se puede eliminar la exponencial de uno de los términos, por ejemplo de E_x , quedando solo la exponencial en el término E_y con fase φ . Además, definiendo $E_0 \equiv E_x$ y $a \equiv E_y/E_x$ se reducen las expresiones a:

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = E_0 e^{ikz} \begin{pmatrix} 1 \\ ae^{i\varphi} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

$$\tilde{\mathbf{B}}(\mathbf{r}) = \frac{E_0}{c} e^{ikz} \begin{pmatrix} -ae^{i\varphi} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

Esta es la forma general que tiene una onda plana electromagnética. Con $E_0 \geq 0$, $a \geq 0$ y $\varphi \in [0, 2\pi)$. Se puede comprobar que la relación $|\tilde{\mathbf{E}}| = c|\tilde{\mathbf{B}}|$ se cumple siempre. Además $|\tilde{\mathbf{E}}|^2 = E_0^2(1 + a^2)$ y para luz circular $|\tilde{\mathbf{E}}|^2 = 2E_0^2$.

Cuando los parámetros E_0 , a y φ están bien definidos se dice que la luz está polarizada. En caso contrario se tiene luz no polarizada, que puede entenderse como una superposición aleatoria en el espacio y en el tiempo de varias ondas con distintas polarizaciones. En función de los valores de los parámetros a y φ se pueden tener los siguientes casos:

Luz linealmente polarizada: Si $a = 0$, el campo eléctrico solo tiene componente en el eje X y el campo magnético en Y. Esta es la solución más básica.

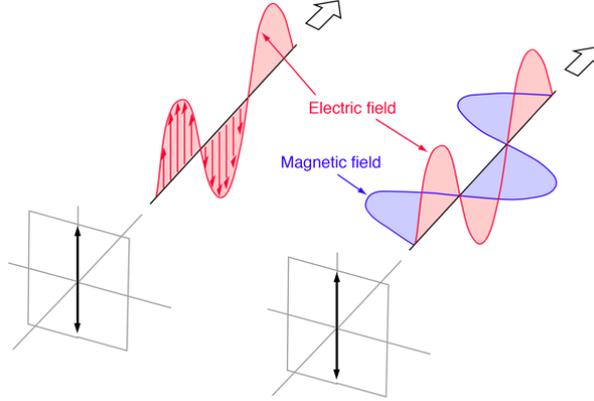


Figura 1: Representación de luz linealmente polarizada en un instante de tiempo [8]. La evolución temporal se puede visualizar como el avance de los vectores que forman los campos eléctricos y magnéticos.

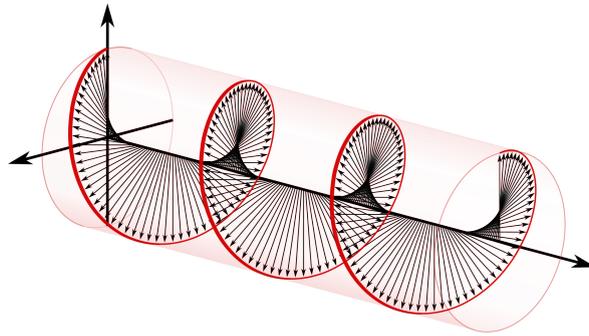


Figura 2: Representación de luz circularmente polarizada en un instante de tiempo [9]. Los vectores representan el campo eléctrico. La evolución temporal se puede visualizar como la rotación de los vectores en torno al eje.

Luz circularmente polarizada (LCP): Si $a = 1$ y $\varphi = \frac{\pi}{2}$ se comprueba que el campo eléctrico describe una circunferencia en su evolución con el tiempo (Figura 2) (se

recuerda que el campo eléctrico real es $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}(\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r})e^{-i\omega t})$. Si $\varphi = -\frac{\pi}{2}$ el resultado es igualmente luz circular pero rotando en sentido opuesto.

Luz elípticamente polarizada: Para otros valores de a y φ se tienen casos más generales de luz elípticamente polarizada, y es que los casos anteriores son casos particulares de luz elíptica.

Este tipo de luz es la que se puede conseguir fácilmente a la salida de una fuente, por ejemplo, un láser, una bombilla o el sol, seguido de polarizadores y/o retardadores.

2.5. Respuesta electromagnética de una nanoestructura: Efecto nanoantena

Cuando un haz de luz (por ejemplo, la luz de un láser) incide sobre una nanoestructura, esta es excitada, apareciendo en su interior densidades de carga y corrientes que generan radiación electromagnética, además el material también puede absorber parte de la radiación incidente. Es decir, en este contexto de interacción radiación-materia se distinguen dos posibilidades: el material puede absorber la radiación y/o dispersarla.

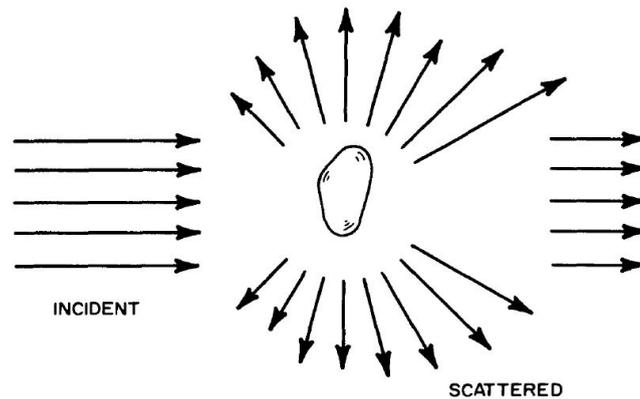


Figura 3: Ilustración del problema de interés en nanofotónica. Una onda de luz incide sobre una determinada estructura, esta produce un scattering y además absorbe parte de la radiación incidente. Imagen obtenida del Bohren y Huffman [10].

En el fenómeno de absorción el material adquiere energía de la radiación y esta se transforma en calor por efecto Joule, aumentando la temperatura del material.

En la dispersión, también llamada scattering, el material absorbe y re-emite la radiación de nuevo como ondas electromagnéticas, normalmente con distinta dirección e intensidad. Algunos fenómenos conocidos como la reflexión y difracción son casos particulares de scattering.

En nanofotónica se distinguen dos tipos de magnitudes para estudiar la interacción de la luz con nanopartículas:

- Campo lejano: Cantidades medidas a una distancia suficientemente lejana de las partículas, es decir, a distancias mayores que la longitud de onda y que las dimensiones de las partículas.
- Campo cercano: Cantidades definidas en el entorno de las partículas.

Cuando la luz interacciona con una nanoestructura, si la luz es de la frecuencia adecuada y el material, forma y tamaño de la nanoestructura lo son también, se pueden generar resonancias de los electrones que componen el material. Estas resonancias pueden generar inicialmente aumento del campo cercano y posteriormente aumento de su radiación (scattering) de campo lejano. Si tenemos un “objeto” cerca de esta nanoestructura, verá esos aumentos de campo y luego serán reradiados al campo lejano (donde está nuestro detector) de forma amplificada, esto se conoce como efecto nanoantena (Figura 4).

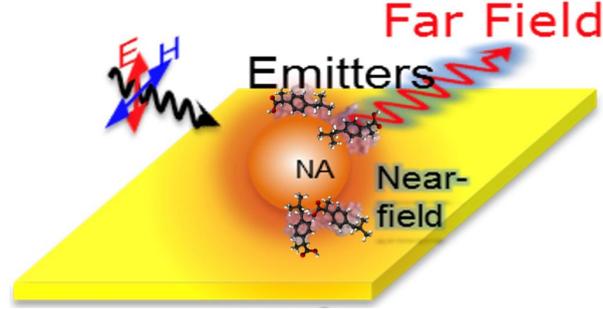


Figura 4: Ilustración del efecto nanoantena que permite detectar la señal de una muestra, en este caso moléculas quirales, de forma amplificada.

2.5.1. Campo lejano

Para caracterizar la respuesta de una nanoestructura en función de su absorción y scattering se definen las secciones eficaces de scattering y absorción:

$$\sigma_{scat} = \frac{\int_A \mathbf{S}_{scat} d\mathbf{A}}{I_i} \quad (2.49)$$

$$\sigma_{abs} = \frac{-\int_A \mathbf{S}_{total} d\mathbf{A}}{I_i} \quad (2.50)$$

Donde se integra sobre una superficie cualquiera que rodea a la estructura de interés, \mathbf{S}_{scat} es el vector de Poynting únicamente del campo scattereado y \mathbf{S}_{total} del campo total (el campo electromagnético total es la suma del incidente de la fuente más el scattereado por la estructura). I_i es la irradiancia de la luz incidente. Además se define la sección eficaz de extinción como $\sigma_{ext} = \sigma_{scat} + \sigma_{abs}$.

Muchas veces estas magnitudes, que tienen unidades de área, se normalizan usando el área transversal de la nanopartícula. Por ejemplo, en el caso de una esfera, la *eficiencia* de extinción es $Q = \sigma_{ext}/\pi R^2$. De esta forma, esta cantidad representa cómo de intensa es la interacción de la luz con la estructura, si $Q = 0$ la partícula es invisible a la luz (no dispersa ni absorbe), si $Q = 1$ la partícula dispersa o absorbe lo mismo que lo predicho por la óptica geométrica (aunque no necesariamente de la misma manera, esta cantidad no da información sobre la distribución espacial de la energía).

En la Figura 5 se representa como ejemplo un espectro de extinción. En este caso se observa que en torno a $\lambda = 557$ nm hay un máximo en el espectro, esto es debido a que se produce una resonancia entre la radiación electromagnética incidente y las oscilaciones de los electrones libres de la partícula (conocida como resonancia plasmónica), haciendo que la interacción sea muy intensa y la partícula produzca mucho scattering de luz.

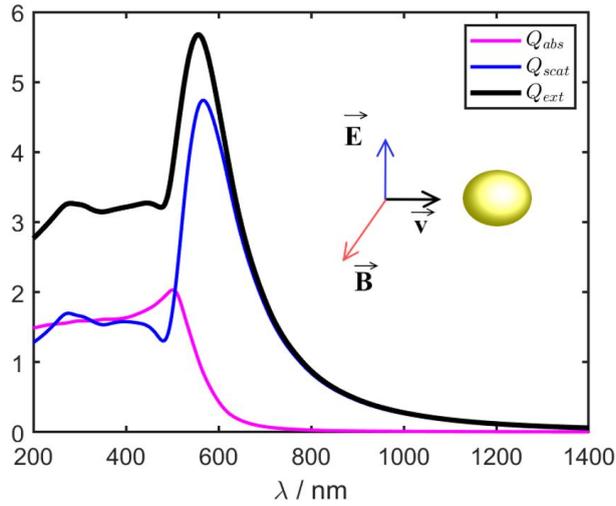


Figura 5: Espectro de eficiencia de absorción, scattering y extinción de una esfera de oro de 80 nm de radio.

2.5.2. Campo cercano

Estudiar el campo cercano consiste en analizar la apariencia del campo electromagnético en el entorno y/o en el interior de las nanopartículas. Esto puede hacerse por ejemplo, mediante una representación de magnitudes del campo en un determinado plano. Por ejemplo, en la Figura 6 se muestra un mapa de campo cercano de una esfera sobre la que incide un haz de luz.

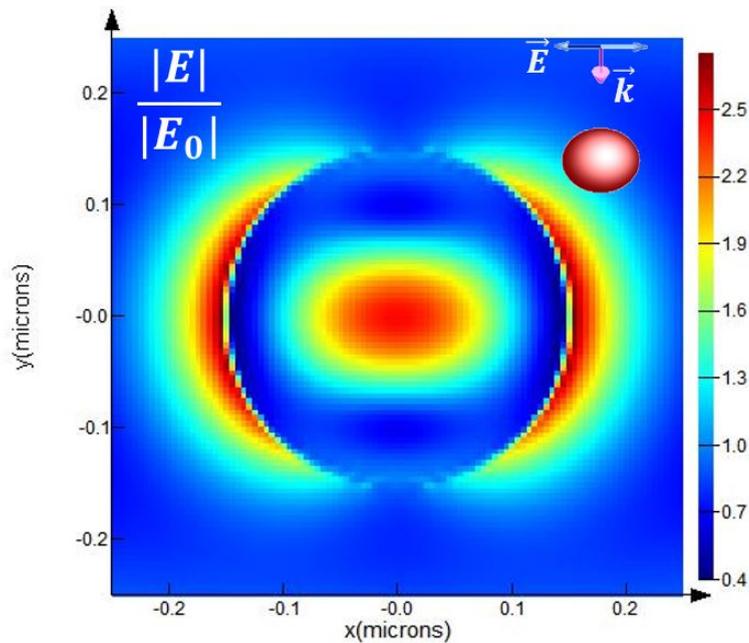


Figura 6: Mapa de campo cercano de una esfera de silicio de radio 150 nm iluminada por una onda plana de longitud de onda $\lambda = 864$ nm. Se representa una sección del plano XY, la luz se propaga en la dirección del eje Z y está polarizada con el campo eléctrico oscilando en el eje X. La magnitud representada es el módulo del campo eléctrico $|\vec{E}|$ normalizado al de la onda incidente.

3. Teoría de Mie

Como se ha visto, para conocer el campo electromagnético cuando un haz de luz incide sobre una estructura, es necesario resolver las ecuaciones de Maxwell para conocer el resultado de esta interacción. Pero ocurre que solo en casos de geometrías con alta simetría (elipsoides de revolución y cilindros infinitos) se puede obtener una solución analítica.

A continuación se introduce una de las pocas soluciones analíticas que existen, la solución de Mie, que da la respuesta de una esfera iluminada por una onda plana.

Esta fue encontrada por Gustav Mie en 1908 y entre otras cosas, puede usarse para describir la interacción de la luz solar con las partículas suspendidas en la atmósfera, explicando así el color del cielo (en la aproximación de scattering Rayleigh), el color de las nubes y el cambio de color durante el atardecer/amanecer. El scattering Rayleigh es el límite de la solución de Mie para partículas pequeñas, Mie tiene validez para cualquier tamaño de partícula esférica.

3.1. Expresiones

A continuación se presentan las soluciones que encontró Mie para el campo scattereado (dispersado) por la esfera. La obtención de estas soluciones y su desarrollo puede encontrarse detallado en el libro de Bohren y Huffman [10].

$$\mathbf{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i a_n \mathbf{N}_{e1n}^{(3)} - b_n \mathbf{M}_{o1n}^{(3)} \right) \quad (3.1)$$

$$\mathbf{H}_s = \frac{k}{\omega \mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i b_n \mathbf{N}_{o1n}^{(3)} + a_n \mathbf{M}_{e1n}^{(3)} \right) \quad (3.2)$$

Con

$$E_n = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)} \quad (3.3)$$

Las funciones \mathbf{N} y \mathbf{M} son armónicos vectoriales, también llamados modos normales, construidos a partir de funciones de Legendre y de Bessel.

Los coeficientes de Mie, a_n y b_n tienen la forma general:

$$a_n = \frac{\mu m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu_1 j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'} \quad (3.4)$$

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'} \quad (3.5)$$

Donde j_n y $h_n^{(1)}$ son funciones de Bessel, el símbolo $'$ se refiere a derivada con respecto al argumento de la función, μ y μ_1 son las permeabilidades magnéticas relativas del

medio y de la esfera (para los materiales estudiados aquí $\mu = 1$), m es el índice de refracción de la esfera relativo al del medio, $m = \frac{k_1}{k} = \frac{N_1}{N}$ y x es el parámetro de tamaño $x = ka = \frac{2\pi Na}{\lambda}$.

Puede verse que la solución encontrada por Mie viene en forma de serie infinita de unos armónicos vectoriales \mathbf{N} y \mathbf{M} con unos coeficientes de peso a_n y b_n . En la Figura 7 se representan los primeros de estos armónicos.

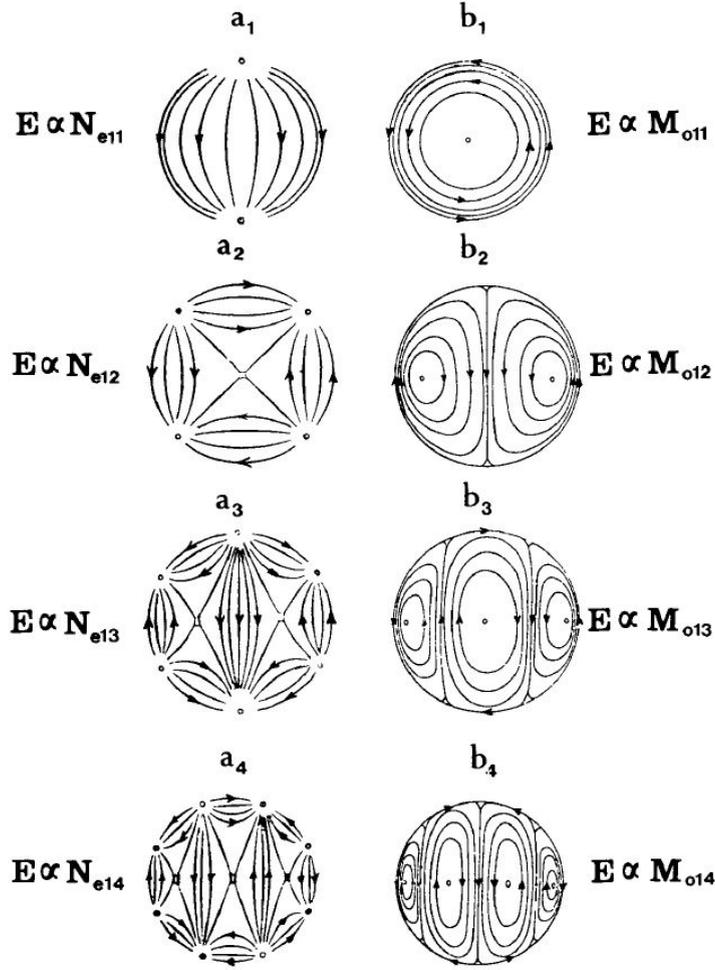


Figura 7: Patrones del campo eléctricos en los modos normales. Figura extraída de la referencia [10].

A modo de ejemplo se representa en la Figura 8 la eficiencia de extinción de una esfera de silicio de radio 436 nm para un espectro desde $\lambda = 1000$ nm hasta 3500 nm y se indica sobre cada máximo el coeficiente de Mie más grande a esa longitud de onda, siendo el modo normal asociado a este término el predominante en la respuesta electromagnética.

3.2. Partículas pequeñas (en comparación con la longitud de onda)

Se observa en la Figura 8 que para longitudes de onda grandes la extinción tiende a 0 debido a que los coeficientes de Mie son todos cercanos a 0, es decir, no hay interacción entre la partícula y la radiación electromagnética incidente, esto se debe fundamentalmente a que los electrones se mueven muy poco en comparación con lo que ocurre a longitudes de onda más cortas donde se producen resonancias. A medida que se

disminuye la longitud de onda empiezan a aparecer modos, empezando por los de orden bajo y es que en el caso de que la esfera sea pequeña en comparación con la longitud de onda, es decir $x < 1$, los coeficientes de Mie de ordenes bajos tienen más peso en la suma. Esto puede verse en los desarrollos en serie de los primeros coeficientes, que tienen la forma:

$$a_1 = -\frac{ix^3}{3} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} - \frac{ix^5}{5} \frac{(m^2 - 2)(m^2 - 1)}{(m^2 + 2)^2} + \frac{4x^6}{9} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 + O(x^7) \quad (3.6)$$

$$b_1 = -\frac{ix^5}{45} (m^2 - 1) + O(x^7) \quad (3.7)$$

$$a_2 = -\frac{ix^5}{15} \frac{m^2 - 1}{2m^2 + 3} + O(x^7) \quad (3.8)$$

$$b_2 = O(x^7) \quad (3.9)$$

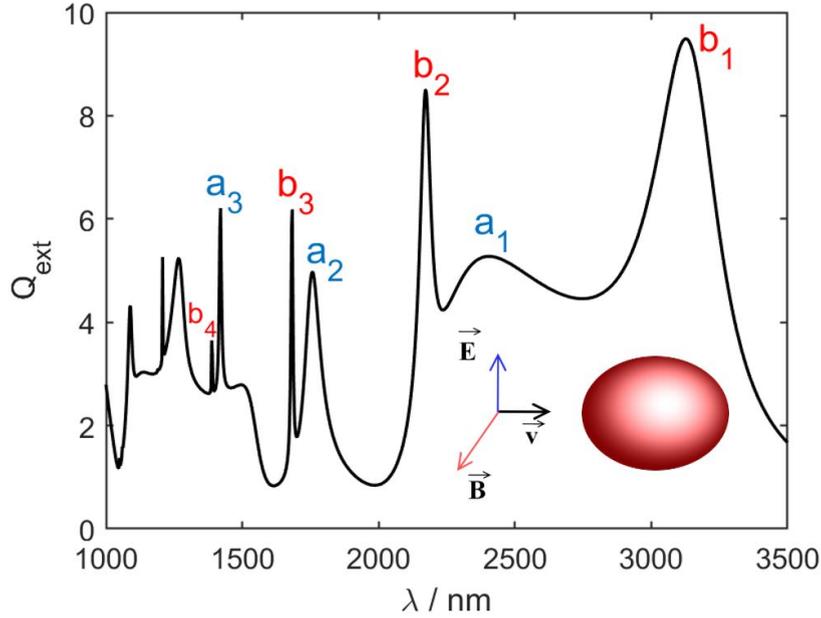


Figura 8: Eficiencia de extinción de una esfera de silicio de 436 nm de radio calculada con la teoría de Mie. Se indica en los primeros máximos los modos que predominan. Para longitudes de onda mayores la eficiencia tiende a 0 según la tendencia que se observa en la gráfica.

Siendo los términos de orden mayor despreciables frente a estos. El hecho de que solo sean necesarios unos pocos términos cuando la longitud de onda de la luz es grande hace que en primera aproximación la respuesta electromagnética se pueda aproximar por la radiación de un dipolo eléctrico y magnético, cuyas expresiones analíticas son conocidas, incluso cuando el problema involucra geometrías más complicadas.

Por ejemplo, en la referencia [11] estudian el caso de dos esferas de silicio formando un dímero que actúa como nanoantena. En este caso la teoría de Mie no se puede aplicar directamente a todo el sistema porque existe interacción entre ambas, pero se puede obtener una aproximación modelizando el comportamiento de cada esfera como

si cada una tuviese solo un dipolo eléctrico y otro magnético (coeficientes a_1 y b_1) de forma que se puede calcular analíticamente la interacción entre estos dipolos con los de la otra esfera (interacciones dipolo eléctrico-eléctrico, dipolo eléctrico-magnético y dipolo magnético-magnético). Con esta aproximación los autores deducen una expresión analítica para la sección eficaz de extinción que es muy cercana al resultado real como se observa en la Figura 9.

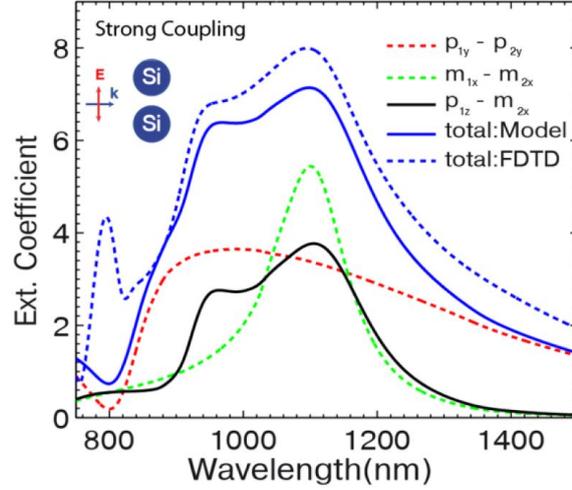


Figura 9: Se representa el espectro de eficiencia de extinción para dos esferas de silicio próximas calculado con un modelo analítico aproximado que considera las esferas como partículas puntuales con coeficientes a_1 y b_1 que interactúan entre sí. Se representan también por separado las 3 contribuciones al modelo. Se compara con el cálculo más preciso obtenido mediante métodos numéricos (en este caso FDTD) explicados a continuación. Figura extraída de la referencia [11].

4. Herramienta de resolución numérica: FDTD

En la sección anterior se ha visto uno de los pocos casos de problema de scattering electromagnético resoluble analíticamente. En casos más generales no existen soluciones exactas a las ecuaciones de Maxwell y en estos casos es necesario acudir a métodos de análisis numérico, que ofrecen soluciones aproximadas.

Existen varios métodos de resolución de ecuaciones diferenciales que se usan en electromagnetismo, los más frecuentes son: *Finite Element Method* (FEM) y *Finite-difference time-domain method* (FDTD)

Estos métodos se basan en la discretización del espacio y plantean las ecuaciones diferenciales de Maxwell como ecuaciones en diferencias finitas. Mediante iteración, los campos eléctricos y magnéticos se van actualizando hasta satisfacer las ecuaciones de Maxwell dentro de un error, según el criterio de convergencia.

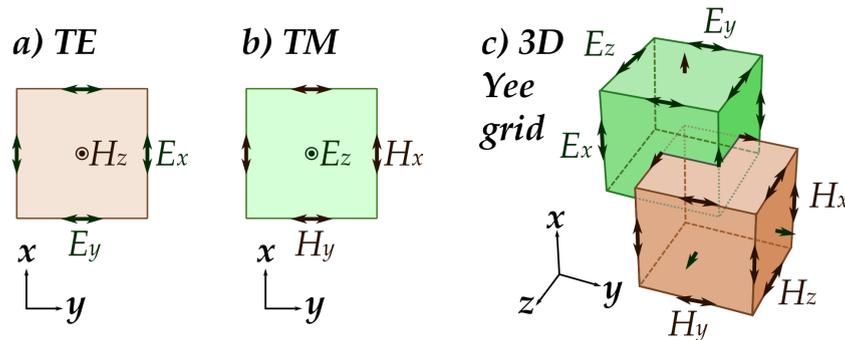


Figura 10: Ilustración de cómo el método FDTD discretiza el espacio para calcular los campos eléctricos y magnéticos [12].

La validez de las soluciones obtenidas dependen fundamentalmente del mallado, un mallado más fino dará resultados más fiables pero requerirá más tiempo de computación y memoria.

Además, es necesario tener en cuenta otras condiciones de simulación: tiempo simulado, dimensiones del espacio simulado, condiciones de contorno, características de la fuente, detectores, relaciones de dispersión de los materiales empleados... donde a veces una mala elección de algunos de estos parámetros puede dar lugar a que la simulación no converja.

En este trabajo se ha usado el método FDTD implementado por el software *Lumerical* para obtener los resultados que se presentan más adelante. Los tiempos de ejecución típicos son de varias horas, llegando en algunos casos a 10-15 horas para algunas estructuras empleadas en este trabajo. Para trabajar con el software se escribieron varios scripts que permiten automatizar y agilizar la obtención de resultados, luego estos se han analizado escribiendo rutinas propias en el software *Matlab*.

5. Quiralidad

Hasta ahora se han introducido las bases de la nanofotónica, su interés, sus bases físicas y algunas técnicas que permiten resolver problemas relacionados con este campo. En esta sección nos centramos en desarrollar el concepto de “quiralidad”, que es un término relacionado con las simetrías de un objeto, como se explica a continuación.

Más adelante se explican las implicaciones biológicas que tiene esta propiedad y su relación con la radiación electromagnética y en especial con la luz circularmente polarizada.

Por último, introduciremos el formalismo propuesto por Tang y Cohen en 2010, que utilizaremos a lo largo de todo nuestro estudio, realizando además un análisis crítico del mismo.

5.1. Introducción

Un objeto es quiral cuando no puede ser superpuesto con su imagen espejo, en caso contrario se dice que es aquiral. Es decir, la quiralidad es una propiedad que depende únicamente de la geometría del objeto. Las Figuras 11a-11c son ejemplos de objetos quirales.

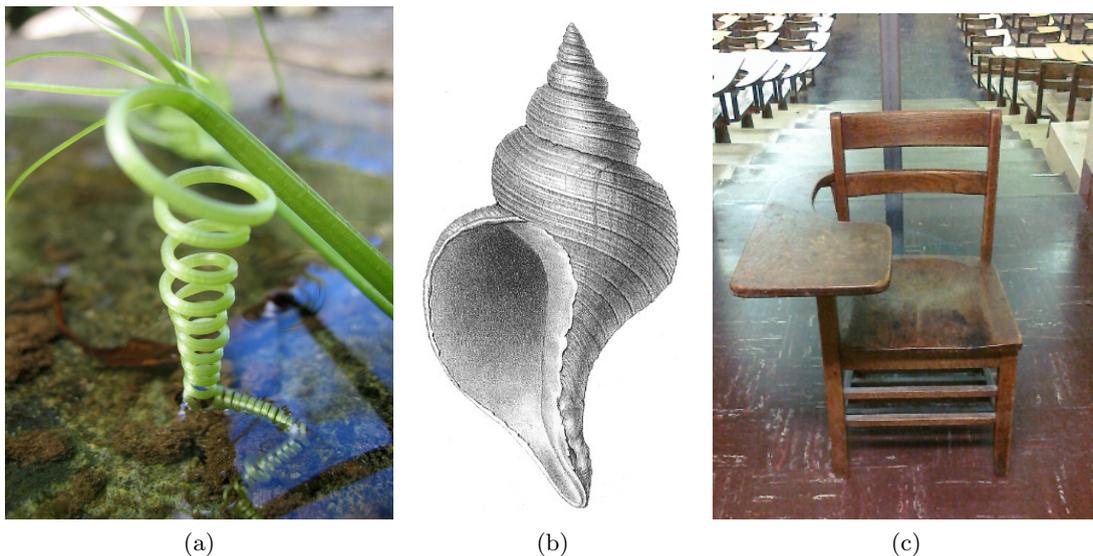


Figura 11: Algunos ejemplos de objetos quirales.

Esta propiedad puede estar presente en objetos macroscópicos como los de la Figura 11 pero también puede ocurrir a nivel molecular, dependiendo de la disposición espacial de los átomos que forman la molécula. En la Figura 12 se muestran ejemplos de moléculas que son quirales. Muchas veces la quiralidad de una molécula es debida a la presencia de un “carbono asimétrico”, es decir, un carbono que está enlazado a 4 átomos diferentes.

Se llama *enantiómeros* a una pareja de moléculas quirales que son imagen especular la una de la otra. A una molécula quiral se le añade una letra: **R** (diestro) o **S** (zurdo) para distinguir qué enantiómero es de los dos posibles.

En principio podría parecer que la naturaleza zurda o diestra de una molécula no tiene ninguna implicación práctica, ya que los enantiómeros están compuestos por los

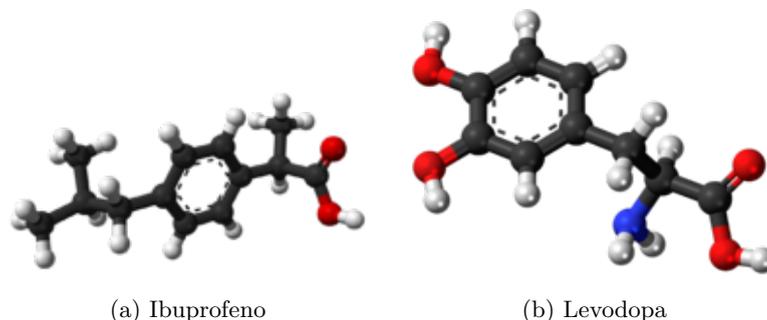


Figura 12: Ejemplos de moléculas quirales.

mismos elementos y lo único que cambia es la “orientación” espacial. Sin embargo, aunque muchas de sus propiedades físicas y químicas son iguales: temperaturas de fusión, ebullición, masa molecular, conductividad... Los enantiómeros sí presentan distinto comportamiento en algunos casos, en concreto cuando interactúan con otro elemento quiral (en todo momento se está hablando de moléculas en disolución y sin orientaciones privilegiadas, no de moléculas aisladas o congeladas).

En la práctica esto ocurre cuando estas moléculas interactúan con otras moléculas/compuestos biológicos quirales, como biorreceptores quirales y también ocurre con la luz circularmente polarizada, que aunque no es un objeto tangible, presenta naturaleza quiral.

La luz circularmente polarizada (LCP) girando en un sentido (por ejemplo, dextrógira) tiene como imagen especular luz LCP pero rotando en sentido opuesto (levógira), no siendo superponibles los dos casos, siendo entonces quiral.

5.2. Interacción de enantiómeros con biorreceptores quirales

En este trabajo no se pretende entrar en el fundamento de la interacción de enantiómeros con biorreceptores quirales, pero para contextualizar el problema es necesario mencionar un fenómeno llamativo que ocurre en la naturaleza: distintos tipos de enantiómeros (**R** o **S**) pueden producir una respuesta diferente en un organismo. Por ejemplo, debido a que los sensores del olfato de nuestro cuerpo son quirales, son capaces de “distinguir” entre enantiómeros, como es el caso de la molécula Limoneno, que es quiral y su enantiómero diestro **R** huele a naranja mientras el **S** huele a limón [13].

En farmacología también tienen implicaciones, en la Tabla 1 se resumen algunos de los efectos que tienen ciertos fármacos en función del tipo **R** o **S**. En la Figura 13 se representa la cantidad de fármacos quirales aprobados y cuántos se presentan como enantiómero puro o como mezcla racémica (es decir, misma cantidad de enantiómeros **R** y **S** en el compuesto).

	Enantiómero R	Enantiómero S
Barbitúricos	Anticonvulsivo	Depresor
Propanolol	Sin efecto	Disminución del ritmo cardíaco
Talidomida	Sedante	Sedante y teratogénico
Morfina	Mínimo efecto	Fuerte analgésico

Tabla 1: Descripción de algunos de los efectos de varios fármacos quirales en función del tipo de enantiómero.

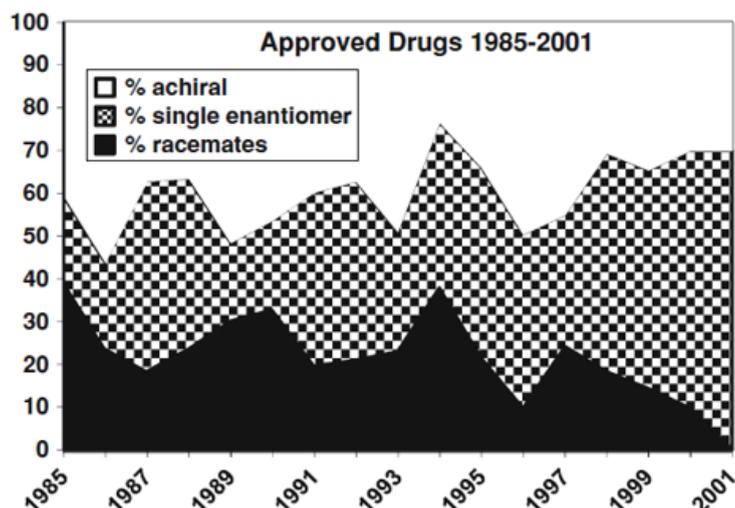


Figura 13: Proporción de fármacos quirales aprobados, también se especifica la cantidad que se usa como mezcla racémica [14].

La gran cantidad de fármacos que tienen naturaleza quiral y la gran diferencia que puede existir entre los efectos de un enantiómero **R** y **S**, siendo en algunos casos uno beneficioso y el otro dañino para el organismo, hace que a veces sea importante contar con métodos de distinción entre ambos que sean eficaces y rápidos. A continuación se introduce la posibilidad que ofrece la óptica para hacer esta distinción.

5.3. Interacción de enantiómeros con luz circular

Si se tiene una disolución de moléculas **quirales**, debido a todas las simetrías que existen, su respuesta (por ejemplo, su absorción) al interactuar con luz circular no depende del sentido de giro de la luz (dextro o levo). Concretamente se debe a que la luz circular dextro y levo se distinguen por una simetría de espejo y precisamente la disolución tiene esta simetría.

Sin embargo en una disolución de moléculas **quirales** pura (es decir, con un solo tipo de enantiómero) no existe simetría de espejo, de hecho la situación espejo corresponde a la disolución del otro tipo de enantiómero (por ejemplo, de **R** a **S**). Debido a esto la luz circular es de interés porque existe cierta correspondencia entre el cambio de enantiómeros (**R** a **S**) y el cambio de giro de la luz circular (dextro a levo).

Así, en base a argumentos geométricos, se deduce que los resultados de interacción enantiómero-LCP cumplen que la interacción **R-dextro** es igual que **S-levo** y diferente a **R-levo** y **S-dextro**.

En concreto, en función del sentido de giro de la luz y del tipo de enantiómero, estas diferencias se manifiestan en dos sentidos:

Diferencia de absorciones: Las moléculas absorben más o menos. Esto da lugar a la espectroscopía de dicroísmo circular: se ilumina una muestra con luz LCP dextro y levo y se mide la diferencia.

Diferencia índice de refracción: La disolución tiene distinto índice de refracción efectivo para luz LCP dextro y levo, es decir, presenta birrefringencia circular. Una consecuencia de esto es que una disolución quiral iluminada con luz linealmente polarizada, que puede entenderse como la superposición de dos ondas LCP dextro + levo, produce un desfase entre las componentes dextro y levo que resultan en luz también linealmente polarizada pero con una rotación del plano de polarización respecto al incidente. Este fenómeno es conocido como actividad óptica.

En este trabajo interesa el primer caso, la espectroscopía de dicroísmo circular, que es una técnica usada para el estudio de la composición de muestras quirales [15]. Esta técnica tiene el problema de que las diferencias de absorciones son normalmente muy pequeñas y en la práctica hacen falta grandes cantidades de analitos y largos tiempos de medición.

A continuación se introduce un planteamiento propuesto en la bibliografía para estudiar el dicroísmo circular.

5.4. Caracterización de la interacción luz-molécula quiral: *Quiralidad óptica (C) y parámetro de dissimetría (g)*

En el año 2010, los autores Tang y Cohen propusieron un formalismo para estudiar la diferencia de absorciones de moléculas quirales en presencia de radiación electromagnética [16]. A continuación se desarrolla este planteamiento.

En la aproximación de una molécula como dipolo puntual no existe dicroísmo circular, es decir, la molécula responde igual independientemente de la polarización (dextro o levo) de la luz incidente. Si se añade una contribución adicional a los momentos dipolares eléctrico y magnético $\tilde{\mathbf{p}}$ y $\tilde{\mathbf{m}}$ inducidos en la molécula en presencia de radiación:

$$\tilde{\mathbf{p}} = \tilde{\alpha}\tilde{\mathbf{E}} - i\tilde{G}\tilde{\mathbf{B}} \quad (5.1)$$

$$\tilde{\mathbf{m}} = \tilde{\chi}\tilde{\mathbf{B}} + i\tilde{G}\tilde{\mathbf{E}} \quad (5.2)$$

Donde $\tilde{\alpha}$ y $\tilde{\chi}$ son las polarizabilidades eléctrica y magnética características de la molécula, estos términos son los únicos presentes en la aproximación de dipolo puntual. \tilde{G} es el nuevo parámetro llamado “polarizabilidad quiral”, que es distinto de cero si la molécula es quiral. Esta aproximación es más válida cuanto más pequeñas sean las moléculas en comparación con la longitud de onda de la luz incidente.

Los autores dedujeron que el ritmo de absorción de una molécula orientada al azar (sin orientaciones privilegiadas) en esta aproximación viene dado por:

$$A^{\pm} = \frac{\omega}{2}\alpha''|\tilde{\mathbf{E}}|^2 \mp \frac{2}{\epsilon_0}G''C \quad (5.3)$$

Donde α'' y G'' son las partes imaginarias de las polarizabilidades, ω la frecuencia angular de la luz.

Los autores desprecian el término $\chi''|\tilde{\mathbf{B}}|^2$ por ser muy pequeño frente a $\alpha''|\tilde{\mathbf{E}}|^2$ pero esta aproximación puede no ser adecuada porque, como se verá más adelante, interesarán

precisamente los casos donde el campo magnético es alto respecto al eléctrico, los autores Joseph S. Choi y Minhaeng Cho hacen un desarrollo análogo al de Tang y Cohen pero teniendo en cuenta este término, que hace que las expresiones sean más complicadas [17]. Sin embargo para las situaciones estudiadas en este trabajo es suficiente con las expresiones originales, y es con las que se ha trabajado.

Los símbolos \pm se deben a que cualquier radiación electromagnética tiene una versión “espejo” que puede ser diferente, por ejemplo, en el cambio de luz LCP dextro a levo se cambia el signo en el sumando de G'' y en función de esto la absorción puede ser A^+ o A^- . En realidad, de forma natural el cambio polarización dextro/levo ya cambia el signo de C como se verá luego, pero los autores ponen de forma explícita el signo y consideran C en valor absoluto.

C es una cantidad denominada “quiralidad óptica” que depende únicamente del campo electromagnético en el punto donde es calculada:

$$C \equiv \frac{1}{2} \left[\varepsilon_0 \mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}) + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} \cdot (\nabla \times \mathbf{B}) \right] \quad (5.4)$$

Donde $\mathbf{E} = \text{Re}\{\tilde{\mathbf{E}}\}$. Usando los campos complejos se puede expresar como:

$$C = -\frac{\omega\varepsilon_0}{2} \text{Im}(\tilde{\mathbf{E}}^* \cdot \tilde{\mathbf{B}}) \quad (5.5)$$

Como curiosidad, esta cantidad aparece por primera vez en un artículo de 1964 cuando su autor, Lipkin, estudiaba simetrías y conservaciones en las ecuaciones de Maxwell, desde un punto de vista puramente matemático [18].

En la expresión de la absorción (Ecuación 5.3) el término que va con C debe entenderse como una corrección del desarrollo multipolar, es mucho menor que el término con $|\tilde{\mathbf{E}}|^2$.

Es decir, una molécula quiral absorbe distinta cantidad de luz en función del sentido de giro de la luz.

Para caracterizar esta diferencia de absorciones se define el *parámetro de dissimetría*, g :

$$g \equiv 2 \frac{A^+ - A^-}{A^+ + A^-} \quad (5.6)$$

que junto con 5.3 se expresa como:

$$g = - \left(\frac{G''}{\alpha''} \right) \left(\frac{8C}{\omega\varepsilon_0 |\tilde{\mathbf{E}}|^2} \right) \quad (5.7)$$

Este es el resultado principal del artículo de Tang y Cohen de 2010, han conseguido expresar el parámetro g como un producto de cantidades que solo dependen de la molécula y cantidades que solo dependen de la radiación electromagnética presente en el entorno de la molécula.

El parámetro g da cuenta de la diferencia de absorción entre luz dextro y levo ($+C$ y $-C$) (siempre que la molécula sea quiral $G'' \neq 0$). Equivalentemente, g también es la

diferencia de absorción entre un enantiómero tipo dextro y otro tipo levo para la misma luz incidente.

Se observa en la definición (Ecuación 5.6) que $|g| = 2$ es el valor máximo que puede tomar, que se daría en el caso de que la molécula no absorbiese nada para una polarización y sí para la otra. Sin embargo esto no es muy realista y en la práctica $|g|$ toma valores pequeños porque α'' domina sobre G'' .

5.4.1. Valores de C y g : onda plana

Como C es una cantidad que depende solo del campo electromagnético, su valor se puede calcular conociendo el campo.

Por ejemplo, para la luz de una onda plana, es decir, elípticamente polarizada (deducida anteriormente, Ecuaciones 2.47 y 2.48) sustituyendo en la expresión de C en forma compleja (Ecuación 5.5) se obtiene la expresión:

$$C_{elip} = -\frac{\omega\varepsilon}{2} \operatorname{Im} \left(-\frac{E_0^2}{c} a e^{i\varphi} + \frac{E_0^2}{c} a e^{-i\varphi} \right) = a E_0^2 \frac{\omega\varepsilon_0}{c} \sin \varphi = \frac{a}{1+a^2} |\tilde{\mathbf{E}}|^2 \frac{\omega\varepsilon_0}{c} \sin \varphi \quad (5.8)$$

Para luz lineal $\varphi = 0, \varphi = \pi$ o $a = 0$ y entonces $C = 0$. Para luz circular (LCP), $a = 1, \varphi = \pm \frac{\pi}{2}$:

$$C_{lcp} = \pm \frac{\omega\varepsilon_0 E_0^2}{c} = \pm \frac{\omega\varepsilon_0 |\tilde{\mathbf{E}}|^2}{2c} \quad (5.9)$$

Sustituyendo C_{elip} en la expresión de g :

$$g_{elip} = - \left(\frac{G''}{\alpha''} \right) \left(\frac{8C_{elip}}{\omega\varepsilon_0 |\tilde{\mathbf{E}}|^2} \right) = - \frac{8G''}{c\alpha''} \frac{a}{1+a^2} \sin \varphi \quad (5.10)$$

Que es máximo para luz LCP:

$$g_{lcp} = - \frac{4G''}{c\alpha''} \quad (5.11)$$

Es decir, esta cantidad representa cómo de grande es la diferencia de absorciones de una molécula quiral en presencia de luz circular dextro-levo. Equivalentemente es la diferencia de absorciones entre los dos tipos de enantiómero ante la misma luz circular.

Se ha visto que en el caso de onda plana g es máximo cuando se usa luz circularmente polarizada. Es aquí donde cabe preguntarse si existen soluciones a las ecuaciones de Maxwell más allá de la onda plana que hagan $g > g_{lcp}$ y si es posible conseguir ese tipo de luz en la práctica. En el siguiente apartado se muestra con una situación física sencilla que sí se puede superar el valor para LCP.

A partir del valor g_{lcp} es conveniente definir la cantidad normalizada:

$$\hat{g} \equiv \frac{g}{g_{lcp}} = \frac{2cC}{\omega\varepsilon_0 |\tilde{\mathbf{E}}|^2} = c \frac{\operatorname{Im}(\tilde{\mathbf{E}}^* \cdot \tilde{\mathbf{B}})}{|\tilde{\mathbf{E}}|^2} \quad (5.12)$$

De esta manera, \hat{g} es la cantidad de interés desde el punto de vista electromagnético, esta es la cantidad que se busca amplificar (por encima de $\hat{g} = 1$, LCP) en las regiones donde se depositen las moléculas. Evidentemente para luz elíptica $|\hat{g}| \leq 1$ y para luz lineal $\hat{g} = 0$

A continuación se presenta otra situación física algo más complicada que la onda plana pero que sigue pudiéndose describir analíticamente: una onda estacionaria formada por la interferencia de dos ondas LCP en contrapropagación.

5.4.2. Valores de C y g : onda estacionaria

Se ha visto que una onda plana tiene siempre un valor $|\hat{g}|$ menor o igual que uno, dependiendo de la polarización. Además, la suma de ondas planas propagándose en la misma dirección y sentido sigue siendo una onda plana, pero cabe preguntarse que ocurre en el caso de superponer dos ondas planas propagándose en sentidos opuestos.

En este caso se comprueba que el resultado de la interferencia entre las dos ondas da aumentos de \hat{g} por encima de 1 en ciertos nodos cada media longitud de onda en la dirección de propagación. Esto ocurre porque en estos nodos el campo magnético de las dos ondas es paralelo y tienen el mismo sentido (interferencia constructiva) mientras que el eléctrico tiene sentidos opuestos (interferencia destructiva). Es decir, el campo magnético aumenta mientras que el eléctrico disminuye.

En estos nodos se obtiene:

$$\hat{g} = \frac{1+b}{1-b} \quad (5.13)$$

donde b es tal que $E_2 = bE_1$, siendo E_1 el campo con mayor amplitud y E_2 el otro ($b \in [0, 1)$).

Y el campo eléctrico y magnético:

$$|\tilde{\mathbf{E}}| = \sqrt{2}E_0(1-b) \quad (5.14)$$

y

$$|\tilde{\mathbf{B}}| = \frac{\sqrt{2}E_0}{c}(1+b) \quad (5.15)$$

Ahora $|\tilde{\mathbf{E}}| = c\frac{1-b}{1+b}|\tilde{\mathbf{B}}|$. De esta forma con valores de b cercanos a uno se consiguen grandes aumentos de \hat{g} en los nodos. Esta situación física puede conseguirse incidiendo sobre un espejo con LCP, la luz reflejada tiene sentido de giro opuesto y menor amplitud. La reflectividad del espejo R cumple que $\sqrt{R} = b$.

Los propios autores Tang y Cohen realizan este experimento usando un espejo de aluminio con $R = 0.72$ y colocando la muestra quiral en una fina lámina a una distancia adecuada del espejo.

A continuación se muestra que el aumento del campo magnético por encima del eléctrico como ocurre en los nodos de una onda estacionaria no es solo el causante de aumentos en \hat{g} en esta caso, sino en cualquier otra situación donde $\hat{g} > 1$.

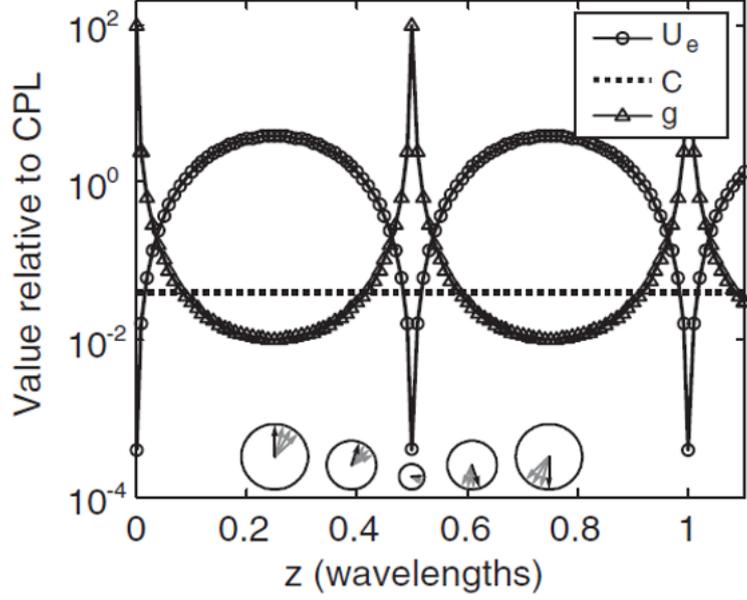


Figura 14: Esquema de la variación de U_e ($U_e \propto |\tilde{\mathbf{E}}|^2$), C y \hat{g} en una onda estacionaria. Figura extraída de la referencia [16].

5.4.3. ¿Luz super-quiral?

Los autores Tang y Cohen entienden que la cantidad C , que aparece en las expresiones de absorción de moléculas quirales, tiene además un sentido física como magnitud que mide el grado de quiralidad de la propia luz y afirman que la luz capaz de hacer la cantidad \hat{g} mayor que 1 es luz “más quiral” que la luz circular, es decir, más asimétrica o retorcida. A esta luz la llaman “superchiral light”.

A continuación se muestra que el criterio que siguen los autores para definir una luz super-quiral no está bien justificado y lo que llaman “superchiral” es en realidad el resultado de un aumento del campo magnético respecto al eléctrico.

Además, definiendo una quiralidad óptica normalizada de una manera más objetiva se ve que la luz circularmente polarizada es la solución “más quiral” posible.

Cualquier campo electromagnético armónico (con una frecuencia angular ω definida) se puede expresar de la siguiente manera en un determinado punto del espacio (en forma compleja, $\mathbf{E} = \text{Re}(\tilde{\mathbf{E}})$):

$$\tilde{\mathbf{E}}(t) = \begin{pmatrix} E_x e^{i\varphi_x} \\ E_y e^{i\varphi_y} \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i\omega t} \quad (5.16)$$

$$\tilde{\mathbf{B}}(t) = \begin{pmatrix} B_x e^{i\phi_x} \\ B_y e^{i\phi_y} \\ B_z e^{i\phi_z} \end{pmatrix} e^{-i\omega t} \quad (5.17)$$

Se ha fijado $E_z = 0$ porque siempre se puede encontrar un sistema de referencia en el que sea cero.

Para simplificarlo más sin perder generalidad, se aplica un desfase a todas las com-

ponentes, eliminando φ_x y se expresa $E_y = aE_x = aE_0$ y $B_y = bB_x = bB_0$, $B_z = cB_0$, con $E_0, B_0, a, b, c \geq 0$:

$$\tilde{\mathbf{E}}(t) = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ ae^{i\varphi_y} \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i\omega t} \quad (5.18)$$

$$\tilde{\mathbf{B}}(t) = B_0 \begin{pmatrix} e^{i\phi_x} \\ be^{i\phi_y} \\ ce^{i\phi_z} \end{pmatrix} e^{-i\omega t} \quad (5.19)$$

Es decir, cualquier campo electromagnético armónico en un punto del espacio se puede expresar en función de estos 9 parámetros. Se tiene: $|\tilde{\mathbf{E}}| = E_0\sqrt{1+a^2}$ y $|\tilde{\mathbf{B}}| = B_0\sqrt{1+b^2+c^2}$.

Aplicando la expresión de la quiralidad óptica (Ecuación 5.5) en este caso general se obtiene:

$$C = \frac{\omega\varepsilon_0}{2} E_0 B_0 [\sin(\phi_x) + ab \sin(\phi_y - \varphi_y)] = \frac{\omega\varepsilon_0}{2} |\tilde{\mathbf{E}}| |\tilde{\mathbf{B}}| \frac{1}{\sqrt{1+a^2}} \frac{1}{\sqrt{1+b^2+c^2}} [\sin(\phi_x) + ab \sin(\phi_y - \varphi_y)] \quad (5.20)$$

Por conveniencia se entiende que E_0 y B_0 son las amplitudes de la componente más grande, de forma que $a, b \in [0, 1]$ y estos parámetros podrían estar en la componente x o y dependiendo del caso. Así, en esta expresión de C , a y b podrían estar multiplicando al primer seno en vez de al segundo.

Puede verse que surge un problema con esta definición de quiralidad: esta depende de las amplitudes de los campos eléctricos y magnéticos. De forma que si se mantiene el estado de polarización de un campo (por ejemplo, luz circular) y se aumenta su amplitud, aumentará también su quiralidad C .

Es por esto que a veces no es fácil hacer comparaciones de la quiralidad de dos campos electromagnéticos diferentes. Por ejemplo, se puede estar diciendo que uno es más quiral que otro pero en realidad sea porque uno tiene mayor amplitud. Además, en un caso general no existe una dependencia entre E_0 y B_0 como en el caso de onda plana ($|\tilde{\mathbf{E}}| = c|\tilde{\mathbf{B}}|$).

Para comparar la quiralidad de un campo estos autores usan la cantidad \hat{g} , esta cantidad se obtuvo antes como $\hat{g} = \frac{g}{g_{lcp}}$ que también se puede obtener como $\hat{g} = \frac{C}{C_{lcp}}$ y es por esto que los autores consideran que \hat{g} es una normalización de la quiralidad óptica. Esta expresión tiene la forma:

$$\hat{g} = \frac{C}{C_{lcp}} = \frac{2cC}{\omega\varepsilon_0 |\tilde{\mathbf{E}}|^2} = \frac{c|\tilde{\mathbf{B}}|}{|\tilde{\mathbf{E}}|} \frac{1}{\sqrt{1+a^2}} \frac{1}{\sqrt{1+b^2+c^2}} [\sin(\phi_x) + ab \sin(\phi_y - \varphi_y)] \quad (5.21)$$

El problema con esto es que la expresión de C_{lcp} que usan (Ecuación 5.9) se obtiene dando por hecho la relación que existe entre el campo eléctrico y el magnético en una onda plana, es decir $|\tilde{\mathbf{E}}| = c|\tilde{\mathbf{B}}|$, pero esta relación no se cumple en un caso general y la expresión de C_{lcp} conviene escribirla en este contexto como:

$$C_{lcp} = \frac{\omega\varepsilon_0}{2c} |\tilde{\mathbf{E}}|^2 = \frac{\omega\varepsilon_0}{2} |\tilde{\mathbf{E}}| |\tilde{\mathbf{B}}| \quad (5.22)$$

Si se usa esta última expresión la normalización de C tiene la forma:

$$\hat{C} = \frac{C}{C_{lcp}} = \frac{2C}{\omega\varepsilon_0 |\tilde{\mathbf{E}}| |\tilde{\mathbf{B}}|} = \frac{1}{\sqrt{1+a^2}} \frac{1}{\sqrt{1+b^2+c^2}} [\sin(\phi_x) + ab \sin(\phi_y - \varphi_y)] \quad (5.23)$$

Que es siempre igual o menor que 1 (en valor absoluto). Según esta definición de \hat{C} , no existe “superchiral light”.

Volviendo a \hat{g} , esta es la cantidad de mayor interés en este trabajo porque es la que caracteriza cómo de grande es la diferencia de absorciones. En la Ecuación 5.21 se observa que esta cantidad solo puede ser mayor que 1 si $c|\tilde{\mathbf{B}}| > |\tilde{\mathbf{E}}|$. Además, es necesario que la parte que depende de la polarización ($a, b, c, \varphi_y, \phi_x$ y ϕ_y) sea distinto de 0, este término es precisamente \hat{C} y así, se puede expresar \hat{g} como:

$$\hat{g} = \frac{c|\tilde{\mathbf{B}}|}{|\tilde{\mathbf{E}}|} \hat{C} \quad (5.24)$$

De forma que en esta expresión se reflejan cuáles son las contribuciones a \hat{g} : el aumento del campo eléctrico respecto al eléctrico, $\frac{c|\tilde{\mathbf{B}}|}{|\tilde{\mathbf{E}}|}$ y la naturaleza quiral de la propia luz, \hat{C} .

6. Resultados y discusión

En esta sección se muestran resultados de la respuesta electromagnética de distintos sistemas formados por nanoestructuras de distintos tipos (esferas aisladas, metasuperficies y nanoantenas). En concreto se ha estudiado la quiralidad de la propia luz en torno a ellas, así como la distribución del parámetro \hat{g} cuando sobre ellas incide luz con una polarización determinada (circular, elíptica...).

El material empleado en todos los casos ha sido el silicio, porque al ser dieléctrico no presenta tantas pérdidas por efecto Joule como los metales y no se calienta, ya que esto podría alterar las moléculas cercanas [19,20]. Además, al ser un dieléctrico de alto índice de refracción presenta resonancias eléctricas y magnéticas (Figura 8) a una longitud de onda relativamente alta en contraste con materiales metálicos, donde principalmente solo hay modos eléctricos a longitudes de onda altas. Además es un material abundante y fácil de conseguir.

Los autores Tang y Cohen interpretan que los aumentos de \hat{g} se deben o bien a una disminución del campo eléctrico o bien a un aumento en la naturaleza “retorcida” de la luz (C). Es por esto que proponen como útil el estudio de la interacción de la luz con estructuras nanométricas que puedan retorcer la luz haciéndola más quiral, esto ha motivado la exploración de variadas estructuras y en especial aquellas con alguna asimetría y estructuras quirales [21–23].

Sin embargo, en la sección anterior se ha visto que en realidad la luz no puede ser más “retorcida” que la circular y que todos los aumentos de \hat{g} se deben siempre a que el campo magnético ha pasado a ser más grande que el eléctrico ($c|\tilde{\mathbf{B}}| > |\tilde{\mathbf{E}}|$ o $c\mu_0|\tilde{\mathbf{H}}| > |\tilde{\mathbf{E}}|$). Así que no está clara la necesidad de explorar estructuras asimétricas y/o quirales, al menos desde el planteamiento. En su lugar, en esta sección se exploran estructuras más sencillas, formadas por esferas y discos en varias disposiciones.

El objetivo fundamental es encontrar situaciones en las que las nanoestructuras, cuando son iluminadas por luz con una determinada polarización, sean capaces de generar a su alrededor grandes áreas con valores de $\hat{g} > 1$, que favorezcan las medidas de dicroísmo circular cuando las moléculas quirales se depositan en torno a ellas.

Durante el desarrollo de este trabajo, se ha realizado una gran cantidad de simulaciones con el objetivo de familiarizarse con los métodos de simulación y explorar la respuesta electromagnética de diferentes estructuras y materiales que pudieran ser interesantes. De todos los resultados obtenidos se muestran a continuación los más relevantes relacionados con tema “quiralidad” y que representan mejor el procedimiento de análisis de resultados.

Los primeros resultados descritos aquí (para una esfera) se han obtenido usando la teoría de Mie implementada por un paquete de Matlab [24]. El resto de resultados se han obtenido mediante el método FDTD implementado por el software Lumerical. Se presenta también alguna comparación con resultados de la bibliografía.

6.1. Esfera

El estudio comienza con una geometría simple, reproduciendo algunos resultados del artículo *Enhancing Enantioselective Absorption Using Dielectric Nanospheres* [25] en el que estudian la distribución de \hat{g} en torno a una esfera de silicio de radio 436 nm. Es el

caso más sencillo de estudio ya que se puede usar la teoría de Mie.

Se puede decir que los resultados obtenidos reproducen los del artículo (Figura 15), las pequeñas diferencias que hay pueden deberse a variaciones en los índices de refracción usados para cada longitud de onda (estos resultados son muy sensibles a cualquier condición).

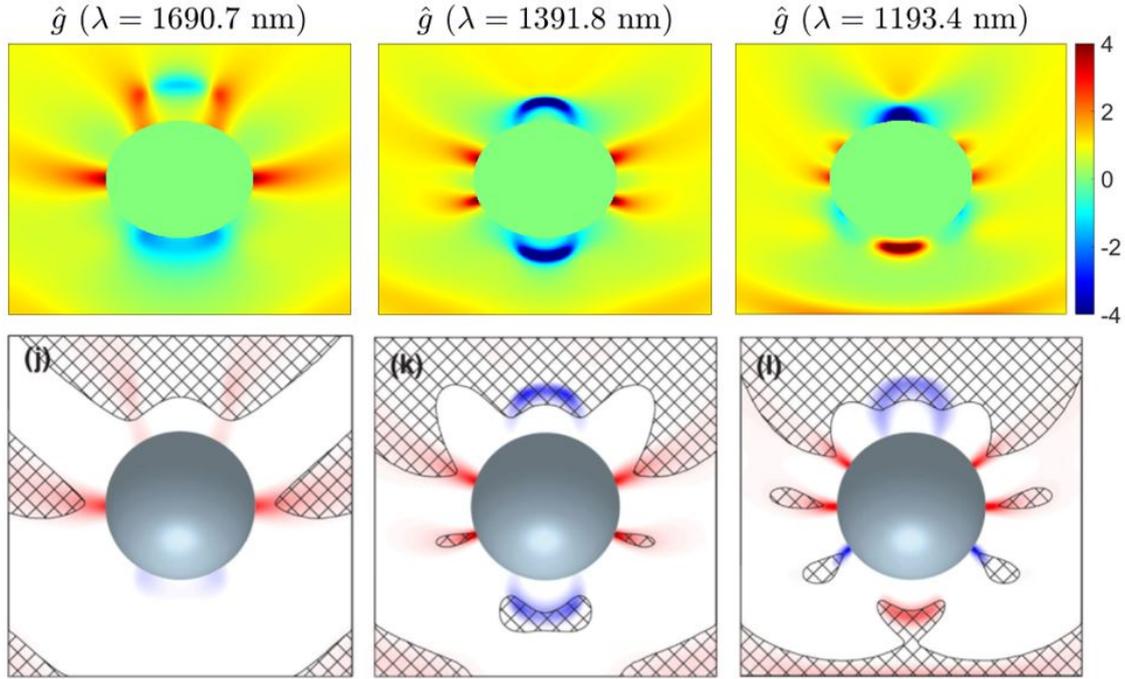


Figura 15: Mapas de campo cercano de \hat{g} en torno a una esfera sobre la que incide una onda plana de luz circularmente polarizada incidiendo desde abajo. Arriba: cálculos de \hat{g} hechos a partir de un código abierto en Matlab que resuelve el scattering de una esfera usando Mie [24]. Abajo: resultados del artículo [25], los autores resaltan con un mallado las zonas donde el módulo del campo eléctrico es menor que el de la radiación incidente.

La longitud de onda empleada en estos cálculos es suficientemente pequeña comparada con el tamaño de la partícula como para excitar modos de orden alto (ver Figura 8 donde se representó el espectro de extinción), de forma que la respuesta electromagnética tiene contribuciones de varios modos eléctricos y magnéticos en comparación con el caso de partículas pequeñas, donde con pocos términos (normalmente dipolares a_1 y b_1) puede reproducirse el comportamiento electromagnético.

Es por esto que reproducir estos mismos resultados usando métodos numéricos requiere demasiado tiempo para obtener cálculos suficientemente precisos. Por ejemplo, para $\lambda = 1391.8$ nm y un mallado de 10 nm (necesario para conseguir convergencia) el software estima un tiempo entorno a 50 horas para completar la simulación en el equipo que se ha usado durante este trabajo, aún teniendo en cuenta todas las simetrías que existen en este caso. En lugar de hacer estos cálculos, se han elegido longitudes de onda más largas para obtener algunos primeros resultados con el software y compararlos con Mie (Figura 16). Este paso se realiza para asegurar la equivalencia entre la respuesta real (Mie) y la simulada por el método FDTD, que para las siguientes estructuras será necesario al no ser válido el método de Mie. Se observa que los resultados obtenidos por los dos métodos son casi idénticos.

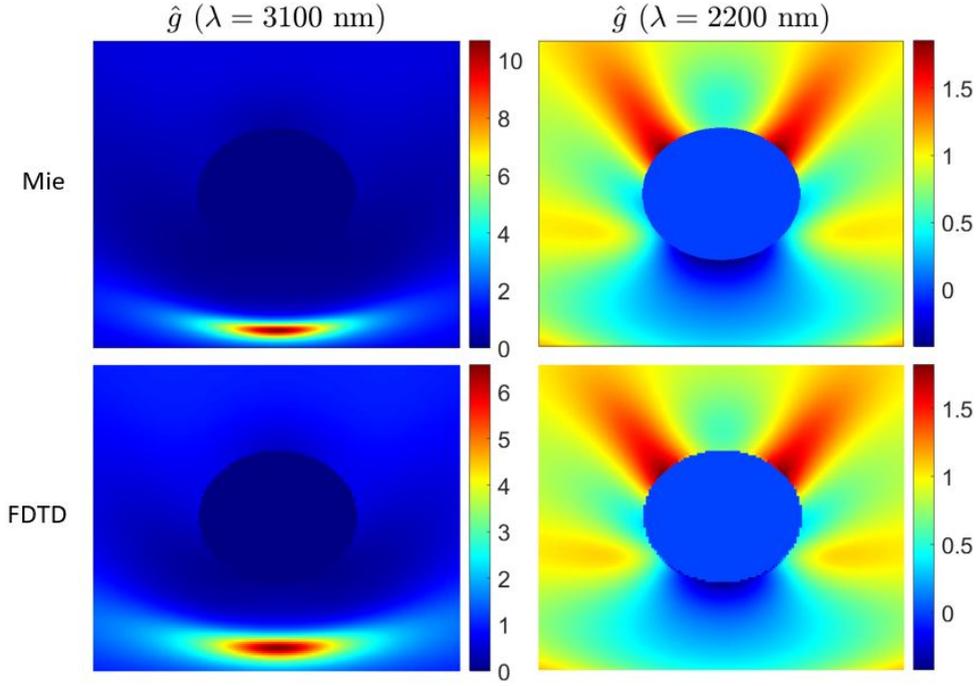


Figura 16: Comparación de resultados entre el cálculo exacto de Mie y la simulación numérica del software para otras dos longitudes de onda distintas.

Aunque se observan aumentos en \hat{g} en torno a la esfera, estos son muy variados, tanto positivos como negativos. Esto hace que esta estructura no sea favorable para amplificar el dicroísmo circular que experimentarían las moléculas en torno a la esfera porque, por ejemplo, un enantiómero tipo **R** que tenga mayor absorción que otro tipo **S** en zonas donde $\hat{g} > 0$ tendrá menor absorción en zonas donde $\hat{g} < 0$ y así los efectos de amplificación se compensan. Lo deseable sería conseguir grandes áreas con un \hat{g} uniforme mayor que 1.

6.2. Metasuperficie de discos

La siguiente estructura explorada es una metasuperficie, una estructura artificial construida a partir de un patrón que se repite indefinidamente a lo largo de un plano. Se considera una metasuperficie con celda unidad cuadrada compuesta por discos de silicio de radio r , altura h y parámetro de celda a (Figura 17). Esta estructura es estudiada en detalle en el artículo [26]. Aquí solo se reproducen y discuten algunos de sus resultados, con el fin de seguir adquiriendo destreza y conocimiento avanzado tanto de la respuesta electromagnética desde el punto de vista de quiralidad, como del método de cálculo numérico FDTD. En concreto, se ha hecho el cálculo para $r = 280$ nm, $h = 200$ nm, $a = 1000$ nm y $\lambda = 1363$ nm.

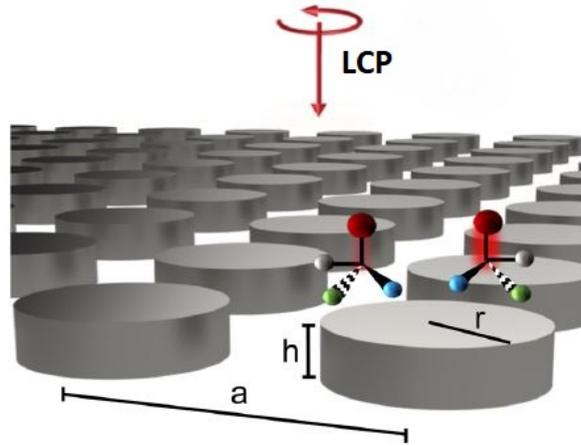


Figura 17: Esquema de la estructura propuesta. Figura extraída de la referencia [26].

En este caso, como no se tiene una estructura aislada sino una metasuperficie, es más conveniente usar los llamados *espectros de transmisión y reflexión* en vez de las secciones eficaces de scattering, absorción y extinción para conocer en que zonas del espectro electromagnético se produce mayor interacción. Estos espectros se calculan integrando el vector de Poynting (que da cuenta de la energía que transporta la onda) en un plano por debajo de la estructura (transmisión) y otro por encima de la fuente (reflexión), todo normalizado al valor de la fuente. Como se está usando silicio, que apenas tiene absorción, se cumple la relación $R+T = 1$ entre los coeficientes de reflexión y transmisión, en la Figura 18 se representa el espectro de transmisión.

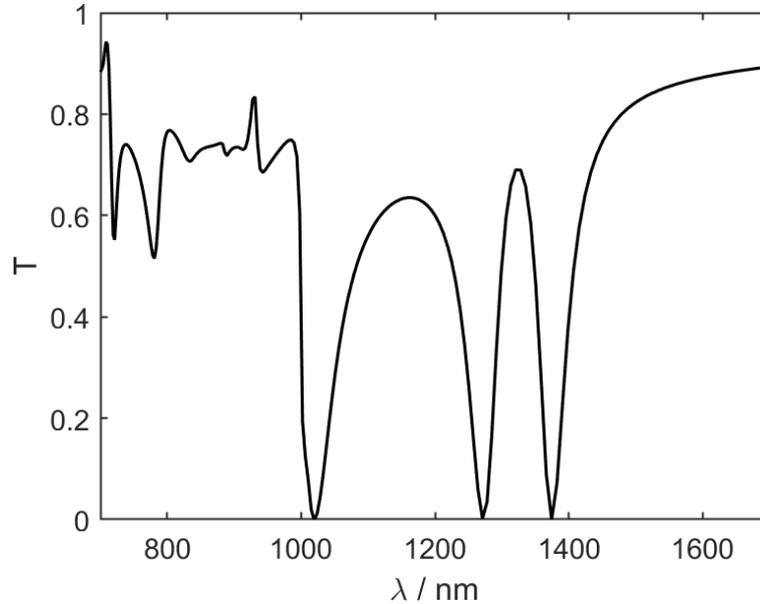


Figura 18: Espectro de transmisión de la metasuperficie compuesta por discos de silicio.

En la zona del espectro calculada se observan tres mínimos en la transmisión entre 1000 y 1400 nm, que indican una alta interacción y por tanto mayor interés (los discos dispersan mucha energía, que es reflejada). A continuación se hace un estudio detallado del campo cercano para una longitud de onda concreta en torno al tercer mínimo, planteada en el artículo [26] ($\lambda = 1363$ nm) por generar aumentos en \hat{g} .

En la Figura 19 se representan las cantidades de interés: \hat{g} , \hat{C} , $\tilde{\mathbf{E}}$ y $\tilde{\mathbf{H}}$. Se observa en el mapa de \hat{C} que la quiralidad de la luz en torno al disco se ha reducido bastante con respecto a la luz circular incidente (que tiene $\hat{C} = 1$) y solo en una zona encima del disco se mantiene una quiralidad cercana a 1, en el resto del espacio la quiralidad de la luz disminuye, de forma que no se favorece un aumento en \hat{g} .

Además, como se vio en la sección anterior (y se resume en la Ecuación 5.24) es necesario un aumento del campo magnético con respecto al eléctrico para conseguir $\hat{g} > 1$. En este caso se producen concentraciones de ambos campos en torno al disco, el campo magnético se distribuye de forma simétrica mientras que el eléctrico tiene un valor alto por debajo y por encima es muy reducido. Es por esto, junto con lo mencionado en el párrafo anterior, que encima del disco se consigue un aumento de \hat{g} pero disminuye rápidamente y en el resto del espacio.

Esta vez, al contrario que en el caso de la esfera estudiado anteriormente, \hat{g} solo toma valores del mismo signo. Sin embargo, no son beneficiosos los valores por debajo de $\hat{g} = 1$, que hacen que el promedio de \hat{g} quede también por debajo de 1.

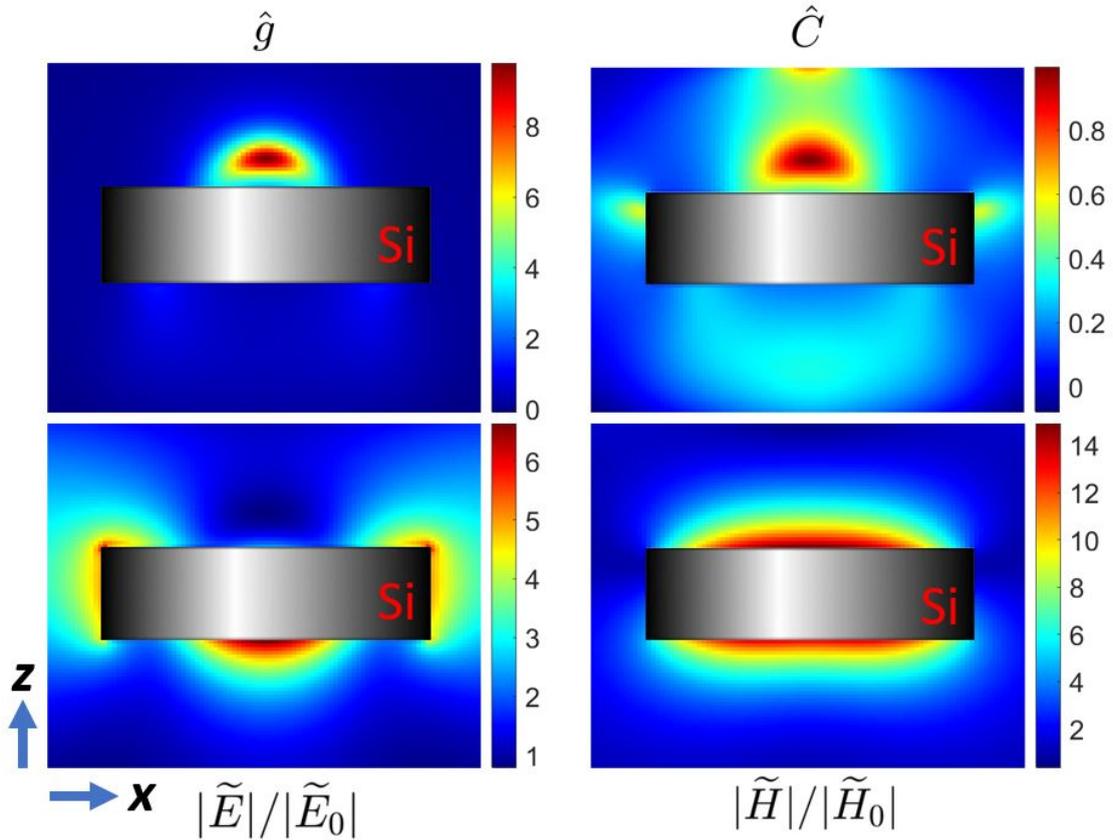


Figura 19: Mapas de campo cercano de las magnitudes \hat{g} , \hat{C} , $\tilde{\mathbf{E}}$ y $\tilde{\mathbf{H}}$ (normalizados) en torno a un disco de silicio de $r = 280$ nm y $h = 200$ nm de la metasuperficie visto de perfil, la luz incide desde arriba.

6.3. Dímero de discos

Como se dijo en la introducción de este capítulo, lo ideal para conseguir mejorar las medidas de espectroscopía de dicroísmo circular sería conseguir grandes áreas accesibles a las moléculas con un $\hat{g} > 1$, sin embargo, no parece ser posible debido a las grandes variaciones espaciales que se observan en los resultados presentados anteriormente y en

varios otros de la bibliografía [21, 22]. Es por esto que en su lugar se plantea estudiar los aumentos de \hat{g} en el hueco de nanoantenas formadas por dímeros.

Es un resultado conocido en nanofotónica [11] que en determinadas circunstancias, al poner dos estructuras muy próximas sin llegar a tocarse, por ejemplo dos esferas, se genera en el hueco entre ellas una alta concentración de campo eléctrico y/o magnético, conocido como “hot spots”, dependiendo de la polarización de la onda incidente, actuando de esta manera como una nanoantena eficiente tanto en campo cercano como lejano (Figura 20).

Estas estructuras pueden incluso llegar a permitir la detección de una única molécula que se encuentren en el hueco [5].

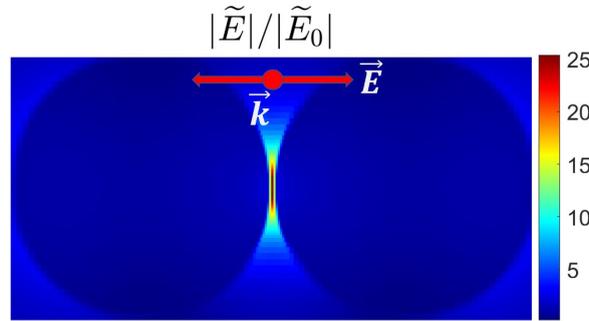


Figura 20: Campo cercano (plano XY) de un dímero de esferas de silicio de radio 150 nm cuando incide en el eje Z luz linealmente polarizada con el campo eléctrico oscilando en el eje que une las esferas, $\lambda = 1250$ nm.

A continuación se explora una estructura compuesta por dos discos de silicio próximos en la que se presenta este fenómeno. La intención es encontrar situaciones en las que se produzca en el gap concentraciones de campo eléctrico y magnético simultáneamente pero donde la amplificación del magnético sea mayor, además la luz en el hueco tendrá que ser quiral para poder distinguir entre enantiómeros ($\hat{C} \neq 0$).

En este tipo de estructuras, se produce concentración de campo en el gap (eléctrico o magnético) cuando el correspondiente campo de la luz incidente oscila en el eje que une el dímero. Es decir, dependiendo de la dirección de polarización de la onda (en el eje X o Y) se producirá concentración del campo eléctrico o magnético. Se va a llamar *polarización-p* a la polarización que tiene el campo eléctrico oscilando en la dirección del eje que une los discos y *polarización-s* a la polarización perpendicular. Si la luz incidente tiene componentes *p* y *s*, podrá haber concentración de ambos campos en el hueco, como es el caso cuando se incide con luz circularmente polarizada.

Para hacer el estudio, se ha calculado la respuesta electromagnética para las dos polarizaciones lineales perpendiculares. Como las ecuaciones de Maxwell son lineales, se puede analizar la respuesta electromagnética cuando incide luz de una polarización arbitraria como superposición de las dos polarizaciones lineales básicas. Por ejemplo, para conocer la respuesta ante luz circular se añade un desfase de $\pi/2$ a los campos eléctricos y magnéticos de la respuesta para polarización *p* y se suma la respuesta de la otra (*s*). Esto puede ser útil porque a veces se obtienen resultados más interesantes cuando se incide con luz elíptica más general en vez de circular.

Se han hecho los cálculos con dos discos de silicio de radio $R = 280$ nm y altura $h = 200$ nm como los del apartado anterior, separados entre sí 6 nm (ver esquema insertado en la Figura 21).

En las Figuras 21 y 22 se representan los aumentos de los campos eléctricos y magnéticos para polarizaciones de la luz incidente lineal s y p para un rango de longitudes de onda en el infrarrojo cercano. Se ha dividido la representación en dos figuras para mejor visualización, una de rango 900 a 1300 nm donde aparecen concentraciones de campo eléctrico y magnético a distintas longitudes de onda y otra desde 1300 a 2600 nm donde se produce una concentración de campo eléctrico muy alta en todo el rango.

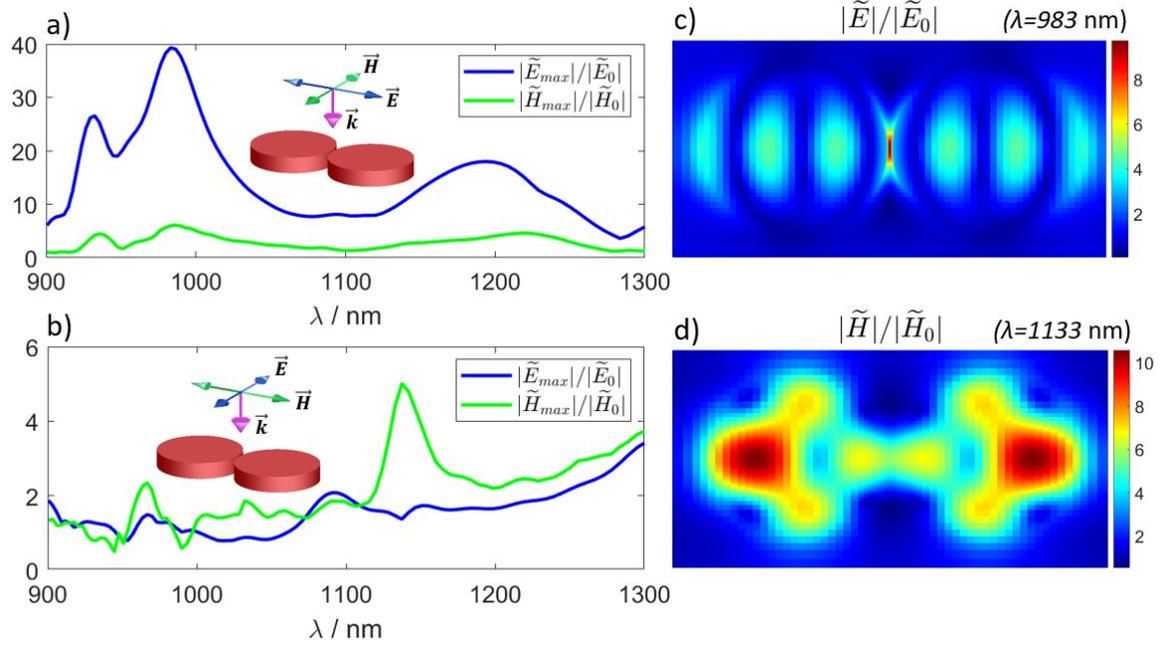


Figura 21: Espectro de aumentos de campo eléctrico y magnético en el hueco para luz incidente con polarización lineal p (arriba) y s (abajo). A la derecha se representan los mapas de campo cercano (plano XY, $z = 0$) para una longitud de onda.

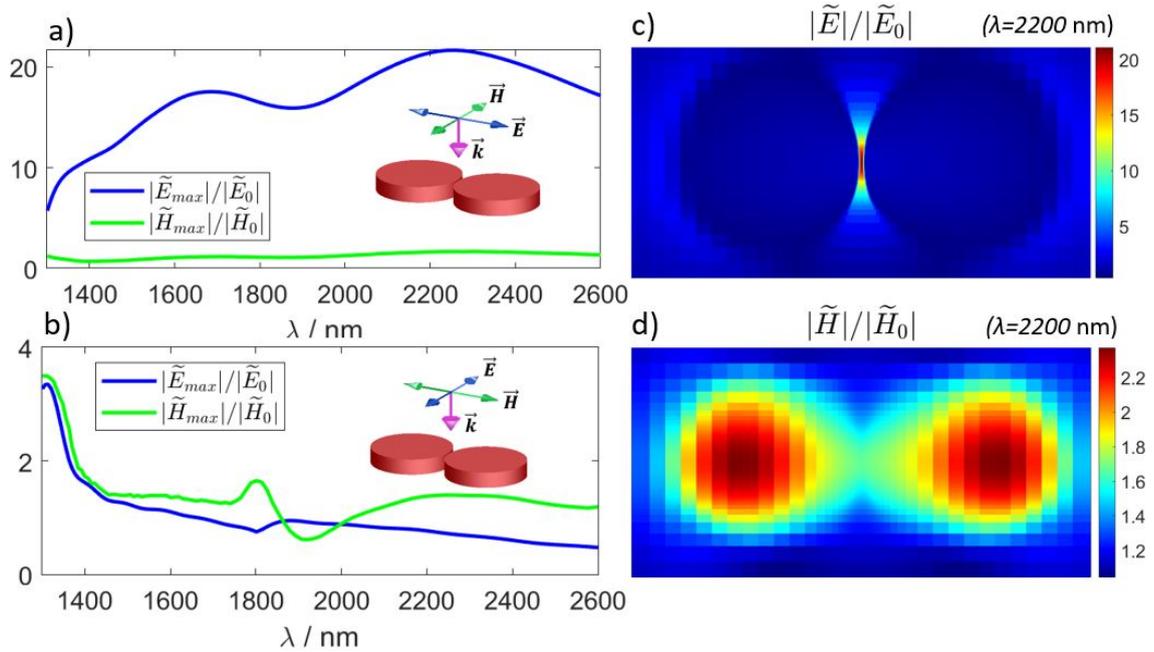


Figura 22: Espectro de aumentos de campo eléctrico y magnético en el hueco para luz incidente con polarización lineal p (arriba) y s (abajo). A la derecha se representan los mapas de campo cercano (plano XY, $z = 0$) para la longitud de onda a la que se produce el máximo del espectro.

En estas figuras se han representado los valores de los campos en el punto donde el campo eléctrico es máximo, teniendo en cuenta que este puede variar con la altura como se ve en la Figura 23 y el máximo no está necesariamente en el centro del hueco ($z = 0$).

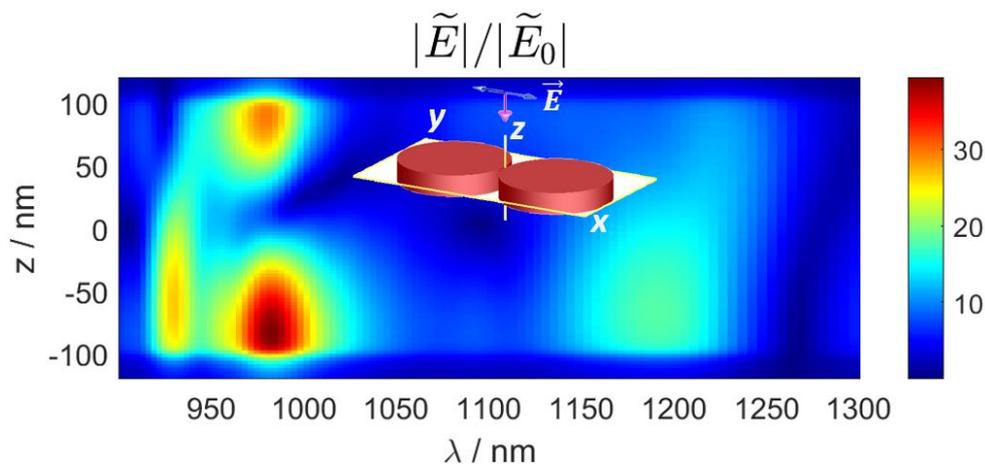


Figura 23: Representación de los valores del campo eléctrico en el hueco en función de la altura y de la longitud de onda para luz incidente con polarización lineal p . Se observa la correspondencia entre los máximos de esta figura y la Figura 21.

Como conclusión, con esta estructura se obtienen aumentos del campo eléctrico (con polarización incidente p) que son mucho mayores que los del campo magnético (con polarización s). Además la longitud de onda para la que se consigue el mayor aumento del campo magnético no coincide con un aumento en el eléctrico, esto no es deseable porque si el campo eléctrico en el hueco no es alto, una molécula situada en ese punto no tendrá una interacción mayor que otra situada fuera del hueco, de forma que no se produce el efecto de nanoantena deseado, que permitiría amplificar su respuesta para ser detectada.

En el caso del campo eléctrico los valores más altos se consiguen en el hueco mientras que en el caso del campo magnético los valores más altos se producen dentro de los propios discos, como se observa en los mapas de campo cercano de las Figuras 22 y 21. Esto motiva el estudio de la siguiente estructura propuesta, una esfera a la que se ha hecho una hendidura, de esta forma se espera que en la hendidura se generen altos campos magnéticos de forma similar a lo que ocurre dentro de una esfera.

6.4. Split ball resonator

Por último, una vez analizadas dos estructuras bien conocidas, se estudia una geometría nueva consistente en una esfera de silicio de radio 150 nm con una hendidura rectangular como se muestra en la Figura 24. Esta estructura es similar a la propuesta en 2014 bautizada como “split ball resonator” y usada para inducir respuestas magnéticas. Los autores usaron metales (oro y plata) en vez de un dieléctrico de alto índice de refracción como el silicio y no estudiaban quiralidad [27].

La idea es intentar conseguir en la cavidad un efecto nanoantena similar al de la estructura anterior, de forma que al iluminar con el campo eléctrico/magnético perpendicular a la hendidura, se produzca una concentración de este campo entre las dos mitades de la esfera, que al estar abierto, es accesible a moléculas. Además, como se

vio anteriormente en el caso de los discos, el hot spot de campo magnético se encuentra en el interior de la propia estructura en lugar de en el hueco como ocurre con el campo eléctrico. De esta forma se espera que, mediante el corte realizado, esta alta concentración de campo magnético sea accesible para las moléculas.

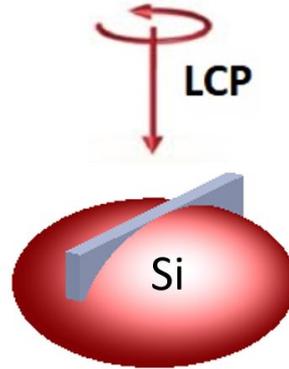


Figura 24: Ilustración de la estructura. La esfera de silicio tiene 150 nm de radio. El prisma usado para crear la hendidura tiene una altura de 100 nm y una anchura de 20 nm, su índice de refracción es igual al del medio ($n = 1$), de esta forma se simula la hendidura en la esfera.

En la Figura 25 se muestran los espectros de aumentos de los campos eléctrico y magnético en el hueco para polarizaciones lineales p , s y otras oblicuas (casos intermedios entre p y s que debido a su asimetría son necesarios para inducir quiralidad en el hueco como se verá más adelante), caracterizadas por el ángulo α (calculadas como superposición de p y s con distinta amplitud) de forma que $\alpha = 0$ corresponde a polarización p (en este caso se refiere a que el campo eléctrico incidente oscila en la dirección perpendicular a la hendidura) y $\alpha = 90$ polarización s .

Para polarización p se tienen 3 máximos de concentración de campo eléctrico en el hueco, a $\lambda = 607$, 753 y 1057 nm. Estos máximos van decreciendo cuando se aumenta el ángulo α , como era de esperar. Además para esta polarización también se observa un máximo de campo magnético en torno a $\lambda = 652$ nm, que es superior al valor del campo eléctrico.

En el campo magnético se observan variaciones más pequeñas, para polarización s hay 3 máximos a $\lambda = 653$, 778 y 1098 nm estos son menos pronunciados que los del campo eléctrico pero aún así son mayores que los conseguidos con la estructura anterior (dímero de discos).

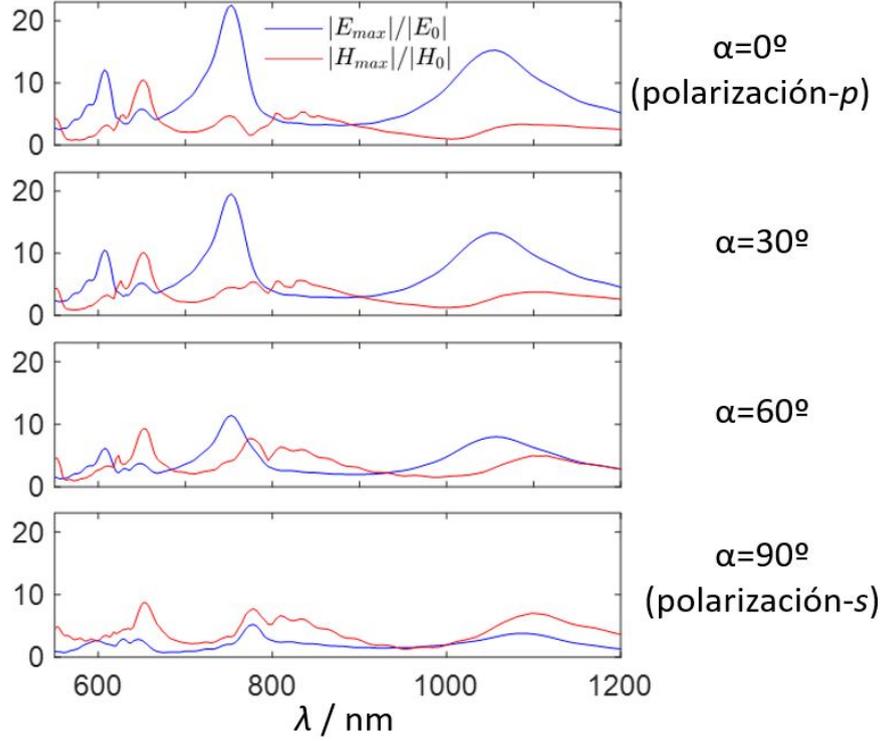


Figura 25: Espectros de aumentos de los campos eléctricos y magnéticos en el hueco creado en la esfera para distintas direcciones de polarización del haz.

Cualquier polarización elíptica incidente se puede poner en función de las dos polarizaciones básica p y s con distintas amplitudes y un desfase entre ellas ($e^{i\varphi}$). Debido a las simetrías de esta estructura, los resultados mostrados en la Figura 25 no dependen del desfase entre componentes.

Es por esto que la Figura 25 es un buen punto de partida para localizar condiciones de λ y α para amplificar \hat{g} en el hueco. Como ya se ha dicho, se buscan aumentos en el campo magnético ($|\tilde{\mathbf{H}}|/|\mathbf{H}_0| > |\tilde{\mathbf{E}}|/|\mathbf{E}_0|$), además también es necesario que en el hueco haya un confinamiento de campo eléctrico para que exista el efecto nanoantena. En principio, serán necesarios valores de $\alpha > 45^\circ$ para que el campo magnético sea mayor que el eléctrico, pero no puede ser muy cercano a 90° porque esto corresponde a luz lineal que no produce luz quiral en el hueco ($\hat{C} = 0$).

El desfase sí tiene implicaciones en los valores de la quiralidad óptica \hat{C} de la luz y por tanto también en \hat{g} . Por ejemplo, en la Figura 26 se representan algunos valores de \hat{C} y \hat{g} para varios desfases φ y un valor fijo $\alpha = 45^\circ$. En el espectro de la figura para $\varphi = 0^\circ$, que corresponde a luz lineal, se observa que se puede conseguir $\hat{C} \neq 0$ en el hueco, esto ocurre porque a diferencia de lo que ocurre con las polarizaciones s y p (que también son lineales) la dirección de polarización en este caso está rotada de forma que se produce una interacción asimétrica con la estructura que “retuerce” la luz.

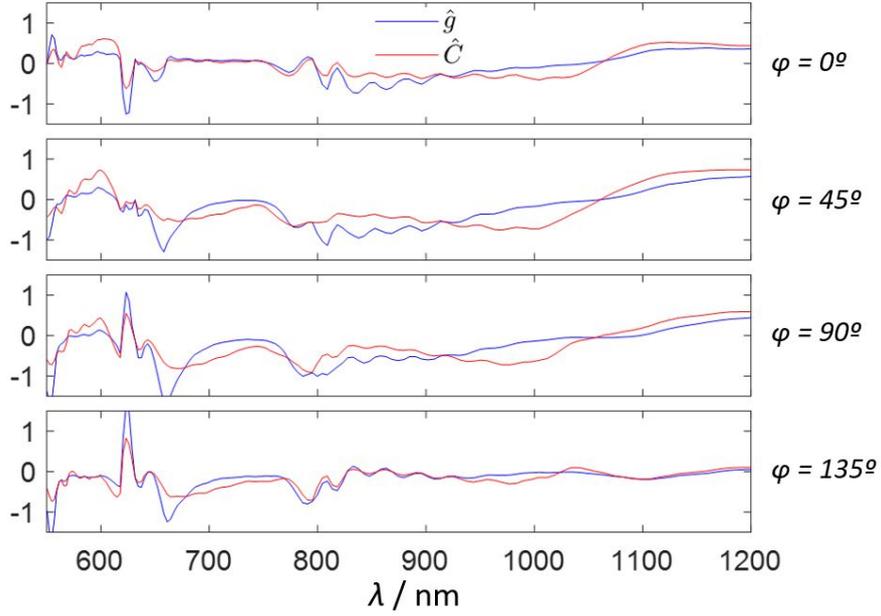


Figura 26: Espectros de valores de \hat{g} y \hat{C} en el punto donde el campo eléctrico es máximo dentro del hueco de la esfera. Se representan varios espectros en función del desfase entre componentes p y s de la radiación incidente. En todos los casos $\alpha = 45^\circ$ (componentes p y s con misma amplitud). El caso $\varphi = 0^\circ$ corresponde a luz linealmente polarizada (rotada 45°) y el caso $\varphi = 90^\circ$ corresponde a luz circularmente polarizada.

Para encontrar los valores óptimos de α y φ para aumentar \hat{g} en el hueco se hace la representación de la Figura 27, se representan los máximos valores de \hat{g} que se consiguen en el hueco en función de estos parámetros. Como era de esperar, los valores más altos se consiguen para $\alpha \in (45, 90)$, en concreto el máximo está en torno a $\alpha = 75^\circ$ y $\varphi = 110^\circ$.

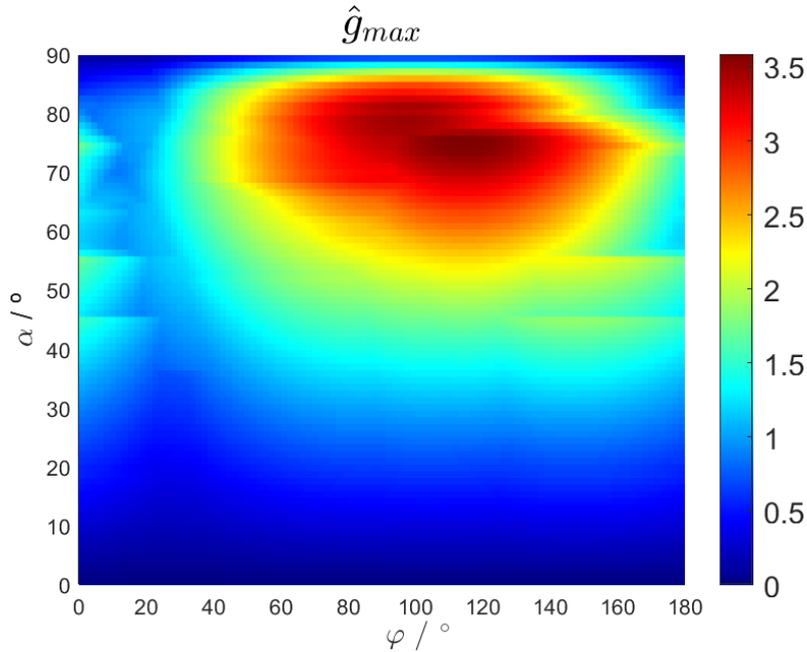


Figura 27: Representación de los valores más altos de \hat{g} en el hueco dentro del rango de longitudes de onda estudiado (550-1200 nm) en función de los parámetros de la luz incidente α y φ .

El resto de la sección se dedica a estudiar en detalle la respuesta electromagnética para este caso, luz incidente elíptica con $\alpha = 75^\circ$ y $\varphi = 110^\circ$. En la Figura 28 se representan los campos eléctricos y magnéticos en el hueco en función de la longitud de onda y de la coordenada z .

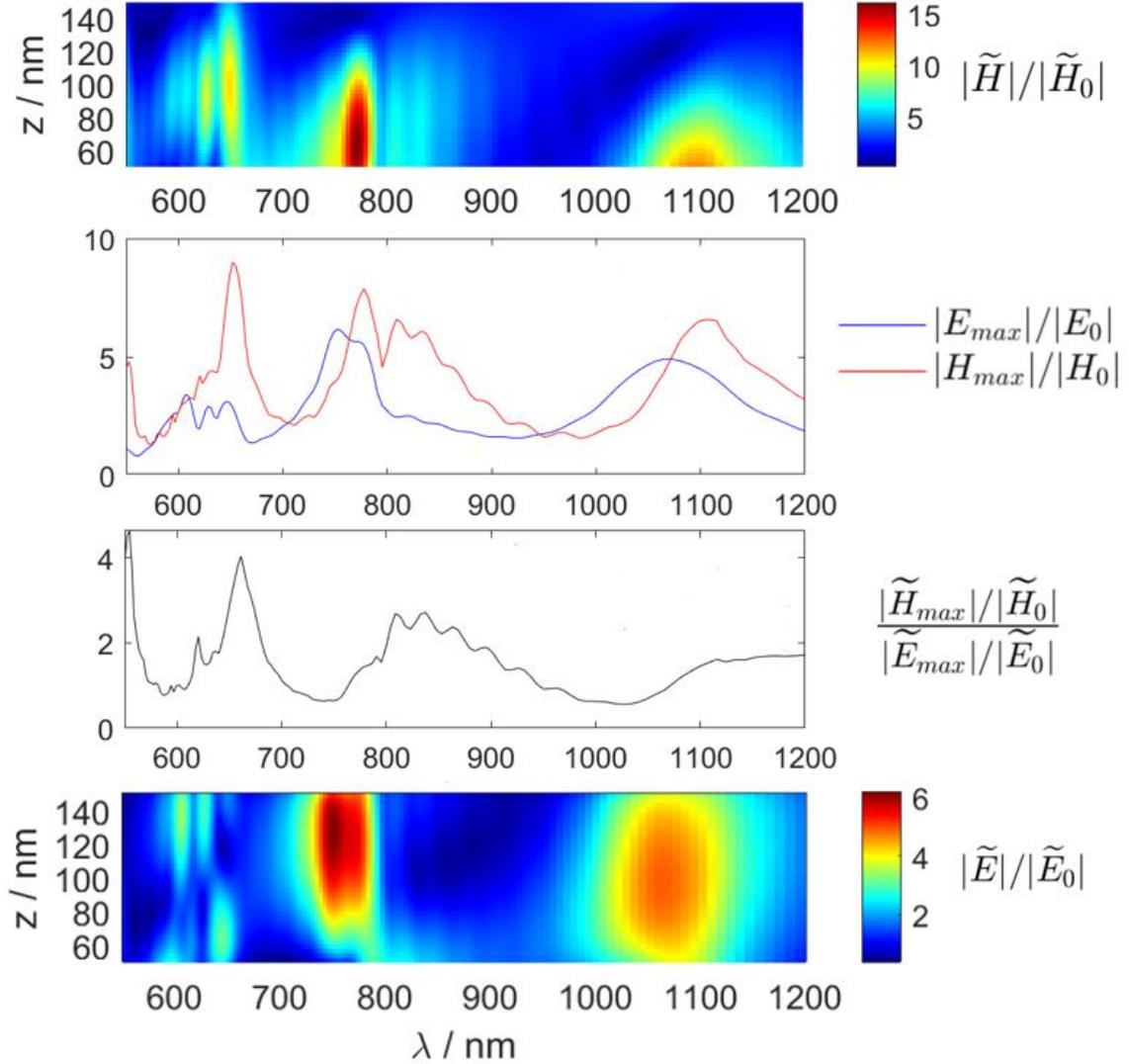


Figura 28: Se representan los módulos de los campos eléctricos y magnéticos en el intervalo del eje z dentro del hueco de la esfera, en función de la coordenada z y la longitud de onda λ . En la gráfica del medio se representan los valores máximos del campo eléctrico para cada longitud de onda y el correspondiente valor del campo magnético en ese punto.

Los aumentos más significativos del campo magnético ocurren para $\lambda = 555$ y 661 nm, donde es 4 veces más alto que en el caso de onda plana. Para que estas condiciones sean beneficiosas para la distinción de enantiómeros, es necesario además que la luz en el hueco sea quiral, es decir, tenga \hat{C} cercano a uno. En la Figura 29 se representan los valores de \hat{C} y \hat{g} en función de λ en el punto donde el campo eléctrico es máximo.

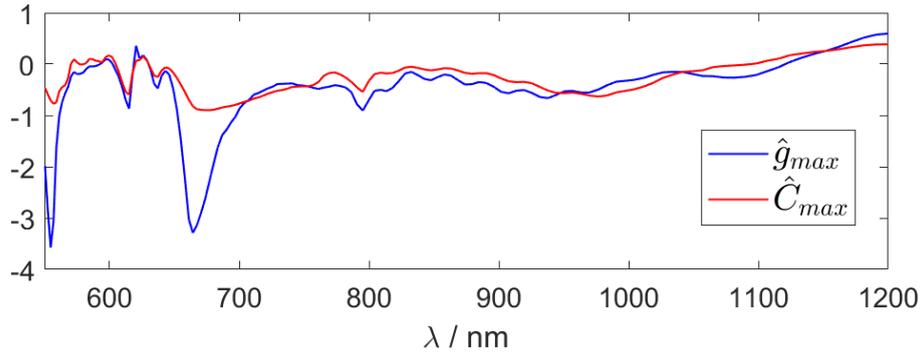


Figura 29: Valores de la quiralidad óptica y el parámetro de disimetría normalizados \hat{C} y \hat{g} en el punto donde el campo eléctrico es máximo en función de la longitud de onda λ .

Se cumple que las longitudes de onda donde el campo magnético es mayor que el eléctrico según la Figura 28 coinciden con que \hat{C} es cercano a uno, y así se favorece que el parámetro de disimetría \hat{g} sea relativamente alto dentro del hueco de la esfera.

Sin embargo, aunque es cierto que las moléculas depositadas en el hueco de la esfera en estas condiciones tendrán una diferencia de absorciones entre enantiómeros **R** y **S** mayor que si no hubiera nanoestructura, no se conseguiría el efecto deseado porque la estructura no se comporta como una nanoantena. La concentración de campo eléctrico en el hueco no es lo suficientemente alta y existen zonas en torno a la esfera con valores más altos, como se observa en la Figura 30 para el caso de $\lambda = 664$ nm, de forma que la señal proveniente de moléculas que se encuentren en torno a la esfera es mayor que las del hueco.

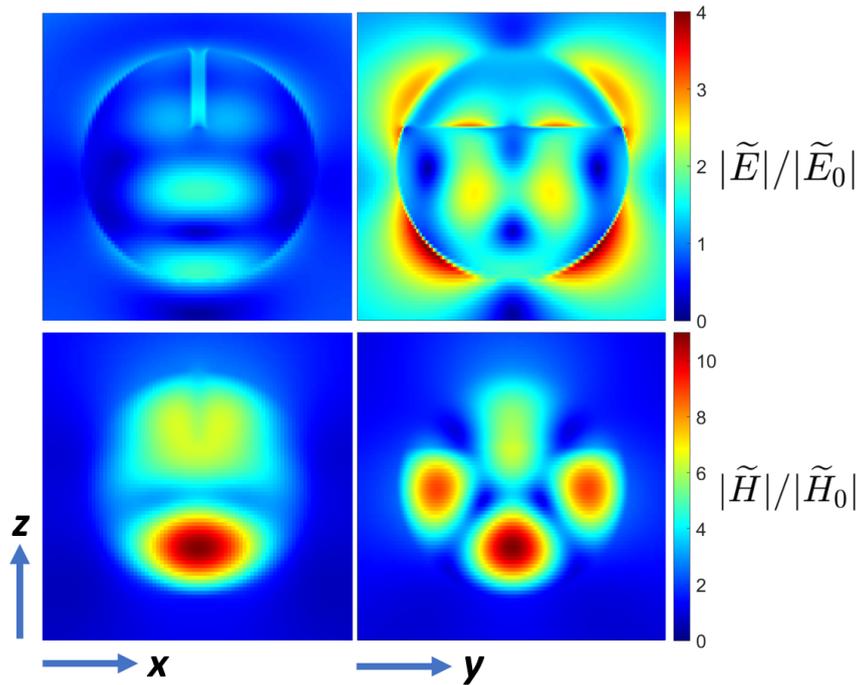


Figura 30: Mapas de campo cercano de los campos eléctrico y magnéticos de la estructura estudiada para $\lambda = 664$ nm y el estado de polarización de la luz incidente $\alpha = 75^\circ$ y $\varphi = 110^\circ$ (planos XZ e YZ).

7. Conclusiones y trabajo futuro

7.1. Conclusiones

En este Trabajo de Fin de Grado se han estudiado los conceptos, técnicas y herramientas necesarias para abordar problemas relacionados con la nanofotónica y se han aplicado a un estudio concreto, el de las estructuras capaces de amplificar el dicroísmo circular, con aplicación directa en detección y caracterización de enantiómeros para farmacología mediante técnicas de espectroscopía de dicroísmo circular.

Se ha seguido un formalismo propuesto en la bibliografía, donde se identifica al parámetro de dissimetría \hat{g} como un parámetro de interés para amplificar el dicroísmo entre enantiómeros. Se ha analizado este planteamiento y concluido que no existe luz “más quirál” que la circularmente polarizada, en contradicción con la bibliografía. En su lugar, se ha visto que los aumentos en \hat{g} son siempre debidos a un aumento del campo magnético por encima del eléctrico, siendo así necesario explorar estructuras que puedan aumentarlo.

Del estudio realizado se ha visto que en el entorno de nanoestructuras que son iluminadas por luz, la magnitud \hat{g} tiene una alta variación espacial y no parece ser posible conseguir volúmenes con un valor de $\hat{g} > 1$ y lo suficientemente grandes y uniformes como para contener a la mayoría de enantiómeros de una muestra a analizar.

En su lugar, se han explorado estructuras del tipo *nanoantena*, capaces de confinar el campo eléctrico en zonas con dimensiones inferiores a la longitud de onda de la luz. Se ha analizado una nanoantena típica formada por un dímero de discos, en este caso los aumentos del campo magnético no eran significativos respecto a los del campo eléctrico.

También se ha propuesto una estructura “split-ball resonator” consistente en una esfera dieléctrica de alto índice de refracción con una hendidura, capaz de actuar como nanoantena. En este caso las concentraciones de campo magnético son mayores pero tampoco se han encontrado buenas condiciones para su aplicación en mejora de medidas de dicroísmo circular.

Además, se ha comprobado que no es necesario usar siempre como luz de excitación la luz circularmente polarizada, que es la comúnmente usada en la bibliografía, sino que a veces se consiguen mejores resultados usando luz elíptica más general e incluso se pueden conseguir buenos resultados incidiendo con luz lineal, que no es quirál, pero puede inducir campos quirales en torno a las estructuras.

Hay que mencionar que aunque en cada caso estudiado aquí se ha trabajado en un rango determinado de longitudes de onda, los resultados son reescalables, es decir, se pueden obtener resultados similares a otra longitud de onda si se reescalan también las dimensiones de las estructuras empleadas.

7.2. Trabajo futuro

Aquí se han explorado estructuras sencillas, con una alta simetría. Podría ser interesante explorar también estructuras más asimétricas que generen respuestas electromagnéticas más variadas en función del estado de polarización de la luz incidente empleada, como variantes de las propuestas en las referencias [21] y [22].

En todos los casos se ha empleado incidencia normal (dirección del eje z), también podría explorarse incidencia oblicua, donde la asimetría que produce podría tener implicaciones en la quiralidad de la propia luz del mismo modo que usando estructuras asimétricas.

Se ha usado silicio por sus bajas pérdidas y abundancia pero existen otros dieléctricos de alto índice que se podrían explorar como el Germanio o Arseniuro de galio, también se podrían explorar metales, que tienen respuestas muy diferentes a los dieléctricos, aunque disipan energía por efecto Joule. Otra posibilidad interesante es explorar estructuras híbridas de metales con dieléctricos.

En este trabajo se ha abordado el estudio de quiralidad y nanofotónica usando el formalismo propuesto por Tang y Cohen en 2010, en él se plantea una aproximación de la absorción de una molécula en presencia de radiación. Este enfoque aborda el problema considerando a la radiación electromagnética independiente de la muestra quiral y no tiene en cuenta el posible cambio en el índice de refracción en función de la polarización de la luz (birrefringencia circular), además existen las limitaciones indicadas por el artículo de Joseph S. Choi y Minhaeng Cho [17]. Así, es de esperar que el estudio quiralidad-nanofotónica no se reduzca de forma fundamental al trabajo de Tang y Cohen y existan otros planteamientos posibles para abordar el problema desde otro punto de vista.

Referencias

- [1] Jianing Chen, Michela Badioli, Pablo Alonso-González, Sukosin Thongrattanasiri, Florian Huth, Johann Osmond, Marko Spasenović, Alba Centeno, Amaia Pesquera, Philippe Godignon, et al. Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons. *Nature*, 487(7405):77–81, 2012.
- [2] Jean-Michel Geffrin, B García-Cámara, R Gómez-Medina, P Albella, LS Froufe-Pérez, Christelle Eyraud, Amelie Litman, Rodolphe Vaillon, F González, M Nieto-Vesperinas, et al. Magnetic and electric coherence in forward-and back-scattered electromagnetic waves by a single dielectric subwavelength sphere. *Nature communications*, 3(1):1–8, 2012.
- [3] J. B. Pendry, L. Martín-Moreno, and F. J. Garcia-Vidal. Mimicking surface plasmons with structured surfaces. *Science*, 305(5685):847–848, 2004.
- [4] Luis M. Liz-Marzán, Catherine J. Murphy, and Jianfang Wang. Nanoplasmonics. *Chem. Soc. Rev.*, 43:3820–3822, 2014.
- [5] Anika Kinkhabwala, Zongfu Yu, Shanhui Fan, Yuri Avlasevich, Klaus Mullen, and William Moerner. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nature Photonics*, 3:654–657, 11 2009.
- [6] Mona Nafari and Josep Miquel Jornet. Metallic plasmonic nano-antenna for wireless optical communication in intra-body nanonetworks. *EAI Endorsed Transactions on Cognitive Communications*, 2(9), 12 2015.
- [7] Aravind Kumar Rengan, Amirali B Bukhari, Arpan Pradhan, Renu Malhotra, Rinti Banerjee, Rohit Srivastava, and Abhijit De. In vivo analysis of biodegradable liposome gold nanoparticles as efficient agents for photothermal therapy of cancer. *Nano letters*, 15(2):842–848, 2015.
- [8] Rod Nave. Linear polarization (<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/phyopt/polclas.html>). [Online; accessed June 23, 2020].
- [9] Wikipedia, the free encyclopedia. Circularly polarized light (<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Circular.Polarization.Circularly.Polarized.Light.Without.Components.Right.Handed.svg>), 2020. [Online; accessed June 23, 2020].
- [10] C.F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Science Series. Wiley, 2008.
- [11] Pablo Albella, M. Ameen Poyli, Mikolaj K. Schmidt, Stefan A. Maier, Fernando Moreno, Juan José Sáenz, and Javier Aizpurua. Low-loss electric and magnetic field-enhanced spectroscopy with subwavelength silicon dimers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(26):13573–13584, 2013.
- [12] Wikipedia, the free encyclopedia. FDTD yee grid (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:FDTD_Yee_grid_2d-3d.svg), 2020. [Online; accessed June 22, 2020].
- [13] T. W. Graham Solomons and Craig B. Fryhle. *Organic chemistry*, chapter 5.5 More about biological significance of chirality. Wiley, 10th edition, 2011.
- [14] Hans-Ulrich Blaser. Chirality and its implications for the pharmaceutical industry. *Rendiconti Lincei*, 24:213–216, 09 2013.

- [15] Sharon M Kelly, Thomas J Jess, and Nicholas C Price. How to study proteins by circular dichroism. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics*, 1751(2):119–139, 2005.
- [16] Yiqiao Tang and Adam E. Cohen. Optical chirality and its interaction with matter. *Phys. Rev. Lett.*, 104:163901, Apr 2010.
- [17] Joseph S. Choi and Minhaeng Cho. Limitations of a superchiral field. *Phys. Rev. A*, 86:063834, Dec 2012.
- [18] D M Lipkin. Existence of a new conservation law in electromagnetic theory. *J. Math. Phys.*, 5(5):696–700, 1964.
- [19] Pablo Albella, Rodrigo Alcaraz de la Osa, Fernando Moreno, and Stefan A Maier. Electric and magnetic field enhancement with ultralow heat radiation dielectric nanoantennas: considerations for surface-enhanced spectroscopies. *Acs Photonics*, 1(6):524–529, 2014.
- [20] Martín Caldarola, Pablo Albella, Emiliano Cortés, Mohsen Rahmani, Tyler Roschuk, Gustavo Grinblat, Rupert F Oulton, Andrea V Bragas, and Stefan A Maier. Non-plasmonic nanoantennas for surface enhanced spectroscopies with ultra-low heat conversion. *Nature communications*, 6(1):1–8, 2015.
- [21] Faustino Reyes Gomez, J Ricardo Mejía-Salazar, and Pablo Albella. All-dielectric chiral metasurfaces based on crossed-bowtie nanoantennas. *ACS omega*, 4(25):21041–21047, 2019.
- [22] F Reyes Gómez, Osvaldo N Oliveira Jr, Pablo Albella, and JR Mejía-Salazar. Enhanced chiroptical activity with slotted high refractive index dielectric nanodisks. *Physical Review B*, 101(15):155403, 2020.
- [23] Yang Zhao, Amir N Askarpour, Liuyang Sun, Jinwei Shi, Xiaoqin Li, and Andrea Alù. Chirality detection of enantiomers using twisted optical metamaterials. *Nature communications*, 8(1):1–8, 2017.
- [24] Jan Schäfer. Matscat (<https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/36831-matscat>). MATLAB Central File Exchange. Retrieved June 17, 2020.
- [25] Chi-Sing Ho, Aitzol Garcia-Etxarri, Yang Zhao, and Jennifer Dionne. Enhancing enantioselective absorption using dielectric nanospheres. *ACS Photonics*, 4(2):197–203, 2017.
- [26] Michelle L. Solomon, Jack Hu, Mark Lawrence, Aitzol García-Etxarri, and Jennifer A. Dionne. Enantiospecific optical enhancement of chiral sensing and separation with dielectric metasurfaces. *ACS Photonics*, 6(1):43–49, 2019.
- [27] Arseniy I Kuznetsov, Andrey E Miroshnichenko, Yuan Hsing Fu, Vignesh Viswanathan, Mohsen Rahmani, Vytautas Valuckas, Zhen Ying Pan, Yuri Kivshar, Daniel S Pickard, and Boris Luk’yanchuk. Split-ball resonator as a three-dimensional analogue of planar split-rings. *Nature communications*, 5(1):1–8, 2014.