

***Facultad
de
Ciencias***

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LAS
RESPUESTAS ÓPTICA Y TÉRMICA DE
SISTEMAS PLASMÓNICOS**

(Computational Study of the Optical and Thermal
Responses of Plasmonic Systems)

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autor: Hugo Pais Lemos

Director: Pablo Albella Echave

Co-Director: Lucas Vázquez Besteiro

Julio - 2025

Dedicado a Manuel Pais

Agradecimientos

Me gustaría agradecer en este trabajo a todas esas personas sin las cuales esto un hubiera sido posible, empezando por mis padres y mi hermano. Por otra parte, dar las a mis amigos de Santander, quienes tanto me han ayudado a lo largo de la carrera y tantos buenos momentos me han dado. Finalmente, también agradecer a Lucas por introducirme en el mundo de la plasmónica y por su gran implicación en este trabajo.

Índice

1. Introducción.....	1
2. Teoría.....	2
2.1. Teoría electromagnética.....	2
2.2. Interacción con la materia.....	4
2.2.1. Teoría de Drude.....	7
2.2.2. Fenomenología plasmónica.....	11
2.2.3. Aproximación cuasiestática.....	13
2.3. Respuesta termoplasmónica.....	15
2.3.1. Aproximación a la respuesta térmica de una esfera.....	17
3. Descripción del sistema y procedimiento.....	19
3.1. Caracterización del sistema físico.....	19
3.2. COMSOL y método del elemento finito.....	22
3.3. Descripción de las nanopartículas utilizadas y procedimiento.....	24
4. Resultados.....	28
4.1. Esfera.....	28
4.2. Varilla.....	31
4.3. Dímero esfera-barra.....	34
4.4. Sistema de 16 esferas.....	37
5. Conclusiones.....	42

Resumen

Este trabajo busca, ante todo, estudiar las bases fundamentales de la plasmónica e interpretar sus respuestas óptica y térmica a partir de simulaciones computacionales. Para ello, se simulan sistemas de nanopartículas de oro, sometidos a radiación electromagnética. De cara a las simulaciones y a obtención de resultados numéricos, se emplea el programa *COMSOL Multiphysics*, que parte de las ecuaciones de Maxwell y las ecuaciones de calor, resolviéndolas para cada sistema a través del método de los elementos finitos. Para la interpretación de las respuestas plasmónicas, se realiza un estudio de sus secciones eficaces e incremento térmico con dependencia espectral, así como de las respuestas locales de distribución de cargas, campo eléctrico y temperatura. Los sistemas analizados consisten en dos geometrías fundamentales: la esfera y la barra, así como combinaciones de ellas para el estudio de modos híbridos.

Palabras clave: plasmónica, resonancia, nanopartícula, oro, acoplamiento

Abstract

This work aims, above all, to study the fundamental principles of plasmonics and to interpret its optical and thermal responses through computational simulations. To that end, gold nanoparticle systems subjected to electromagnetic radiation are simulated. For the simulations and numerical result processing, the COMSOL Multiphysics software is used, which is based on Maxwell's equations and heat equations, solving them for each system through the finite element method. To interpret the plasmonic responses, an analysis of the effective cross-sections and spectral-dependent thermal increase is conducted, as well as the local responses of charge distribution, electric field, and temperature. The analyzed systems consist of two fundamental geometries: the sphere and the rod, as well as combinations of both for the study of hybrid modes.

Keywords: plasmonics, resonance, nanoparticle, gold, coupling

1. Introducción

La nanofotónica es la ciencia que estudia el comportamiento de la luz y su interacción con materiales a escala nanométrica, es decir, en dimensiones menores a la longitud de onda de la luz visible. A esta escala, la luz presenta fenómenos únicos que permiten su manipulación precisa, superando las limitaciones de la óptica convencional. Y es en esta gran rama de la física en donde se enmarca el tema de este trabajo: la plasmónica.

La plasmónica se fundamenta en la interacción entre la luz y los electrones libres en los metales, dando lugar a oscilaciones electrónicas colectivas conocidas como plasmones. Este proceso cobra suma importancia bajo una condición: la resonancia plasmónica. La resonancia se da cuando la frecuencia de la luz coincide con la frecuencia natural de la nanopartícula, produciéndose así un gran incremento del campo eléctrico. Esta resonancia depende de diversos factores, como la geometría de la partícula, el material, el entorno dieléctrico o la longitud de onda de la luz incidente; los cuales, en su mayoría pueden ser parcial o totalmente controlados. Sin embargo, el aumento de campo eléctrico y la capacidad de confinarlo en regiones del orden de los nanómetros no son las únicas características resaltables; sino que el material, consecuencia de pérdidas energéticas por efecto Joule, también responde térmicamente.

Estas propiedades hacen de los sistemas plasmónicos una herramienta valiosísima en multitud de campos diferentes, siendo especialmente atractivos para aplicaciones que requieren alta sensibilidad y control a escala nanométrica, tales como la detección molecular, la mejora de la eficiencia en celdas solares, la imagenología biomédica o el desarrollo de circuitos optoelectrónicos ultracompactos. Y es que, en los últimos años, los avances en técnicas de fabricación y modelado han permitido un control cada vez más preciso de las propiedades ópticas y térmicas de estos sistemas. En particular, el uso de métodos computacionales, como el que aquí se usa, ha demostrado ser una técnica fundamental para estudiar y predecir el comportamiento de estructuras plasmónicas, sin necesidad de recurrir a prototipos físicos.

En este contexto, el estudio de las respuestas óptica y térmica de sistemas plasmónicos resulta crucial para el desarrollo de nuevas tecnologías basadas en la manipulación de la luz a escala nanométrica.

2. Teoría

En este título se abordan las bases teóricas sobre las que se fundamenta este trabajo. Para ello se considera partir de las leyes de Maxwell para deducir el carácter ondulatorio de la luz. Tras esto se describe la parte más importante de la teoría: la interacción luz-materia y como se da lugar al fenómeno plasmónico, en donde el modelo de Drude juega un papel fundamental. Y, para terminar, se establecen los fundamentos para la obtención de la respuesta termoplasmónica.

2.1. Teoría electromagnética

Desde el punto de vista más elemental, la plasmónica, que se describe más en detalle en una sección posterior, aborda casos específicos de la interacción entre radiación electromagnética con la materia en la nanoescala, y sus consecuentes respuestas óptica y térmica. Este contexto hace que sea apropiado partir del electromagnetismo clásico para desarrollar el marco teórico; constituyendo, de esta manera, las Leyes de Maxwell el punto de partida. Las leyes de Maxwell, escritas a continuación de forma diferencial (ecuaciones 1.1-1.4), establecen las relaciones entre las principales magnitudes electromagnéticas, siendo E el campo eléctrico, B la inducción magnética, J la densidad de corriente, ρ la densidad de carga, ϵ_0 la permitividad eléctrica del vacío y μ_0 la permeabilidad magnética del vacío:

$$\nabla \cdot E = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad 1.1$$

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad 1.2$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad 1.3$$

$$\nabla \times B = \mu_0 J + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} \quad 1.4$$

El desarrollo dado a continuación demuestra, a partir de las ecuaciones de Maxwell, el carácter ondulatorio de la propagación de campos electromagnéticos en ausencia de cargas ($\rho = 0$) y corrientes ($J = 0$). Aplicando el rotacional a ambos lados de la igualdad en la Ley de Faraday-Lenz (1.2):

$$\nabla \times (\nabla \times E) = \nabla \cdot (\nabla \cdot E) - \nabla^2 E = \nabla \times \left(-\frac{\partial B}{\partial t} \right) = -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times B) \quad 1.5$$

Como el sistema no tiene cargas, que actuarían como fuentes del campo eléctrico: $\nabla \cdot E = 0$. Al aplicar la ley de Ampère-Maxwell (1.4) en ausencia de corrientes en la parte derecha, la ecuación se puede escribir como:

$$\nabla^2 E = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} \quad 1.6$$

Esta ecuación obtenida tiene la forma de la ecuación de una onda; cuya velocidad en el vacío es: $c_0 = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}}$.

Realizando un desarrollo análogo, pero usando las ecuaciones 1.3 y 1.4, se obtiene la ecuación de onda para el campo magnético:

$$\nabla^2 B = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial B}{\partial t} \quad 1.7$$

Como se puede apreciar, la velocidad de propagación del campo magnético es igual al del campo eléctrico. De esta manera se deduce que ambos campos se propagan de manera acoplada como una sola onda electromagnética con velocidad c en el vacío; y esto sucede de manera que el plano de oscilación del campo E es perpendicular al del plano B . Para establecer la relación entre ambos, es necesario introducir el vector de onda, \vec{k} , que se define como el vector de módulo $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$, y de dirección de propagación de la onda, de modo que este vector satisface la ecuación 1.8.

$$\vec{B} = \frac{1}{c} (\vec{k} \times \vec{E}) \quad 1.8$$

Las soluciones a estas ecuaciones de onda se pueden escribir como superposición de ondas planas; de modo que el campo eléctrico obedece la siguiente expresión:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cdot \exp[i(\vec{k}\vec{r} \pm \omega t)] \quad 1.9$$

En donde ω es la frecuencia angular de la onda y \vec{r} el vector posición. Para estudiar la evolución del campo eléctrico en un punto dado, la ecuación (1.9) deja de tener dependencia del vector posición, simplificándose su expresión, al obviar la fase relativa dada por la elección de \vec{r} .

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad 1.10$$

2.2. Interacción con la materia

Hasta este punto se ha desarrollado una teoría electromagnética desde un enfoque general, para explorar la propagación de energía a través de radiación electromagnética; sin embargo, no se ha tenido en cuenta la presencia de materia, la cuál es un aspecto fundamental de este trabajo. Para ello, se procede a estudiar el caso concreto de los conductores, puesto que es el tipo de material con relevancia en el estudio de la plasmónica. Los conductores pueden dar soporte a resonancias plasmónicas, discutidas más adelante, porque hospedan electrones móviles en su banda de conducción que pueden desplazarse en respuesta a un campo eléctrico externo. Debido a esto, es relevante esbozar un marco teórico que permita desarrollar intuiciones acerca del comportamiento de estos electrones de conducción y las propiedades que se siguen de ello. Con este fin, la teoría de Drude (sección 2.2.1.), proporciona herramientas útiles; no obstante, en primer lugar, es preciso plantear una serie de procesos y magnitudes más generales con las que se trabajará a partir de ahora.

Una magnitud capital dentro de la interacción luz materia es la ya antes mencionada permitividad eléctrica (ϵ), ya que esta función (constante en el vacío) es la que establece como se comportan los campos eléctricos dentro de un material, y forma parte, directa o indirectamente, de todas las ecuaciones que definen su respuesta óptica. Cabe adelantar que el medio en el que se encuentran los sistemas estudiados es el aire, el cual tiene una permitividad constante prácticamente igual a la del vacío, por lo que, a partir de ahora, se utiliza ϵ_0 para denotar, indistintamente de la del vacío, la permitividad del aire. Sin embargo, dentro de los materiales metálicos, que son de los que las nanopartículas estudiadas están compuestas, la permitividad deja de ser constante para depender de la frecuencia de la luz, y adquiere una dimensión real y una compleja, donde cada una está relacionada con un fenómeno físico distinto. A esta permitividad del material se la denota en este trabajo como ϵ , y su naturaleza se desarrolla en la sección 2.2.1.

Al interactuar un campo eléctrico con un medio material, el medio responde produciendo un desplazamiento de cargas, generándose así una respuesta que en el extremo estático crea un campo interno que se opone al efecto del campo externo. Esta respuesta está caracterizada por el vector polarización (P).¹

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} \quad 2.1$$

siendo χ la susceptibilidad eléctrica, que representa la capacidad de un material para ser polarizado, y de la cual dependen las permitividades del material, satisfaciendo la siguiente igualdad:

$$\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi) \quad 2.2$$

Con esto, cabe definir el vector desplazamiento (D) que engloba el campo eléctrico y la respuesta del material:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \vec{E} \quad 2.3$$

Cuando la corriente producida es debida únicamente a la polarización, debido a la ausencia de fuentes externas, el rotacional del campo magnético es nulo, por lo que se puede reescribir la Ley de Ampere-Maxwell (1.4) como:

$$J(t) = -\frac{dD(r, t)}{dt} = i\omega \epsilon E e^{-i\omega t} \quad 2.4$$

Con el objetivo de estudiar la energía transportada por las ondas electromagnéticas, se establecen dos magnitudes fundamentales. En primer lugar, el vector de Poynting (\vec{S}) se define como el producto vectorial entre los campos eléctrico y magnético (en consecuencia, apunta en dirección de propagación de la onda):

$$\vec{S} = \vec{E} \times \mu \vec{B} \quad 2.5$$

Si se promedia temporalmente el módulo del vector de Poynting se obtiene la intensidad (I), que es la magnitud escalar que establece la cantidad promedio de energía transportada por la luz por unidades de tiempo y área, y, en el contexto de ondas planas, se puede calcular a partir de la ecuación (2.6)¹, donde n es el índice de refracción del medio en el que se encuentra ($n = c_0/c$).

$$I = \frac{1}{2} n c_0 \epsilon_0 |E_0|^2 \quad 2.6$$

La intensidad es fundamental de cara a la interpretación de las respuestas óptica y térmica, ya que se relaciona directamente con la producción de calor (Q) a partir de la sección eficaz de absorción, σ_{abs} , que se describe a continuación.

Cuando la luz interactúa con una muestra de materia pueden producirse numerosos procesos, como reflexión, difracción... No obstante, en lo que compete al estudio de las respuestas óptica y térmica de la plasmónica, el número de procesos se puede reducir a cuatro: transmisión, extinción, absorción y esparcimiento. La transmisión hace referencia a la luz que continúa su trayectoria inicial; y la extinción alude a la luz que no se transmite. Dentro del proceso de extinción están las dos interacciones restantes: el esparcimiento consiste en el cambio de trayectoria de la luz al interactuar con la partícula; y la absorción es el fenómeno mediante el cual los electrones de la partícula captan la luz incidente, y como consecuencia se excitan. La absorción constituye el proceso más importante en este contexto, ya que es mediante las pérdidas resistivas de energía de los electrones excitados como se produce la respuesta térmica, que viene detallada en el título 1.3. Tanto la extinción como la absorción y el esparcimiento tienen como magnitud asociada la sección eficaz (σ), que representa la superficie efectiva de la partícula que experimenta cada una de estas interacciones:

$$\sigma_{abs} = \frac{Q}{I} \quad 2.7$$

$$\sigma_{esp} = \frac{1}{I} \int_A \vec{S} \cdot \vec{n} dA \quad 2.8$$

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{esp} \quad 2.9$$

Cabe esclarecer que en la ecuación (2.8) que el vector \vec{n} representa el vector normal a la superficie, y el diferencial de superficie cerrada que rodea a la partícula se denota como dA , para no provocar confusión con el vector de Poynting. Estas magnitudes son de enorme utilidad a lo largo de todo este estudio para interpretar de manera precisa la respuesta electromagnética.

2.2.1. Modelo de Drude

Debida a su diferencia de masas, el movimiento de los núcleos atómicos es mucho más lento que el de los electrones. Para comprender distintas propiedades de la materia, podemos centrarnos en entender la respuesta electrónica, estableciendo como aproximación el que los núcleos se consideran fijos en una red cristalina, construida por los electrones de sus capas completas, y con los electrones de sus capas externas poblando una banda de conducción en las que se comportan como electrones “casi” libres (es decir, caracterizados por una masa efectiva que da cuenta de su interacción con la red). Si a esta caracterización le añadimos una perspectiva simplificadora en la cual consideramos a los electrones como partículas clásicas con movimiento balístico y que no interactúan entre ellas, llegamos al modelo de electrones libres de Drude, que se desarrolla a continuación.

La teoría de Drude es importante para este trabajo por dos principales razones: en primer lugar, proporciona una buena aproximación de la permitividad eléctrica del metal para longitudes de onda largas y permite entender su tendencia en regiones espectrales que dan soporte a las resonancias plasmónicas; en segundo lugar, la comprensión del comportamiento de estos electrones libres bajo este modelo proporciona una idea intuitiva, aunque imprecisa, de la dinámica electrónica.

Dentro de este modelo, el conjunto de electrones de la banda de conducción de un metal se trata como un gas ideal de partículas libres que no interactúan entre sí y mueven en trayectorias rectas, estando confinadas dentro del sólido. En ausencia de campos externos, la única interacción electrónica contemplada dentro del modelo son las colisiones con los núcleos, que se producen de forma instantánea, y tras las cuales los electrones cambian aleatoriamente su dirección de movimiento. La probabilidad de que un electrón sufra una colisión por unidad de tiempo se denomina tasa de amortiguamiento (γ); y es la inversa del tiempo promedio que transcurre entre dos colisiones de un mismo electrón (τ), también llamado tiempo de relajación: $\tau = \gamma^{-1}$. Estas colisiones constituyen un fenómeno

muy significativo en este trabajo, ya que, a través de ellas, los electrones alcanzan el equilibrio térmico con la red cristalina.

Para describir matemáticamente el comportamiento electrónico, se utiliza la ecuación del movimiento:

$$\frac{d\langle\vec{p}(t)\rangle}{dt} = -\frac{\langle\vec{p}(t)\rangle}{\tau} + \langle\vec{F}(t)\rangle \quad 2.11$$

siendo \vec{p} y \vec{F} el vector momento lineal y el vector fuerza respectivamente.

Como en este trabajo se estudia la interacción de la luz con el metal, la fuerza a la que se someten los electrones es la resultante de la interacción entre su carga (e) y el campo eléctrico oscilante, descrito por la ecuación (1.10):

$$\langle\vec{F}(t)\rangle = -e\vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad 2.12$$

Al mismo tiempo, al ser el campo eléctrico quién domina la dinámica electrónica, el momento lineal promedio depende únicamente de él; consecuentemente, para resolver la ecuación diferencial se propone una solución que tome la forma del producto del momento por un fasor: $\langle\vec{p}(t)\rangle = \langle\vec{p}\rangle e^{-i\omega t}$. Sustituyendo entonces la expresión de la fuerza y momento en (2.11) se tiene que:

$$\frac{d(\langle\vec{p}\rangle e^{-i\omega t})}{dt} = -\frac{\langle\vec{p}\rangle e^{-i\omega t}}{\tau} - e \cdot \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad 2.13$$

Desarrollando esta igualdad se obtiene la expresión para el momento lineal:

$$\langle\vec{p}\rangle = -\frac{e \cdot \vec{E}}{1 - i\omega\tau} \tau \quad 2.14$$

Una forma de obtener la permitividad eléctrica es partiendo de la Ley de Ohm, que establece la relación entre el campo eléctrico y la densidad de corriente eléctrica (\vec{J}),

linealmente dependientes entre ellas, y cuya constante de proporcionalidad se corresponde con la conductividad (σ). La densidad de corriente representa la cantidad de carga por unidad de tiempo que atraviesa un área perpendicular a su flujo, y se define en la ecuación (2.15), en función de los parámetros: densidad de carga (n), carga del electrón y masa efectiva (m).

$$\vec{j} \equiv -n e \langle \vec{v} \rangle = -\frac{n e}{m} \langle \vec{p} \rangle = \frac{n e^2 \tau \vec{E}}{m (1 - i\omega\tau)} \quad 2.15$$

De esta manera, se desarrolla la Ley de Ohm para obtener la conductividad de Drude:

$$\sigma_D = \frac{\vec{j}}{\vec{E}} = \frac{n e^2 \tau}{m (1 - i\omega\tau)} \quad 2.16$$

Para obtener la ecuación general de la permitividad dentro del modelo de Drude, basta con sustituir en la ecuación (2.2) la relación entre la susceptibilidad y la conductividad:

$\chi_D(\omega) = \frac{\sigma_D(\omega)}{\varepsilon_0 \omega}$; resultando:

$$\varepsilon_D(\omega) = \varepsilon_0 \left[1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \right] \quad 2.17$$

siendo ω_P la frecuencia de plasma:

$$\omega_P^2 = \frac{e^2 n}{\varepsilon_0 m} \quad 2.18$$

Cabe destacar que, en los metales reales, la permitividad de Drude no se corresponde de forma exacta con el valor de la permitividad ($\varepsilon(\omega)$), sino que también influye la permitividad debida a las transiciones electrónicas de interbanda ($\Delta\varepsilon_{\text{interbanda}}$), de modo que la permitividad total es la suma de $\varepsilon_D(\omega)$ y $\Delta\varepsilon_{\text{interbanda}}(\omega)$. La razón de este término reside en la configuración electrónica del oro: cada átomo contribuye con el electrón del orbital 6s a la nube de electrones libres, que es el más externo; sin embargo, al aumentar la energía del fotón, desde $\lambda = 550$ nm hacia longitudes más cortas, se producen

transiciones ópticas desde el orbital 5d a estados desocupados en el orbital 6s. Estas transiciones son semejantes a las que crean pares electrón-hueco en semiconductores.

De esta manera, para ondas de altas energías la permitividad por transiciones de interbanda se suma a la respuesta a transiciones intrabanda descritas por el modelo de Drude, mientras que, para longitudes de onda más larga, que son las relevantes para nuestro estudio sobre plasmónica es el caso del régimen de energías empleado en este estudio.

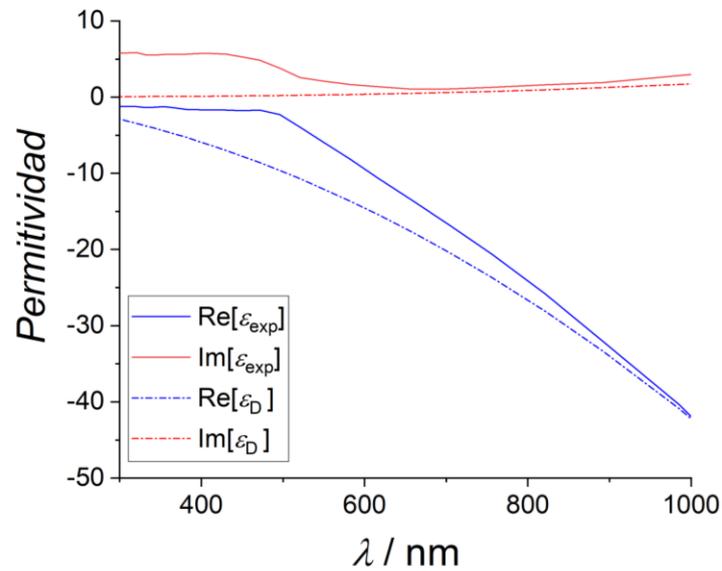


Figura 1. Representación de las componentes real e imaginaria de la permitividad del oro extraídas de Johnson and Christy² (líneas continuas) en comparación a las permitividades calculadas a partir del modelo de Drude (líneas discontinuas).

La Figura 1 permite visualizar como para longitudes de onda en torno a los 400 nm la permitividad debida a interbandas afecta claramente a la precisión de la permitividad de Drude, sin embargo, según la longitud de onda crece, el modelo de Drude se va acercando a valores muy próximos a los reales, ya que en estas frecuencias la contribución de las interbandas es mucho menor.

2.2.2. Fenomenología plasmónica

Al someter a los electrones del metal a un campo eléctrico constante, experimentan una fuerza eléctrica: $\vec{F} = -e\vec{E}$; de modo que obedeciendo a la ecuación (2.11), se desplazan de su posición de equilibrio en dirección inversa a la del campo. Y, si se considera un metal finito, terminarán depositándose en el extremo del sólido opuesto a la dirección del campo eléctrico. Cuando el campo eléctrico cesa, los electrones buscan reestablecer su posición de equilibrio; pero, al partir de una posición inicial con una determinada energía potencial debido al desplazamiento inducido por el campo, incurren en un movimiento oscilatorio en el que pasan periódicamente por la posición de equilibrio sin polarización. Este movimiento oscilatorio, que será finito debido a la disipación de energía (dentro de la perspectiva del modelo de Drude, por colisiones con los núcleos de la red cristalina, que da lugar al término γ), sucede a una de las “frecuencias naturales” del sistema. Sabiendo esto, podemos anticipar que este sistema se excita de forma resonante si la perturbación externa excita preferentemente esta frecuencia natural.

Es bajo este contexto en donde la luz vuelve a la discusión, siendo esta, en lugar de campos constantes, la que excita una nanopartícula conductora. Como se ha indicado con anterioridad, la luz es una onda electromagnética, y es la interacción entre su campo eléctrico oscilante y la partícula lo que da lugar al fenómeno plasmónico. Análogamente al campo eléctrico constante, los electrones, al interactuar con el campo eléctrico de la luz, de frecuencia ω , sufren una fuerza en la dirección opuesta a la del vector \vec{E} de la perturbación externa. A frecuencias bajas, al adquirir éstos valores que oscilan entre $|E_{m\acute{a}x}|$ y $-|E_{m\acute{a}x}|$, los electrones se moverán de un extremo a otro de la partícula, tal y como se describe en la ecuación (2.11). En este rango de bajas energías vive el comportamiento metálico clásico, en el que la respuesta de polarización electrónica es rápida en comparación con la frecuencia de oscilación del campo externo. La plasmónica entra en acción cuando la frecuencia de la radiación toma valores más altos, cercanos al de la frecuencia natural de la partícula, de forma que ambas oscilaciones se acoplan, incrementando enormemente sus amplitudes, maximizando la transferencia de energía y produciendo grandes campos eléctricos, en lo que se denomina resonancia plasmónica. Desde otra perspectiva, se puede interpretar al plasmón como la cuasipartícula que representa las oscilaciones colectivas de las cargas libres bajo esta condición de resonancia.

Los plasmones se dividen en dos tipos: plasmones superficiales (SPR) y plasmones localizados (*LSPR*). Los primeros son las oscilaciones de las cargas confinadas en la interfase entre el metal y un dieléctrico. Los segundos, son las oscilaciones de la nube de electrones de todo el volumen del sólido, y constituyen el sujeto de estudio de este trabajo.

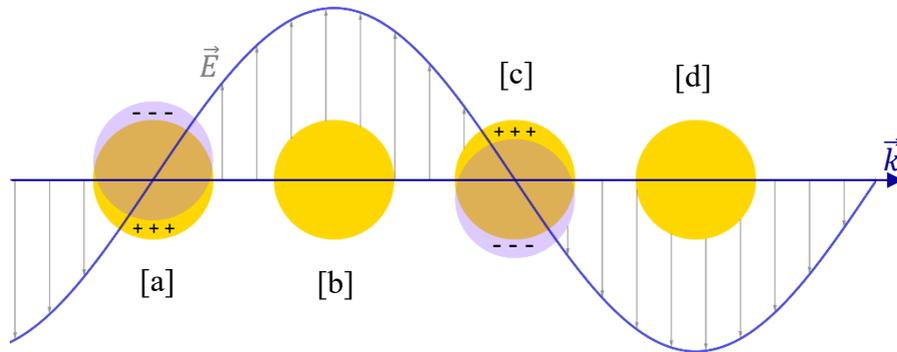


Figura 2. Representación del proceso de resonancia plasmónica de una nanopartícula (circunferencia amarilla) percibiendo dos fases diferentes (a, b, c y d) de una onda electromagnética (función azul), donde las circunferencias moradas semitransparentes representan el desplazamiento de su carga libre.

La Figura 2 es muy esclarecedora, ya que representa el comportamiento de las cargas libres de la partícula en función de la fase de la onda a la que está expuesta bajo resonancia. En el momento en el que las cargas libres alcanzan el extremo de la partícula y poseen una energía potencial máxima (a y c), el sentido del campo eléctrico se invierte, reforzando así el movimiento hacia el otro extremo. Cuando el campo es máximo (b y d) las cargas pasan por la posición de equilibrio con energía cinética máxima.

Una característica fundamental de la resonancia plasmónica es su dependencia de las dimensiones del material. Como se puede apreciar en la Figura 2, para que la resonancia plasmónica se produzca, la inversión del sentido del campo eléctrico debe coincidir con el momento en el que las cargas libres alcanzan su máximo desplazamiento con respecto a la posición de equilibrio; de modo que la longitud de onda resonante depende del tiempo que tardan las cargas en desplazarse de un extremo a otro. Al mismo tiempo, el tiempo que les toma a las cargas oscilar depende de la longitud comprendida entre ambos. De esta forma, una partícula más pequeña supone un menor tiempo de desplazamiento para las cargas, lo que se traduce en una frecuencia de resonancia mayor, o, lo que es lo mismo, en una longitud de onda de resonancia menor.

Otro fenómeno de suma relevancia en plasmónica en relación a sistemas de más de una nanopartícula es el acoplamiento. Cuando las partículas están lo suficientemente cerca entre ellas, la polarización de una de ellas afecta al campo percibido por la vecina, dando pie a modos colectivos *interpartícula*, cuya respuesta difiere de la que tendría cada estructura de manera aislada. De forma análoga al enlace molecular, el acoplamiento no se da de una sola forma, sino que, se generan varios modos, de altas y bajas energías, que son o no excitados en función de la frecuencia de la onda que se les irradia. Así, el modo de baja energía, que dentro de la analogía equivale al modo enlazante, se da cuando los electrones de varias partículas vecinas viajan en la misma dirección coordinadamente, y su respuesta electromagnética es mayor que la de su contraparte individual. El modo de alta energía (análogo al modo molecular antienlazante) se produce cuando las cargas de las partículas se desplazan en direcciones opuestas (oposición de fase), y produce una respuesta menor. Esta diferencia en la magnitud de las respuestas ópticas se debe a que en el modo de baja energía los dipolos de las partículas interfieren constructivamente, por lo que el momento dipolar total es mucho mayor que el de las partículas individuales, mientras que para el modo de alta energía sucede el caso contrario, pues la interacción es destructiva. Consecuencia de este proceso son los puntos calientes (más conocidos como *hot spots* en inglés). Estos puntos calientes consisten en un gran aumento de la intensidad de campo eléctrico en la región comprendida entre dos partículas acopladas en fase, debido a que el campo producido por las cargas libres en el extremo de una partícula es incrementado debido al campo eléctrico producido por las cargas de signo contrario presentes en el extremo de la partícula colindante.

2.2.3. Aproximación cuasiestática

Dentro del campo de la plasmónica, es habitual estudiar nanoestructuras con formas complejas y tamaños relativamente grandes. Pero una buena parte de las propiedades y aplicaciones de interés que se estudian en el campo pueden estudiarse de mano de partículas pequeñas, mucho más pequeñas que su longitud de onda resonante. Las discutiré aquí porque ofrecen un modo muy accesible de explorar distintas nociones acerca de su interacción con la luz. Una manera de obtener soluciones aproximadas para nanopartículas pequeñas es utilizando la aproximación cuasiestática. Esta aproximación consiste en considerar que todos los puntos de la partícula están dentro de la misma fase, lo que quiere decir que perciben la misma intensidad de campo eléctrico en cada instante. Para obtener la mayoría de los resultados de este trabajo no se ha utilizado esta aproximación, no obstante, constituye una forma precisa de predecir los resultados para las nanoesferas mediante cálculos simples.

A diferencia de la teoría anterior y posteriormente planteada, la cual se desarrolla originalmente, para el desarrollo dado en este título 2.2.3., se ha seguido el formalismo del libro *Introduction to Metal-Nanoparticle Plasmonics*¹.

Para obtener los resultados dentro de la aproximación cuasiestática, se parte del potencial eléctrico, que representa el trabajo que realiza el campo en un punto por unidad de carga, y satisface la expresión:

$$E = -\nabla\Phi \quad 2.31$$

Por lo que se puede escribir en coordenadas polares como: $\Phi = -r E \cos(\theta)$. Este potencial se puede desarrollar mediante polinomios de Legendre, que toman diferentes expresiones en función de si se evalúa dentro o fuera de la partícula.

$$\Phi(r, \theta) = \begin{cases} \sum_{l=1}^{\infty} A_l r^l P_l[\cos(\theta)] & \text{si } r \leq a \\ \sum_{l=1}^{\infty} B_l r^{-(l+1)} P_l[\cos(\theta)] - rE \cos(\theta) & \text{si } r > a \end{cases} \quad 2.32$$

[Wiley] Las condiciones de contorno usadas implican que tanto el potencial como el vector desplazamiento sean continuos, y al aplicarse se obtienen los coeficientes A_l y B_l :

$$A_1 = \frac{-3\varepsilon_0 E}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \quad 2.33$$

$$B_1 = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)E a^3}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \quad 2.34$$

Donde los modos con l mayor a 1 no dependen del campo eléctrico, y por lo tanto no son excitables. Considerando entonces este desarrollo en orden 1, la ecuación del potencial se traduce físicamente como la expresión del mismo para un dipolo apuntando sobre un determinado eje (z) con momento dipolar μ :

$$2.35$$

$$\Phi = \frac{\mu z}{\varepsilon_0 r^3}$$

Para conocer la longitud de onda de resonancia bajo esta aproximación, es de enorme utilidad abordar el estudio en función de la polarizabilidad α . Esta magnitud, se define como: $\alpha \equiv \mu / E$; y físicamente representa la capacidad de la nanopartícula para presentar un comportamiento dipolar, de modo que la resonancia se encuentra en donde la polarizabilidad es máxima. Atendiendo a la ecuación (2.35), α se puede escribir como:

$$\alpha = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)\varepsilon_0 a^3}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \quad 2.36$$

Por ende, es fácil deducir que la resonancia se presenta bajo la condición de $\text{Re}[\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_0] = 0$; o, lo que es lo mismo, de $\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_0$.

Así mismo y para este caso, las ecuaciones para las secciones eficaces se pueden reescribir como:

$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi k}{\varepsilon_0} \text{Im}[\alpha] = 4\pi k a^3 \text{Im} \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right] \quad 2.37$$

$$\sigma_{esp} = \frac{8\pi\omega^4}{3c^4} |\alpha|^2 = \frac{8}{3} \pi k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right|^2 \quad 2.38$$

2.3. Respuesta termoplasmónica

Parte fundamental de este trabajo es el estudio de la respuesta térmica que se obtiene mediante la resonancia plasmónica, tema que se aborda a continuación. En primer lugar, es importante motivar el estudio del fotocalentamiento plasmónico. Una de las características fundamentales de la plasmónica es la capacidad de concentrar energía electromagnética en regiones espaciales en la nanoescala. Esto permite usar este fenómeno en aplicaciones ópticas, para controlar y modificar la propagación de la luz, o para concentrar fuertes campos eléctricos en regiones muy pequeñas para excitar

preferentemente sistemas en contacto con las partículas plasmónicas, como se explota en SERS (*surface-enhanced Raman spectroscopy*, en sus siglas en inglés). Sin embargo, el fenómeno plasmónico existe en medios disipativos, en los que la energía almacenada en la oscilación electrónica se pierde, o comparte con la red cristalina, como comentamos cualitativamente al hablar del modelo de Drude. Esto es un obstáculo para aplicaciones que exploren el confinamiento y propagación de la luz, pero ofrecen nuevas oportunidades para localizar energía radiante en forma de energía calorífica en la nanoescala. Pero, antes de ver en más detalle la respuesta fototérmica de las partículas metálicas, discutamos aspectos generales de la difusión de calor.

Como punto de partida para el estudio térmico de los sistemas, cabe definir matemáticamente cómo se distribuye el calor generado en las nanopartículas, que actúan como foco de calor; para ello, en ausencia de transiciones de fase (como es el caso), se emplea la ecuación general de difusión de calor: ³

$$\rho(r)c(r)\frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \nabla[k(r)\nabla T(r,t)] + Q(r,t) \quad 3.1$$

Donde $\rho(r)$ representa la densidad de masa, $c(r)$ el calor específico, $k(r)$ la conductividad térmica, y $Q(r)$ la energía disipada por la nanopartícula.

Como en todo este trabajo solamente se estudian soluciones estacionarias, la distribución de temperaturas es independiente del tiempo; además, al tratarse de nanopartículas compuestas por un solo material homogéneo, la conductividad térmica pasa a ser constante, de modo que la ecuación de difusión se puede simplificar, dando lugar a la ecuación de Poisson:

$$k \nabla^2[T(r)] = - Q(r) \quad 3.2$$

Hasta este punto se ha descrito la distribución de calor partiendo de una fuente, pero no se ha indicado cómo se produce. La respuesta a esta pregunta está en el efecto Joule, que explica la transformación de energía de los electrones a energía térmica. Desde un punto de vista clásico, este problema se puede plantear dentro del modelo de Drude: los electrones libres se aceleran al someterse al campo eléctrico; sin embargo, tal y como se explica anteriormente, los electrones no aceleran indefinidamente porque sufren colisiones con los núcleos que forman la red cristalina, en virtud de lo cual, pierden parte su energía cinética en el proceso, que se transforma en calor. Para una descripción más detallada, y, abandonando el marco clásico, la energía perdida se transfiere a la red

crystalina, excitando sus modos vibracionales, e induciendo así oscilaciones colectivas de los nodos de la red, conocidas como fonones. Los fonones se interpretan como una cuasipartícula que cuantifica estos modos vibracionales, y son los portadores de energía térmica dentro del sólido; por lo tanto, un incremento en la excitación fonónica supone, macroscópicamente, un aumento de la temperatura del material. Volviendo a la interpretación clásica, la energía cinética cedida a la red depende de la velocidad electrónica *pre-colisión*, la cual es inducida por el campo eléctrico; y, como el número de colisiones depende del número de electrones en movimiento, la producción de calor también depende directamente de la densidad de corriente, obteniéndose la expresión⁴:

$$Q(r, t) = \langle J(r, t) \cdot E(r, t) \rangle_t \quad 3.3$$

Como se trabaja en ausencia de fuentes externas, la corriente en esta expresión se puede desarrollar como se establece en la ecuación (2.4), para finalmente obtener la ecuación que relaciona la ecuación para calcular el calor en términos de campo eléctrico, permitividad y frecuencia:

$$Q = \text{Im}[\varepsilon(\omega)] \frac{\omega}{2\pi} \int_{NP} |E|^2 dV \quad 3.4$$

2.3.1. Aproximación a la respuesta térmica de una esfera

En esta subsección se establece una forma aproximada para calcular el incremento de temperatura de una esfera para cualquier punto exterior a ella, mediante la resolución de la ecuación de difusión de calor (3.2) y el uso de las ecuaciones desarrolladas en el título 2.2.3. (Aproximación cuasiestática). El uso de estas últimas implica que la esfera debe ser lo suficientemente pequeña como para que tenga sentido emplear la aproximación cuasiestática.

Aplicando a la ecuación (3.2) las condiciones de contorno de una esfera, se obtiene la ecuación de la diferencia de temperaturas para cualquier $r > a$:⁵

$$\Delta T(r) = \frac{Q}{4\pi r k} \quad 3.11$$

Para calcular el calor bajo esta aproximación, se combina la definición de Q con las ecuaciones (2.6) y (2.37), obteniéndose:

$$Q = 2\pi n c_0 \varepsilon_0 k_0 a^3 \operatorname{Im} \left[\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_0} \right] |E_0|^2 \quad 3.12$$

3. Descripción del sistema y procedimiento

Como se indica al inicio, el objetivo del trabajo es estudiar la respuesta electromagnética y térmica de nanopartículas bajo el fenómeno plasmónico; por lo tanto, con los resultados se pretende proporcionar estas respuestas para diferentes sistemas de nanopartículas, al mismo tiempo que visualizar espacialmente y comprender su comportamiento bajo unas determinadas condiciones.

Para cumplir este fin, todos los resultados obtenidos en este trabajo se basan en la simulación computacional de los sistemas habidos, utilizando para todos ellos el programa *COMSOL 6.1*. Para ello, se introducen las físicas pertinentes y los parámetros deseados, y este calcula las respuestas del sistema a través del método del elemento finito. Para el tratamiento de datos se ha usado el programa *OriginPro 2018*.

Dentro del sistema físico se distinguen tres aspectos fundamentales que merecen su propia descripción detallada: la luz, el medio y el sistema de nanopartículas. Además de la dimensión física, al utilizar el programa *COMSOL 6.1*, el sistema adquiere también una parte computacional que proporciona una serie de herramientas y limitaciones sin las cuales no es posible entender los resultados de forma precisa.

3.1. Caracterización del sistema físico

A lo largo de todo el estudio, se han ido intercalando diferentes sistemas de nanopartículas bajo dos tipos de luz, sin embargo, lo que siempre ha permanecido constante son el aire como medio y el oro como material de las nanopartículas. Probablemente el aire es la parte del sistema que menos explicaciones necesita, pues todo el mundo está familiarizado con este fluido gaseoso, y, la única apreciación importante es que la luz, a través de él, se comporta de forma muy similar al vacío; tanto es así, que en muchos casos se le atribuyen las mismas constantes. También es preciso añadir que no es un compuesto que absorba la luz, pues carece de permitividad eléctrica imaginaria. Dicho esto, la razón de utilizar este medio en lugar de otros reside en su simpleza y en la intuición que de él se tiene, permitiendo razonar y comparar fácilmente la magnitud de los resultados. Para la obtención de la respuesta térmica es necesario matizar que el coeficiente de conductividad térmica de este medio es de 0.024 W/mK.

El material del que se componen las nanopartículas estudiadas es el oro puro. Esto no se trata de una elección arbitraria, sino que se debe a sus propiedades ópticas. El oro es un metal de gran interés en el campo de la plasmónica debido, entre otras razones, a su alta densidad de electrones libres. Esto se debe a que, dada su configuración electrónica: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$, el electrón en el orbital 6s está ligado al átomo muy débilmente, lo que hace que cada átomo contribuya a la banda de conducción extendiéndose por la red cristalina. Además, el oro compone estructuras cristalinas muy compactas (del tipo FCC), lo que hace que el número de átomos por unidad de volumen sea grande y, por ende, su densidad electrónica. A pesar de ello, otros materiales como la plata o el cobre poseen una mayor conductividad a la temperatura del sistema, pero se han descartado por otras características dadas a continuación.

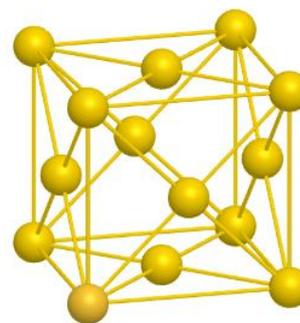


Figura 3. Representación de la celda unitaria del cristal de oro.

Otra propiedad que favorece el uso de oro para este trabajo es el rango de resonancia plasmónica. Si bien la resonancia es un fenómeno que depende de la geometría de las partículas, si lo que se utilizan son nanopartículas, y esto es, del orden de unidades a centenas de nanómetros, lo esperable es que el oro presente resonancia dentro del espectro visible o en el infrarrojo cercano, que es el intervalo que se estudia en este trabajo; a diferencia de, por ejemplo, la plata, que lo hace en el ultravioleta. De cara a las aplicaciones reales de la plasmónica, esta característica es muy útil, ya que uno de los mayores campos de estudio de plasmónica aplicada es la biología, y dentro del infrarrojo se encuentran las principales ventanas biológicas, lo que quiere decir que las ondas de este rango permiten penetrar los tejidos biológicos con muchas menos pérdidas para alcanzar a las nanopartículas ubicadas dentro de ellos. Otra gran ventaja práctica del oro con respecto a otros metales nobles es su gran estabilidad química, por lo que su vida útil es mucho más larga que la de los demás. Dicho esto, puede parecer que uno de los objetivos del trabajo es la aplicación práctica de la plasmónica, pero esto sería incorrecto: el objetivo no deja de ser la obtención e interpretación de la respuesta de las partículas dentro de la fenomenología plasmónica; la discusión previamente realizada en base a criterios prácticos constituye únicamente una razón de peso para estudiar este material frente a otros.

Una propiedad clave para entender el comportamiento de la luz en el oro es su alta dispersividad, pues la velocidad de la luz dentro de él varía en función de la longitud de onda. Esta característica se objetiva en su índice de refracción dependiente de ω , el cual consta de dos partes, una real y otra imaginaria, tal y como se muestra en la Figura 3.

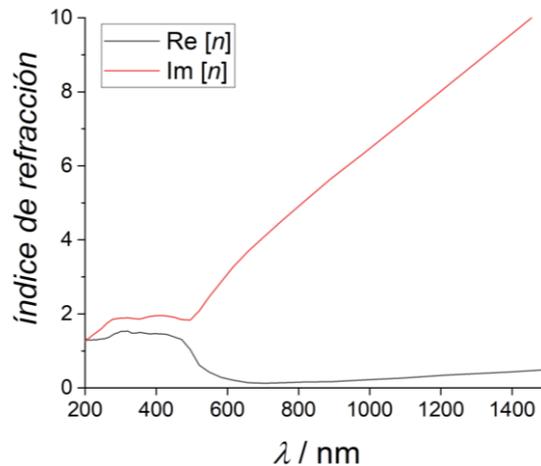


Figura 4. Representación de las partes real e imaginaria del índice de refracción del oro utilizados para la toma de resultados, extraídos de Johnson and Christy ².

Para finalizar la caracterización del sistema físico es preciso describir la luz aplicada a las nanopartículas. Como se ha indicado anteriormente, la luz usada a lo largo de todo el proceso está en el rango visible e infrarrojo cercano, normalmente entre de 400 y 900 nm. Además, en todos los casos se ha tratado de luz linealmente polarizada, lo que quiere decir que su campo eléctrico asociado oscila solamente en un único plano, siendo nulos sus componentes ortogonales. En el caso del estudio de la varilla, se estudian dos modos de polarización, a los que en este trabajo se han denominado como modo paralelo y modo perpendicular: en el modo perpendicular el campo eléctrico de la luz oscila en un plano paralelo al eje del cilindro que compone la varilla, mientras que en el perpendicular oscila perpendicularmente a él. Los valores del campo eléctrico de la luz incidente y su intensidad son, respectivamente: $|E_0| = 3269 \text{ V/m}$; $I_0 = 1.4183 \text{ W/cm}^2$. Estos valores están en una escala de magnitud semejante a láseres reales, trabajando régimen de onda continua en el visible e IR, pero para el contexto de este trabajo son fundamentalmente arbitrarios, siendo más relevante tener en cuenta que estos valores se mantienen constantes a lo largo del estudio.

3.2. COMSOL y método del elemento finito

Uno de los principales problemas de este campo es la imposibilidad de soluciones analíticas a las leyes de Maxwell para partículas que no tienen geometrías sencillas, tales como esferas o esferoides. Es por esto por lo que para obtener los resultados es necesario recurrir a métodos numéricos que proporcionen una aproximación viable. Para todos los resultados de este trabajo se ha utilizado el método de los elementos finitos (FEM son sus siglas en inglés).

Este método se basa en discretizar en un número finito de partes el sistema (continuo) que se pretende analizar a partir de un mallado que lo subdivide en elementos geométricos, usualmente tetraedros. Estas subdivisiones pueden tener tamaños variables: cuanto más pequeños sean los elementos, más se va a aproximar la discretización a un sistema continuo, y, por lo tanto, más preciso será el resultado. Por otra parte, no es posible hacer que los elementos sean infinitamente pequeños, ya que reducir el tamaño de los elementos incrementa tanto la memoria como el tiempo necesario para realizar el cálculo, por lo que un aspecto crucial de esta técnica es la búsqueda del equilibrio entre unos resultados lo suficientemente precisos y unos costes computacionales asequibles. Con esta finalidad se realiza un estudio de convergencia.

Una vez realizado el mallado e introducidos los parámetros que se desea, el programa de elementos finitos procede a resolver matricialmente el sistema a partir de las ecuaciones diferenciales dadas. Dentro de la resolución matricial, cada elemento de malla adquiere un solo valor, y, a su vez, funciona como condición de contorno para la resolución de ecuaciones diferenciales de sus elementos vecinos, los cuales, a su vez, actúan como condiciones de contorno del primero. De esta manera el resultado de las ecuaciones diferenciales en cada una de las mallas va modificando a las demás iterativamente hasta conseguir que el residuo sea tan pequeño como se especifique. Una vez termina este proceso, el problema está resuelto.

Para llevar a cabo este proceso dentro de COMSOL, es necesario, en primer lugar, establecer las físicas que se van a utilizar, en este caso *Electromagnetic Waves*, *Frequency Domain* y *Heat Transfer in Solids*, que utilizan las ecuaciones de Maxwell y la ecuación de difusión de calor respectivamente. A continuación, se crea el sistema, definiéndose los parámetros y construyendo la geometría del sistema. Con la geometría lista, es necesario especificar qué físicas y qué materiales se corresponden con cada una de las partes del sistema, y fijar los valores iniciales. Dentro de los valores iniciales se incluye establecer la temperatura ambiente, a la que se le asigna el valor $T_{amb} = 293.15K$. Se requieren, además, condiciones de contorno, como es natural al resolver ecuaciones diferenciales.

En el caso de la ecuación de calor, este valor T_{amb} se impone a distancias infinitas de la partícula. Con esto se pretende simular la respuesta de una partícula aislada en el universo que de otro modo se encuentra en equilibrio a T_{amb} . Sin embargo, no es posible configurar valores en el infinito dentro del programa. Para solucionar esto, se utiliza un dominio esférico donde a su superficie se le impone la condición de que su temperatura debe ser igual a T_{amb} ; y es aquí donde se presenta otro problema no trivial, ya que, al establecer una temperatura dada en un dominio finito, se reduce la temperatura del sistema por debajo del valor que idealmente debe tener, incurriendo así en una imprecisión. Para que esta imprecisión sea lo suficientemente pequeña, el dominio debe estar lo suficientemente alejado, pero, al mismo tiempo, esto supone un tiempo de computación mayor, por lo que se realiza otro estudio de convergencia para encontrar un punto de equilibrio entre precisión y tiempo de computación. En el caso del electromagnetismo, también es necesario establecer otro dominio que defina las condiciones de contorno que nos permitan encontrar la respuesta de una partícula aislada y sola en el universo. Para ello se define el llamado *Perfect Match Layer* (PML), que es una herramienta que, tomando dos dominios, actúa como si el espacio comprendido entre ellos fuera infinito, atenuando en un espacio pequeño (es decir, usando pocos elementos discretos) los campos eléctricos como si se hubiesen expandido de forma esférica a lo largo de distancias mucho mayores. Incidentalmente, la Figura 5 muestra también una superficie que, en términos prácticos, se usa para medir sobre ella el esparcimiento de la onda incidente y así calcular su respectiva sección eficaz. Una vez hecho esto ya se puede proceder a crear el mallado y que el programa resuelva el problema, tal y como se indica anteriormente.

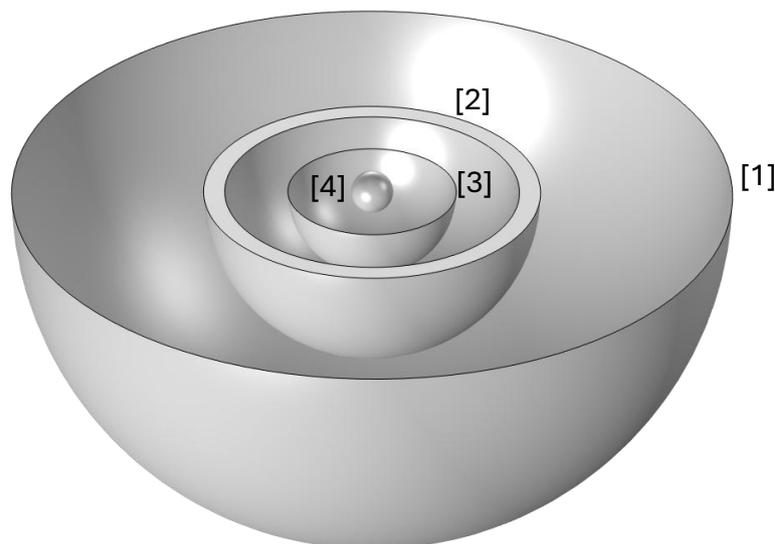


Figura 5. Ejemplo de visualización geométrica del sistema para una nanoesfera desde COMSOL. La semiesfera exterior representa el dominio de la condición de temperatura ambiente (1), seguido por el PML (2), el dominio del esparcimiento (3), y, finalmente, la esfera de oro (4).

Aunque la Figura 5 es útil para visualizar la apariencia de los dominios dentro de COMSOL, en ella hay dos inexactitudes con el fin de que la representación sea más fácil de ver. La primera es que los dominios no son semiesféricos, sino que son esféricos; y la segunda es la distorsión de la longitud de los radios de cada dominio para que todos los elementos sean apreciable dentro de la misma figura. Los dominios reales son más grandes en comparación con la esfera, y el valor de los radios se muestra en la Tabla 1.

Tipo de dominio	Radio del dominio (nm)
T_{amb}	$2000 + s$
PML (exterior)	$450 + s$
PML (interior)	$400 + s$
Esparcimiento	$200 + s$

Tabla 1. Valores numéricos de los radios de los dominios planteados en COMSOL, donde s representa la distancia entre los puntos más alejados de la nanopartícula o del sistema de nanopartículas.

3.3. Descripción de las nanopartículas utilizadas y procedimiento

Como preludeo a la presentación de resultados, es preciso describir cada uno de los sistemas utilizados y qué tipo de resultados se espera extraer de cada uno de ellos. Los sistemas de nanopartículas de este trabajo se dividen en 5 grupos: esfera individual, varilla individual, dímero esfera-varilla, dímero varilla-varilla y sistema de 16 esferas. Dentro de cada grupo los principales tipos de resultados que se obtienen son: representaciones de secciones eficaces y el incremento de temperatura con respecto a T_{amb} como función de la longitud de onda, y mapas de campo eléctrico, temperatura y distribución de cargas. Para la representación de los mapas, se usa la longitud de onda de resonancia previamente conocida gracias a las gráficas de secciones eficaces. Salvo cuando se varían los modos de polarización, la luz usada se propaga en el eje Z y su campo eléctrico oscila dentro del eje X .

Esfera

El caso de la esfera individual constituye el sistema más sencillo de todos. En él se estudia una esfera maciza de radio $r = 7.5$ nm. A este problema se le añade una dimensión de análisis adicional con respecto a las demás, ya que se estudia también la diferencia de temperatura en función de la distancia a la partícula de dos maneras: a partir de los resultados proporcionados por COMSOL, y a partir de los cálculos realizados manualmente en base a la teoría planteada acerca de la aproximación cuasiestática (título 1.2.3.); y así discutir su viabilidad.

Barra

Este estudio consiste en la obtención de los resultados expuestos al principio de este punto en el contexto de la interacción entre la luz y una varilla. La varilla es un sólido macizo consistente en un cuerpo cilíndrico, de radio $r_v = 7.5$ nm, limitado en cada extremo por una semiesfera del mismo radio, y una longitud $L = 35$ nm. Además, se estudian dos casos, uno para cada uno de los dos modos de polarización de la luz con respecto a este (paralela y perpendicular).

Dímero Esfera–Barra

Este sistema lo conforman de una esfera, de radio r_e y una varilla del mismo tamaño que la del apartado anterior. Las partículas están separadas a una distancia d . Las dimensiones se especifican a continuación:

- $r_e = 30$ nm
- $r_v = 7.5$ nm
- $L = 35$ nm
- $d = 2$ nm

Tal y como muestra la Figura 6, la barra está dispuesta de forma que el eje de su cilindro es coaxial a la esfera, atribuyéndosele el eje Z, que se corresponde con la dirección de oscilación del campo eléctrico de la luz, linealmente polarizada, la cual se propaga en la dirección +X.

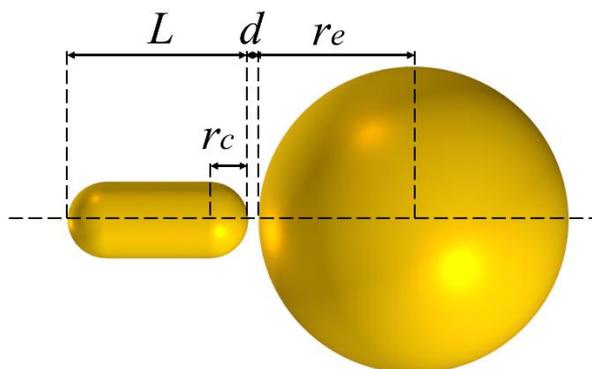


Figura 6. Representación del sistema para la interacción esfera-barra.

En cuanto al procedimiento, cada nanopartícula se estudia individualmente (los resultados para la varilla son los mismos que en el apartado anterior bajo polarización paralela), con el objetivo de reconocer sus respuestas, y así compararlas con las del dímero. Para ello se representan las funciones y mapas ya explicados, donde, para las secciones eficaces y temperatura, se representan las funciones de las partículas individuales dentro de la misma gráfica que la del dímero, para así facilitar su comparación.

Sistema de 16 esferas

En este último sistema de nanopartículas se busca estudiar las respuestas para diferentes configuraciones espaciales de 16 esferas de 10 nm de radio. Para esto, se empieza por simular todas las esferas dentro del mismo plano formando un cuadrado de 4×4 esferas sobre el plano XY, a distancias de 5, 20 y 80 nm entre superficies de esferas lindantes; dentro de este trabajo, a esta configuración se le atribuye el nombre de “caso coplanar”. El segundo sistema estudiado consiste en 4 filas con 4 esferas cada una, dispuestas en dos pares de filas coplanares, una sobre la otra. La distancia entre filas, así como entre esferas dentro de cada fila, es igual a d . Este arreglo se ilustra en la Figura 7 [b]. A este caso se le llama “no coplanar” y solo se utilizan dos valores de d : 5 y 20 nm.

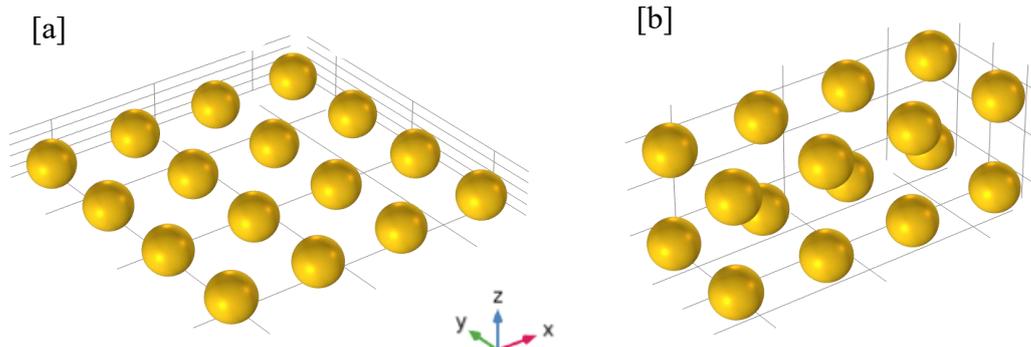


Figura 7. Representación de las dos configuraciones en la geometría utilizadas para estudiar el sistema de 16 esferas, donde [a] representa la configuración coplanar, y [b] la configuración no coplanar.

Como en el resto de los sistemas, se comienza por representar gráficamente las secciones eficaces y la temperatura como función de la longitud de onda, y posteriormente se representan los mapas.

Para la representación de los mapas térmico y eléctrico en el caso coplanar, se evalúan dichas magnitudes en el plano que contiene los centros de todas las esferas (plano $Z=0$). El caso no coplanar, al no estar todas las esferas sobre el mismo plano, su representación es más compleja. Para ella se utilizan, en cada caso, dos pares de planos perpendiculares (XY y ZX): un par donde cada plano atraviesa a dos filas de esferas por el centro, y otro par de planos que pasan por el medio del sistema, entre los dos pares de filas. Además, para una fácil comparación, dentro del mismo tipo de mapa, se utiliza la misma escala para todos ellos.

4. Resultados

4.1. Esfera

Como se indica en el procedimiento, los primeros resultados obtenidos son los de las secciones eficaces de absorción, dispersión y esparcimiento en función de la longitud de onda; los cuales se presentan en la Figura 8 junto a la función de la temperatura.

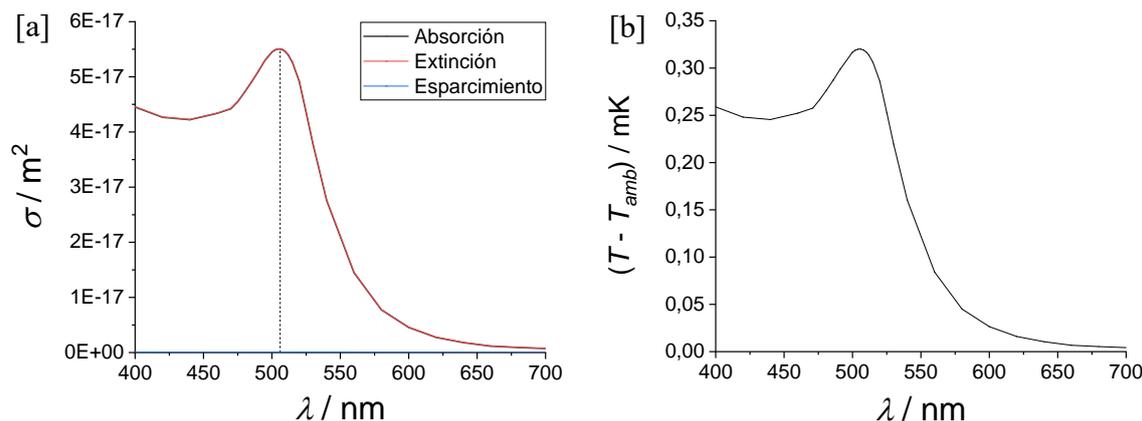


Figura 8. Representaciones, en función de la longitud de onda, de: [a] secciones eficaces de absorción, extinción y esparcimiento; [b] diferencia entre temperatura máxima del sistema y la temperatura ambiente.

Lo primero que salta a la vista al observar esta figura es que ambas gráficas comparten la misma forma, y alcanzando su valor máximo en los 506 nm de longitud de onda, ya que es donde está la resonancia. Esto corrobora lo establecido por la teoría sobre la dependencia lineal entre el calor generado por la esfera y su sección eficaz de absorción. En segundo lugar, es difícil apreciar en [a] la curva de absorción; lo cual se debe a que, como la extinción es la suma de la absorción y el esparcimiento (ecuación 2.9), y las esferas muy pequeñas presentan un esparcimiento mínimo, σ_{abs} tiende a tomar valores muy próximos a σ_{ext} . Como se muestra en el estudio de la esfera del dímero (que tiene un radio 4 veces mayor), a medida que el tamaño de las nanopartículas aumenta, también lo hace el esparcimiento; mientras que, en este caso, en la longitud de resonancia tan solo representa el 0.115% de la luz extinguida, siendo absorbida el 99.885% restante. Esta característica convierte a la esfera de 7.5 nm de radio en una partícula muy eficiente a la hora de producir calor.

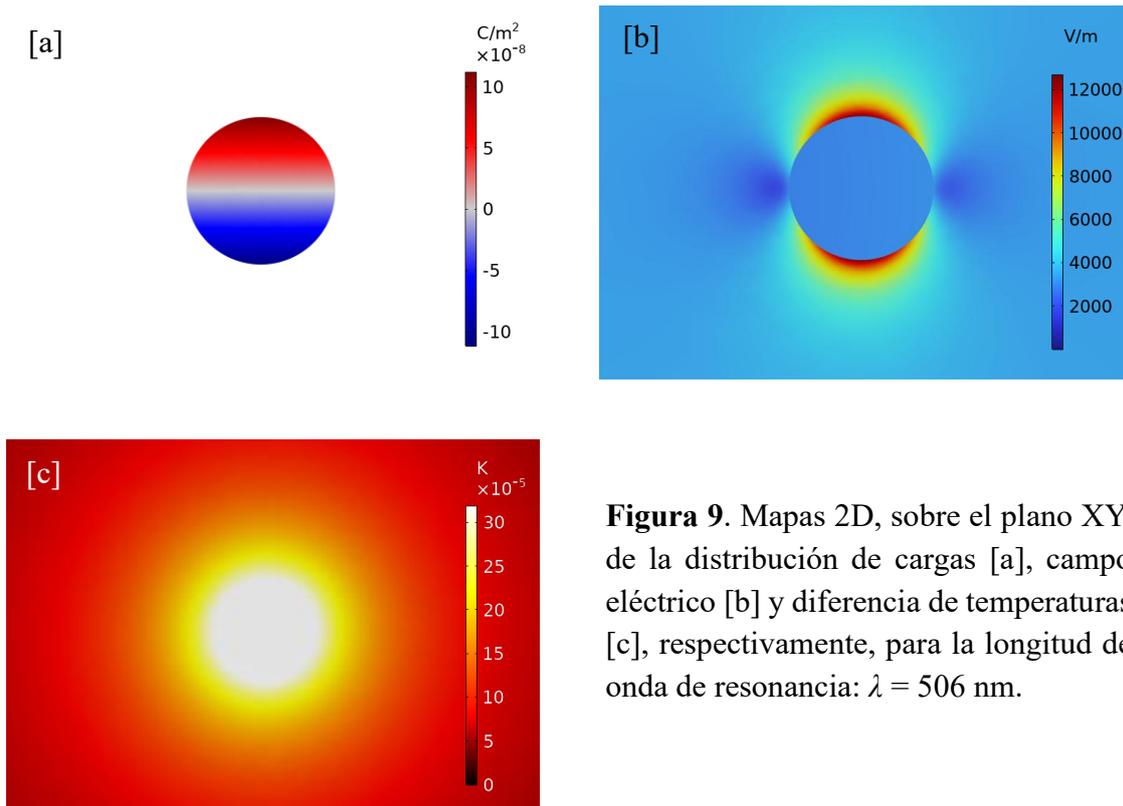


Figura 9. Mapas 2D, sobre el plano XY, de la distribución de cargas [a], campo eléctrico [b] y diferencia de temperaturas [c], respectivamente, para la longitud de onda de resonancia: $\lambda = 506$ nm.

Como indica la Figura 8 [b] la esfera presenta un máximo térmico en la longitud de onda de 506 nm, y es por esto por lo que se utiliza este valor para representar los mapas. En la Figura 9 [b], se puede apreciar el comportamiento dipolar eléctrico de la esfera, ya que presenta un campo eléctrico intenso en las regiones superior e inferior con respecto al eje de polarización (z), las cuales se corresponden con la fuente y el sumidero de las líneas de campo eléctrico respectivamente; mientras que en las regiones laterales el campo eléctrico es nulo. Esto encaja perfectamente con la Figura 9 [a], pues en ella se observa como en el ecuador de la esfera carece de densidad de carga, la cual está concentrada en los polos superior e inferior. Toda esta respuesta es la que cabría esperar, ya que la luz, linealmente polarizada sobre el eje z, presenta un vector campo eléctrico sobre el mismo, provocando que las cargas libres de la esfera se polaricen en torno a los extremos del sólido a ambos lados del eje de polarización.

Otro aspecto que se puede apreciar en la Figura 9 (c), y que se puede visualizar mucho mejor en la figura de debajo (Figura 10), es que la temperatura en el interior de la esfera es constante; esto es debido a que la conductividad térmica es tan alta que la partícula alcanza el equilibrio térmico en el orden de los femtosegundos, por lo que tomando los datos para un tiempo superior a este orden de magnitud la esfera presenta una distribución de temperatura uniforme.

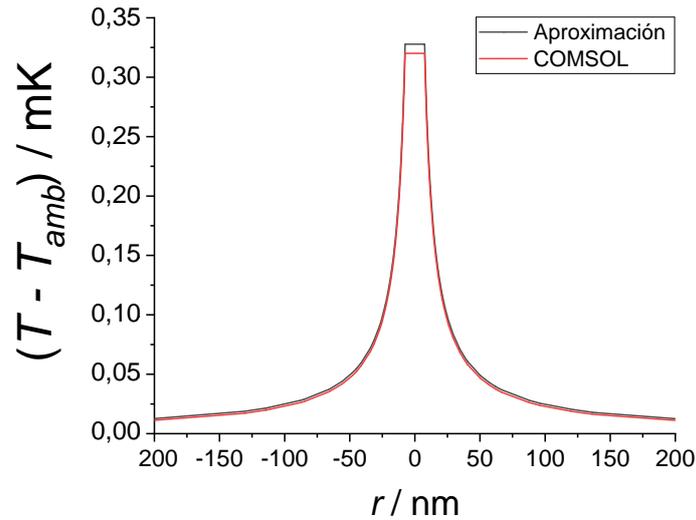


Figura 10. Representación de la diferencia de temperaturas evaluadas a lo largo de una línea recta que atraviesa la esfera pasando por su centro, en función de la distancia al mismo. La línea con puntos negros se corresponde a los calculados a partir de la teoría desarrollada en la sección 2.2.3. (ecuaciones (3.11) y (3.12)), mientras que la línea roja representa los datos obtenidos a partir de la simulación en COMSOL.

En esta Figura 10 se muestra como la teoría desarrollada dentro de la aproximación cuasiestática se corresponde muy fielmente con los valores de COMSOL. Para graficar la curva de la aproximación cuasiestática se han desplazado los valores espaciales, y se utiliza r en su valor absoluto en la ecuación (3.11). Dentro de $|r| < 7.5$ nm, no se usa la aproximación, pues esta solo es consistente en el exterior de la esfera.

Los valores obtenidos, en $r = 7.5$ nm, han sido: $(T - T_{amb}) = 0.32007$ mK desde el COMSOL, y $(T - T_{amb}) = 0.32782$ mK en el caso de la esfera, lo que se traduce en un error relativo del 2.4%. Por lo tanto, al tratarse de dos aproximaciones que permiten obtener resultados a partir de un sencillo cálculo manual, en comparación con la complejidad que supone resolver las ecuaciones por métodos numéricos, se puede considerar que esta metodología es de gran utilidad, siempre en el caso de partículas pequeñas.

4.2. Barra

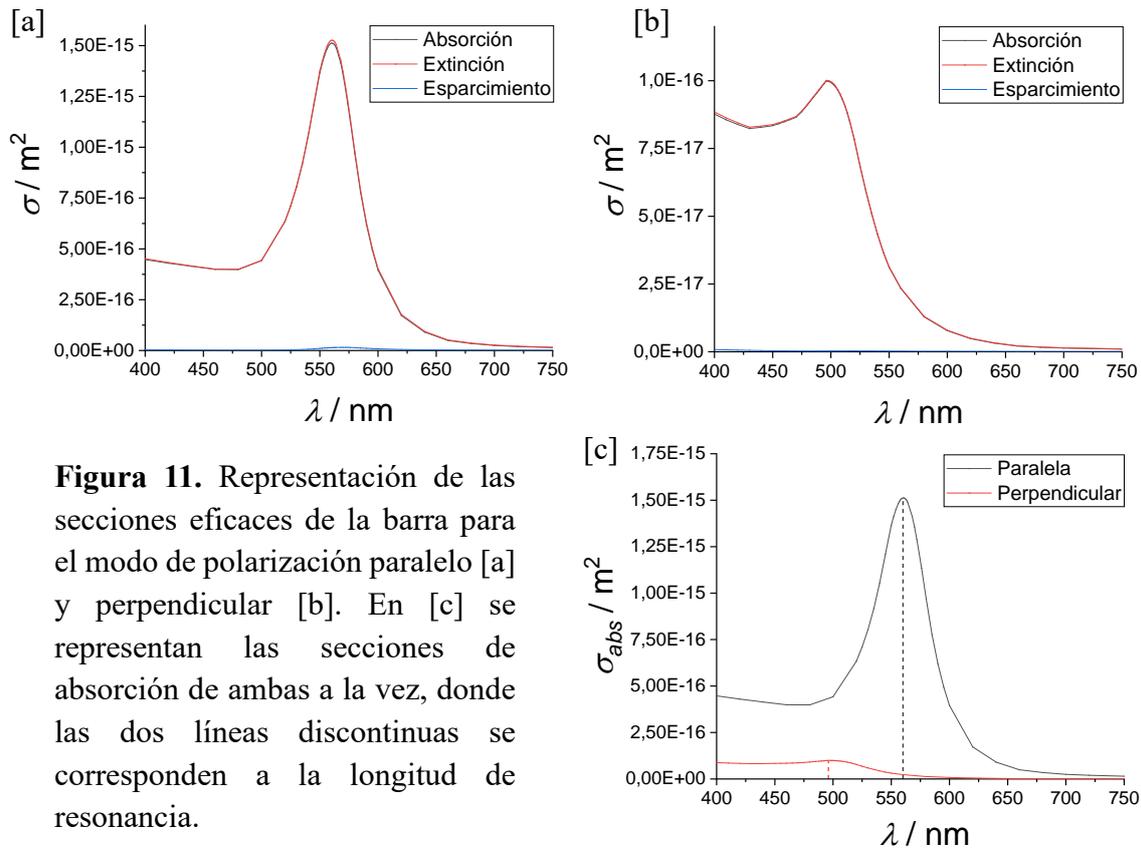


Figura 11. Representación de las secciones eficaces de la barra para el modo de polarización paralelo [a] y perpendicular [b]. En [c] se representan las secciones de absorción de ambas a la vez, donde las dos líneas discontinuas se corresponden a la longitud de resonancia.

Una vez más, se obtienen dispersiones muy pequeñas en ambos modos, lo que significa que las barras de estas dimensiones dedican un porcentaje altísimo de la luz extinguida para producir calor. Además, en esta figura destacan dos aspectos fundamentales que hacen patente la dependencia de la respuesta de la barra en relación a la polarización de la luz a la que ésta se expone.

En primer lugar, la diferencia de magnitud entre la absorción y extinción de un modo con respecto del otro es evidente, siendo el pico de absorción en bajo polarización paralela ($1,5121 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$) más de 15 veces mayor al del modo perpendicular ($9,9856 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$). Para entender mejor este fenómeno conviene estudiar primero los mapas representados en las próximas dos figuras. La segunda diferencia entre los modos de polarización es el desplazamiento de la longitud de resonancia, presentándose en el paralelo a $\lambda = 560 \text{ nm}$ y en el perpendicular a $\lambda = 496 \text{ nm}$. La causa de esta diferencia es, tal y como establece la teoría, que, al oscilar el campo, las cargas recorren más distancia para reposicionarse en el primer caso que en el segundo. Como la frecuencia de resonancia depende directamente del tiempo que tardan las cargas en oscilar, la primera tiene una frecuencia menor, luego el pico de resonancia es más cercano al rojo en el paralelo, pues ω y λ son inversamente proporcionales.

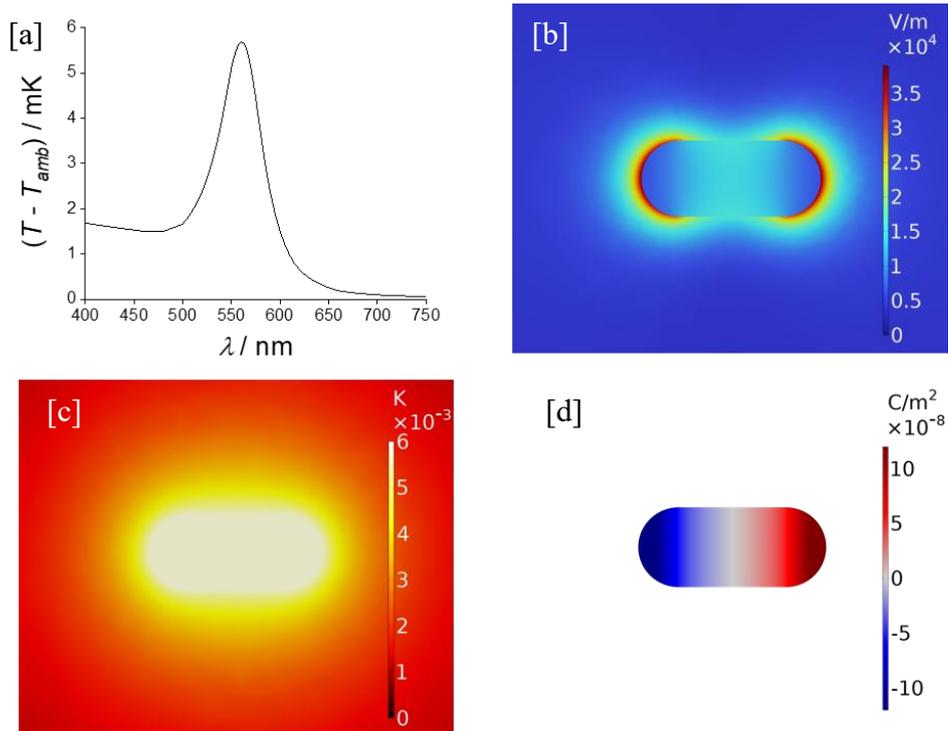


Figura 12. Respuestas térmicas y eléctricas para la barra para la luz polarizada lineal y paralelamente a la longitud de la barra, donde [a] es la representación de la diferencia de temperaturas con respecto a la longitud de onda, [b] el mapa de campo eléctrico, [c] el mapa térmico, y [d] el mapa de distribución de cargas, para $\lambda = 560$ nm.

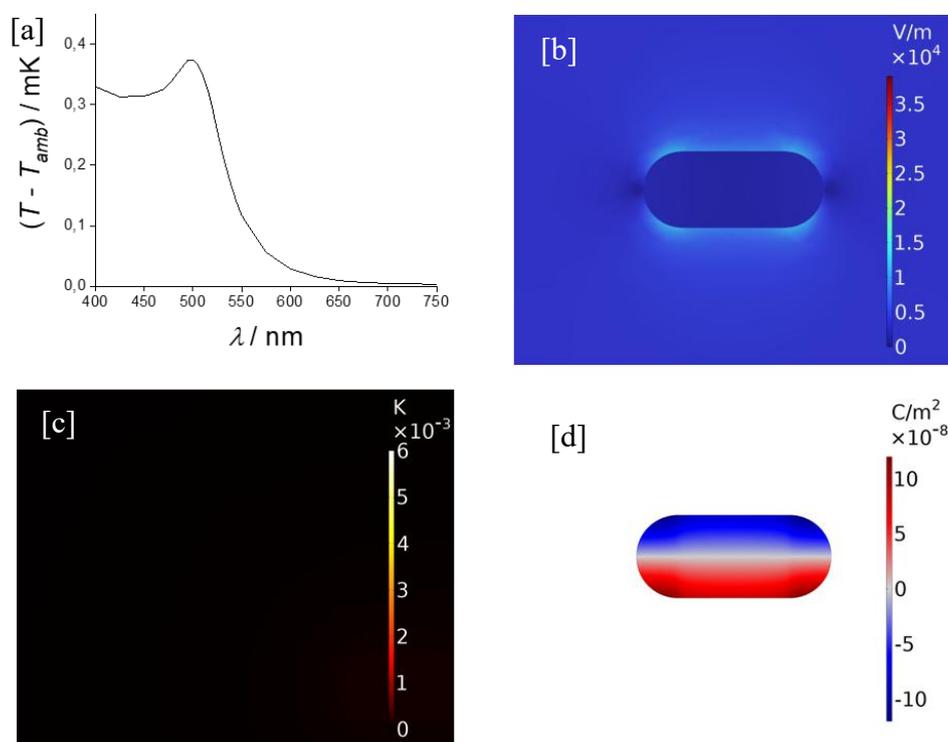


Figura 13. Respuestas térmicas y eléctricas para la barra para la luz polarizada perpendicularmente a la longitud de la barra, donde [a] es la representación de la

diferencia de temperaturas con respecto a la longitud de onda, [b] el mapa de campo eléctrico, [c] el mapa térmico, y [d] el mapa de distribución de cargas, para $\lambda = 496$ nm.

Comparando los mapas de ambas polarizaciones se pueden reconocer varias diferencias relevantes. En cuanto a la distribución de la carga, ambas muestran acumulaciones de carga en los extremos del sólido correspondientes a la dirección de polarización, localizándose, en la paralela, en los extremos esféricos de la barra, y, en la perpendicular, en sus laterales. Esto hace que, para la polarización paralela, la densidad de carga en los extremos sea mayor, por lo que el plasmón se intensifica mucho más en este caso; de esta manera las dos respuestas es mucho mayor, justificándose así la disparidad tanto en los máximos de las secciones eficaces como en las temperaturas (siendo los incrementos máximos: $\Delta T = 0.37394$ mK para el modo perpendicular frente al $\Delta T = 5.6835$ mK del paralelo), y, consecuentemente, en los mapas de térmicos. En lo que a estos respecta, el mapa [c] de la Figura 13 presenta unas temperaturas inapreciables al graduarse con la misma escala que el [c] de la Figura 12. En cuanto al campo eléctrico, las diferencias son igualmente evidentes: ambos presentan modos dipolares cuyos polos coinciden con las regiones donde la densidad de carga es mayor, siendo el campo mucho más fuerte en la polarización paralela debido a la mayor intensidad del plasmón. También cabe destacar que, en ambos casos, la barra presenta un comportamiento dipolar similar al anteriormente estudiado en la esfera, aunque más largo debido a su morfología; sin embargo, la cápsula expuesta a polarización perpendicular a su eje presenta una mayor acumulación de cargas en cada uno de sus cuatro extremos, pues su geometría impone que estas zonas posean un mayor potencial eléctrico (efecto puntas).

4.3. Dímero Esfera-Barra

Para comenzar esta parte, se estudian las dos partículas por separado; para ello, y sabiendo que la barra utilizada es la misma que en el caso de polarización paralela en la sección 4.2., se representan las secciones eficaces y el incremento de temperaturas de la barra, para así compararlas. Las gráficas de la barra se corresponden con la Figura 11 [a] para las secciones eficaces, y con la Figura 12 [a] para la temperatura.

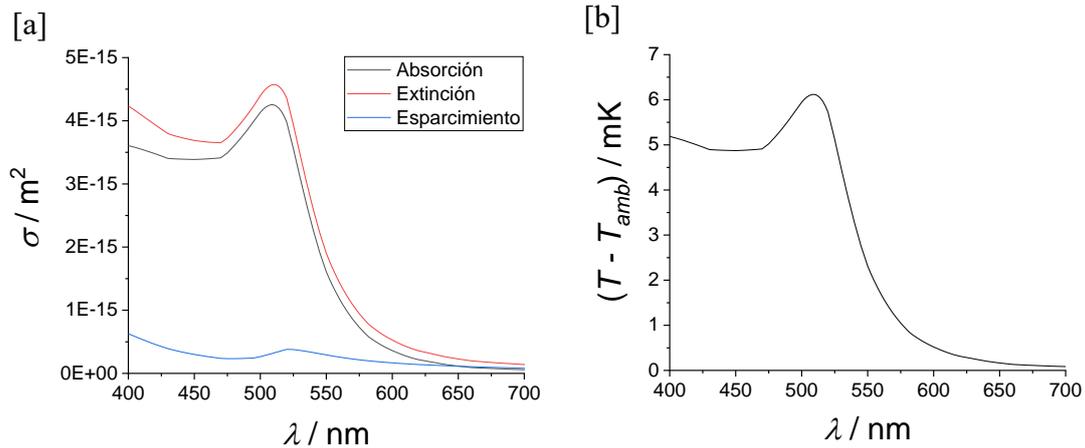


Figura 14. Representación de las secciones eficaces de absorción, extinción y dispersión [a], y de diferencia de temperaturas [b], frente a la longitud de onda.

Como muestran las figuras, las secciones eficaces en la esfera son mayores que las de la barra, presentando la esfera un máximo de absorción de $\sigma_{\text{abs}} = 4.2537 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ en $\lambda = 509 \text{ nm}$, y la barra de $\sigma_{\text{abs}} = 1.5121 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ en $\lambda = 560 \text{ nm}$. La razón de esta diferencia de valores máximos radica en que, al ser la esfera más grande en tamaño, contiene muchas más cargas libres que la cápsula. Empero, la diferencia entre la esfera y la barra en el incremento de temperaturas es mucho menor: el de la barra es de 5.6835 mK mientras que para en la esfera es de 6.1183 mK. Esto supone un matiz en la relación entre absorción y temperatura: ambas son directamente proporcionales, siempre y cuando se trate de la misma geometría, ya que una partícula grande reparte el calor producido sobre una región más extensa que una partícula menor, por lo tanto, si producen el mismo calor, la pequeña es la que producirá un incremento máximo de temperaturas mayor. De este modo, la barra favorece, en el momento de polarización máxima, la acumulación de cargas

Por otra parte, salta a la vista el incremento en la sección eficaz de esparcimiento de la esfera en relación con la estudiada para en la sección 4.1., ejemplificando así la dependencia del esparcimiento respecto al tamaño. Otra característica ya vista en los rods se vuelve a estar presente al comparar las dos esferas: el desplazamiento al rojo de la longitud de resonancia (de 506 nm en la pequeña a 509 nm en la grande) debido al

aumento de la distancia que recorren las cargas bajo esta condición, que crece según el radio.

Se procede al estudio de la esfera y la cápsula como parte del mismo sistema. Aunque en este caso también cabría hablar de modos de polarización, se conoce por analogía al estudio de la cápsula que la polarización perpendicular tendría una respuesta menor, por lo que es de menos interés y queda descartada, por lo que se utiliza, en todo momento, polarización paralela al eje que une ambas nanopartículas.

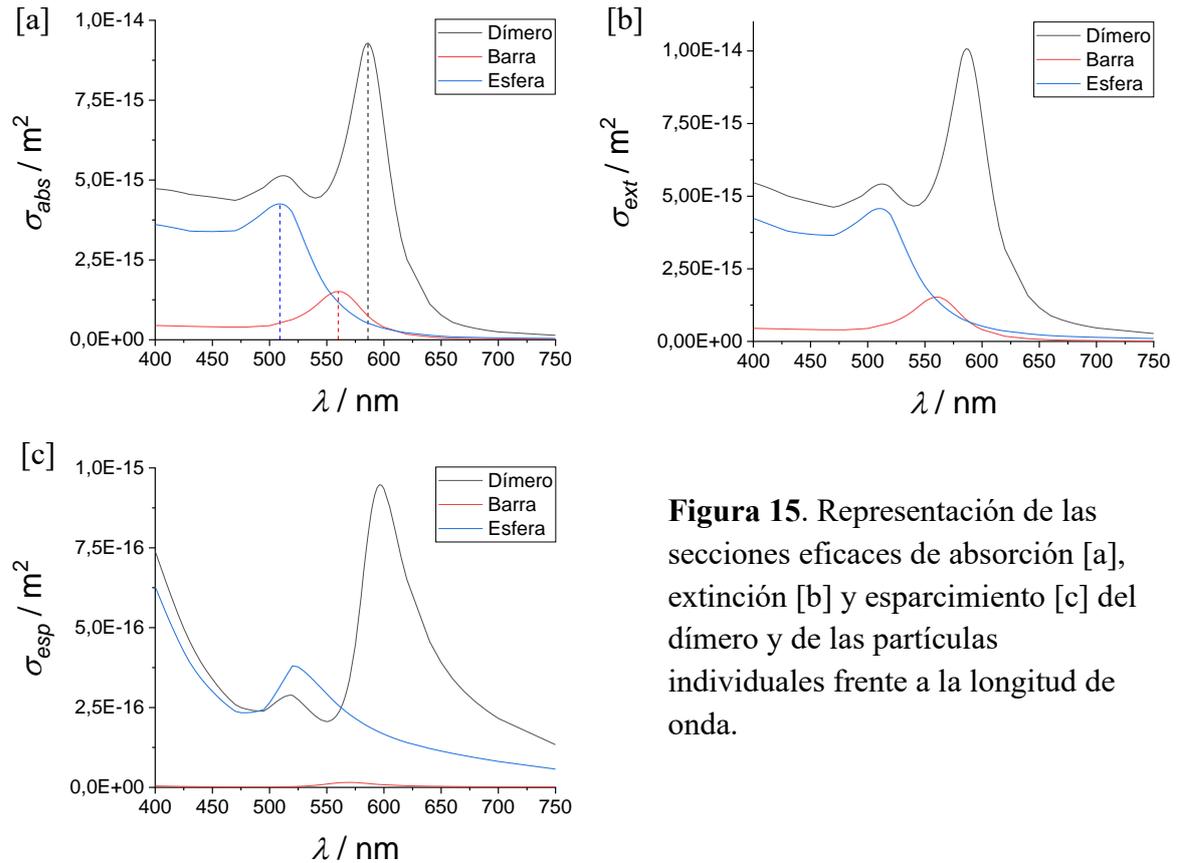


Figura 15. Representación de las secciones eficaces de absorción [a], extinción [b] y esparcimiento [c] del dímero y de las partículas individuales frente a la longitud de onda.

La resonancia del sistema está situada en los 590 nm de longitud de onda. El dímero representa un nuevo desplazamiento al rojo con respecto a las resonancias de la esfera y la cápsula, ya que el sistema es longitudinalmente más largo en el eje de excitación, por lo que, al igual que en la comparación entre los dos modos de polarización de la barra, las cargas tardan más tiempo en oscilar.

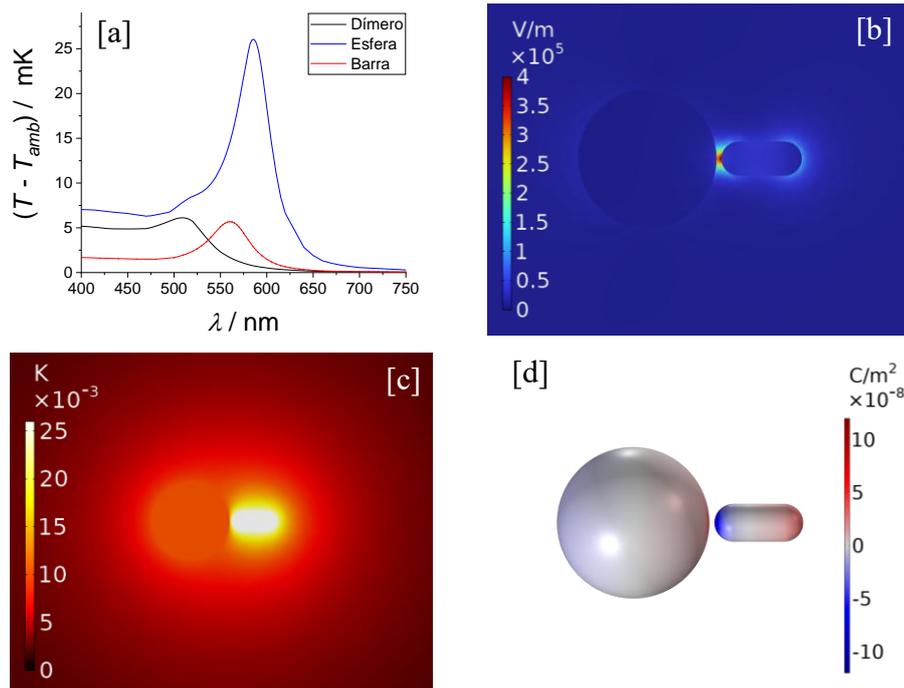


Figura 16. Respuestas térmicas y eléctricas para el dímero, donde [a] es la representación de la diferencia de temperaturas con respecto a la longitud de onda, [b] el mapa de campo eléctrico, [c] el mapa térmico, y [d] el mapa de distribución de cargas, para $\lambda = 590 \text{ nm}$.

Es relevante también atender al valor de variación de temperaturas máximo, que es en torno a 5 veces mayor al de los picos de las partículas aisladas. La razón es el acoplamiento entre las dos partículas del dímero, correspondiéndose el pico al modo de baja energía. Como se puede apreciar en Figura 16 [d], las cargas en este modo se distribuyen dipolarmente en los extremos de cada partícula, coincidiendo el polo norte de la esfera con la parte más cercana de la barra, donde esta presenta su polo sur; siendo, estas partes lindantes, las que más densidad de carga acumulan. De esta manera, los dipolos de cada partícula se alinean, acentuando el campo eléctrico en la región espacial comprendida entre ambas partículas, como se observa en la Figura 16 [b], estableciendo un punto caliente. Este punto, supone un gran contraste con respecto al resto del espacio: mientras los puntos fuera de esta región apenas alcanzan los $1.5 \cdot 10^5 \text{ V/m}$, el campo dentro del punto caliente es de $4 \cdot 10^5 \text{ V/m}$, que equivale a unas 122 veces el campo inicial.

4.4. Sistema de 16 esferas

Sistema de esferas coplanares

Se procede a representar los resultados de las 16 esferas ubicadas, todas ellas, coplanarmente.

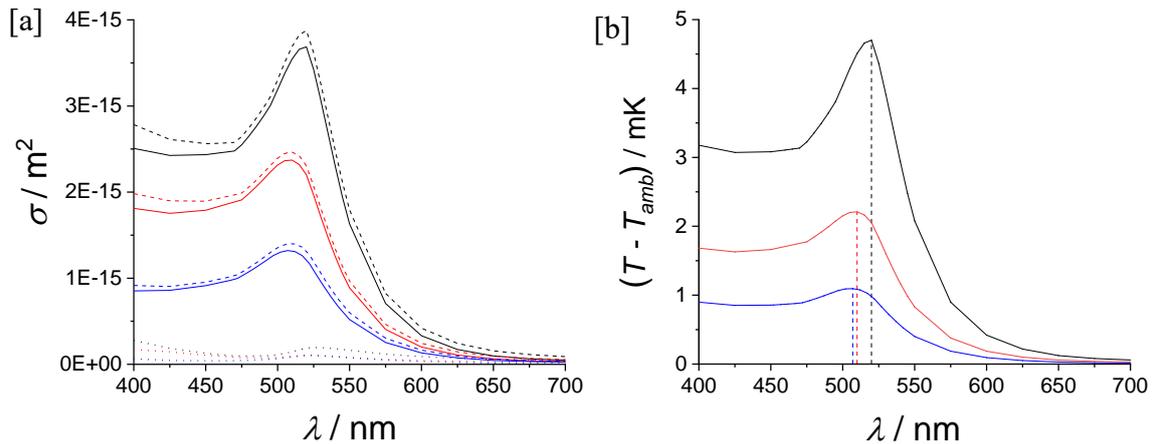


Figura 17. Representación del sistema de esferas para distancias de 5 nm (negro), 20 nm (rojo), y 80 nm (azul). En [a] se muestran las secciones eficaces, donde la línea discontinua se corresponde a la extinción, la continua a la absorción y la de puntos al esparcimiento. [b] representa la diferencia de temperaturas, cuyos picos se ubican en $\lambda = \{507, 510, 520\}$ nm.

Como para los tres casos las esferas son iguales, y lo único que cambia es la distancia, se puede interpretar esta diferencia en los resultados como consecuencia del acoplamiento entre ellas: para los 80 nm las esferas no presentan acoplamiento significativo, por lo que su respuesta óptica es prácticamente igual a la de una nanoesfera de las mismas dimensiones aislada; los 20 nm presentan un acoplamiento intermedio; y para los 5 nm ocurre un acoplamiento intenso. Este acoplamiento, de la misma forma a lo discutido en los dímeros, produce a su vez un notable desplazamiento hacia el rojo.

De estos resultados también se puede extraer otro proceso relevante. Los resultados muestran que la absorción del sistema de distancias de 80 y 20 nm equivale, respectivamente al 36.81% y al 64.31% de la absorción de $d = 5$ nm. Atendiendo a la teoría, se establece que la absorción tiene una dependencia lineal con el calor, por lo que también debería tener una relación lineal con la respuesta térmica. Sin embargo, los porcentajes de la variación de temperaturas con respecto a $d = 5$ nm son el 23.40% y el 47.02%. La explicación a esto está en que la linealidad solo se cumple para partículas aisladas, pues, en el cambio contrario, el calentamiento de cada partícula del sistema

cambia la temperatura externa de las demás, y, recíprocamente, la temperatura producida por las demás establece una temperatura externa a ella por encima de T_0 . Por ello, tener un sistema de partículas cercanas aumenta la respuesta térmica de dos maneras: mediante un mayor acoplamiento, y mediante un incremento de la temperatura externa a cada partícula. Esto es fácilmente visualizable si se mide la diferencia de temperaturas en función de la distancia a ellas. Con este objetivo, se traza en el programa una línea recta que atraviesa el centro de las 4 esferas de una de las dos filas interiores, y se evalúa la temperatura en puntos a lo largo de ella, obteniéndose la Figura 18.

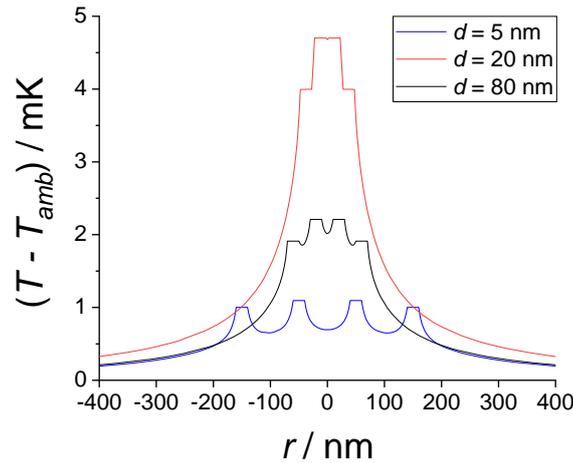


Figura 18. Representación de la diferencia de temperaturas en función de la distancia al sistema a lo largo de la línea recta que atraviesa los centros de las esferas de una de las filas interiores.

La principal evidencia de lo anteriormente discutido acerca de la influencia de la respuesta térmica de una esfera con las demás es la diferencia que muestra la Figura 18 entre la temperatura de las esferas exteriores y las interiores. Esta diferencia en la gráfica es prácticamente imperceptible visualmente para los 80 nm de distancia, sin embargo, para los 20 nm ya se observa una diferencia significativa, y para 5 nm se incrementa bastante más. Esto se debe a que, las 4 esferas que están en el centro, por el hecho de estar completamente rodeadas, perciben una respuesta térmica intensa de un mayor número de esferas que las situadas en el exterior, siendo las 4 de las esquinas las que menos temperatura tienen.

Para un análisis más detallado del sistema se muestran ahora los mapas de temperatura, campo eléctrico y carga.

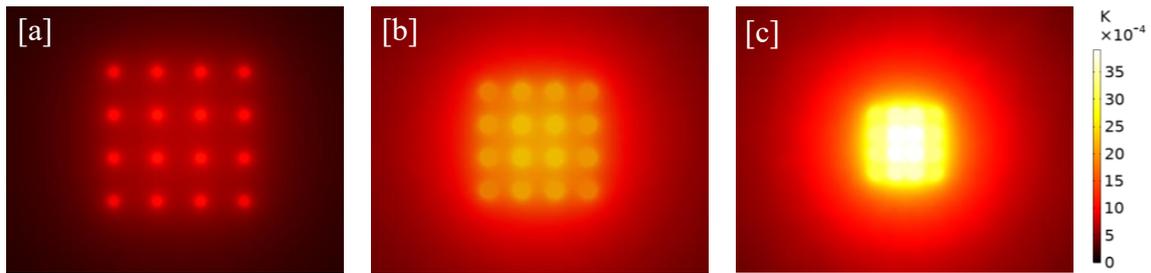


Figura 19. Mapas de temperatura para el sistema de esferas coplanares a distancias de 80 nm [a], 20 nm [b] y 5 nm [c].

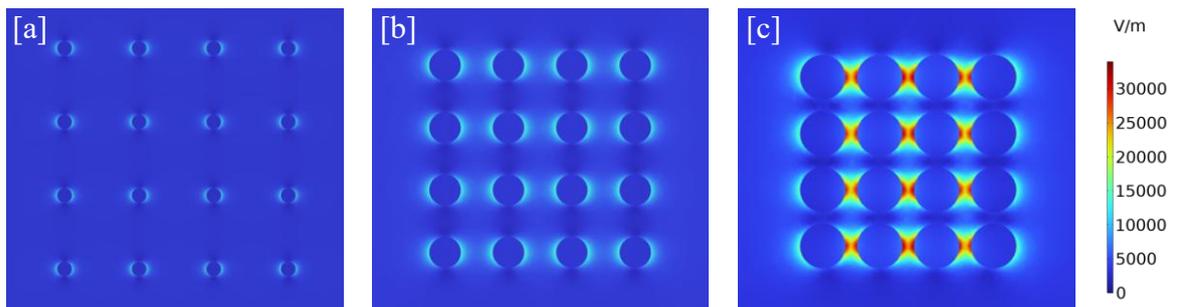


Figura 20. Mapas de campo eléctrico del sistema de esferas coplanares a distancias de 80 nm [a], 20 nm [b] y 5 nm [c].

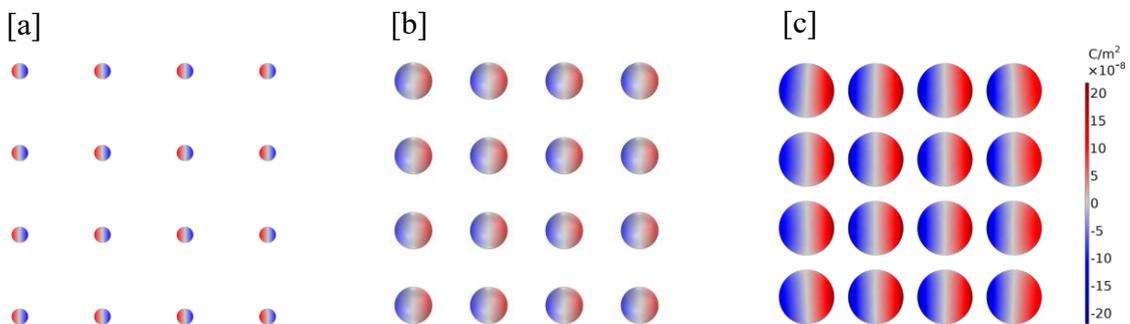


Figura 21. Mapas de cargas del sistema de esferas coplanares a distancias de 80 nm [a], 20 nm [b] y 5 nm [c].

De los mapas de temperatura y de cargas poca información nueva se puede extraer más que la comparación, entre las tres distancias, de la intensidad de cada magnitud, pues están en la misma escala. El mapa de cargas probablemente sea el menos sorprendente de todos, ya que su distribución se encuentra en cada caso tal y como cabría esperar una vez se comprende el comportamiento de las cargas para la esfera individual. En los mapas de temperaturas se proporciona una buena manera de visualizar como el calor producido por cada esfera actúa como temperatura externa de las demás, de forma que para los 5 nm de

distancia la interacción es muy amplia, mientras que para 80 nm las esferas prácticamente responden térmicamente como si estuvieran aisladas, y los 20 nm constituye un caso intermedio entre ambos casos. Los mapas de campo eléctrico tienen un mayor interés, pues muestran como los dipolos individuales se van acoplando a medida que se reduce la distancia entre ellos, y, como consecuencia, más allá de los 20 nm van apareciendo los puntos calientes.

Sistema de esferas no coplanares

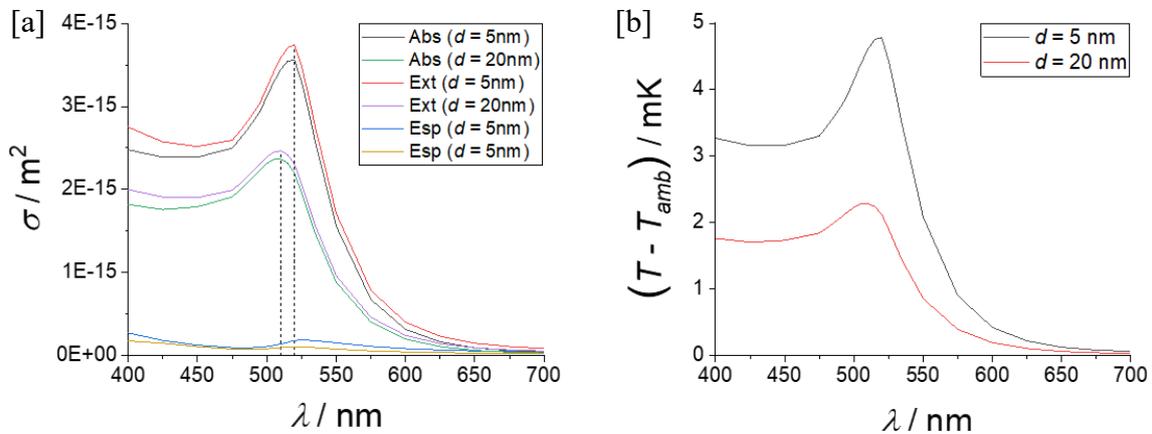


Figura 22. Representación de las secciones eficaces [a] y de la diferencia de temperaturas [b] en función de la longitud de onda para el sistema de esferas no coplanares.

De estas gráficas, además de los valores numéricos se extraen los picos de resonancia para las dos distancias: 510 nm para la distancia de 20 nm, y 520 nm para la distancia de 5 nm. La explicación del desplazamiento al rojo y mayor temperatura para la distancia más corta es la misma que en los anteriores casos: el acoplamiento, que ya fue desarrollado con anterioridad. También cabe destacar que, para las mismas distancias, tanto la superficie de esferas coplanares como para el sistema no coplanar las secciones eficaces e incremento de temperaturas son muy próximos, así como sus longitudes de onda de resonancia.

Los mapas de campo eléctrico y térmico son dados a continuación. En este caso no se presentan los mapas de cargas superficiales puesto que, cualitativamente, solo continúan confirmando que excitan los claros modos dipolares en todas las esferas.

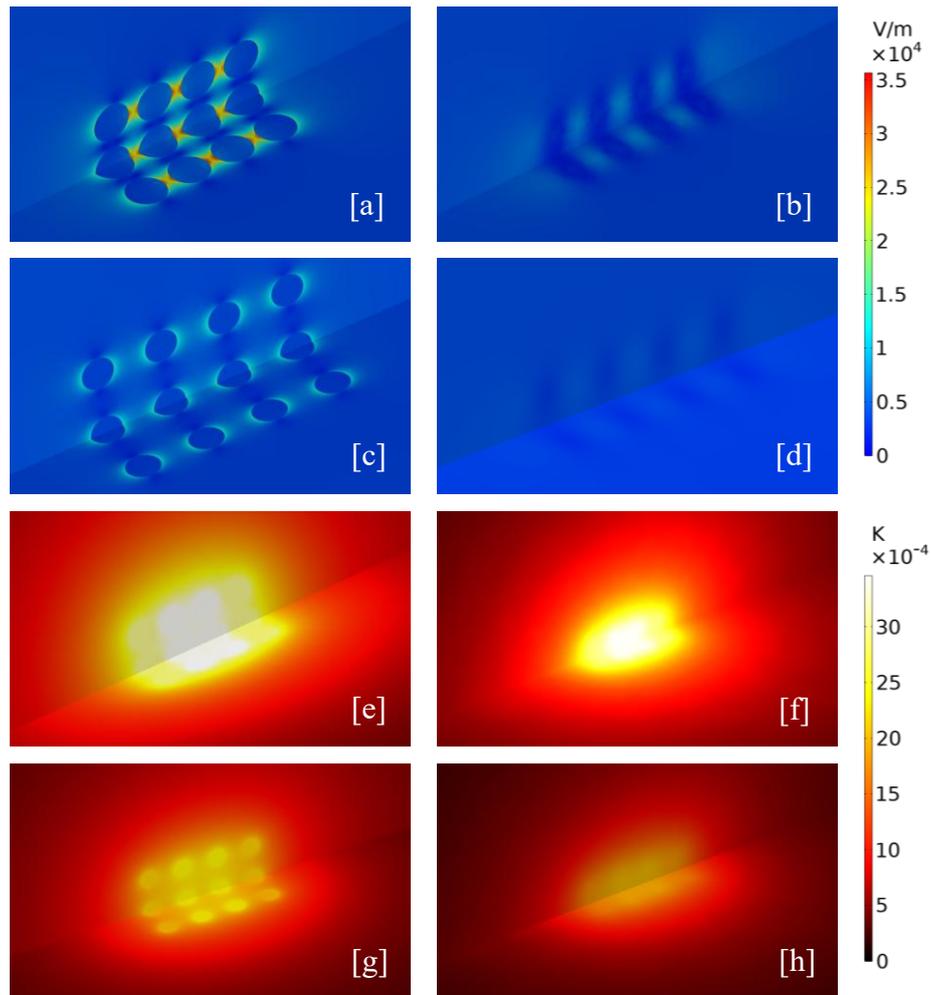


Figura 23. Mapas de campo eléctrico ([a]-[d]) y de diferencia de temperatura ([e]-[h]) para el sistema de esferas no coplanares. Los mapas [a], [b], [e] y [f] se corresponden con la distancia entre esferas de 5 nm, mientras que [c], [d], [g] y [h] con la de 20 nm.

Al mismo tiempo, los de la columna de la izquierda son los planos que cortan las esferas, mientras que los de la columna de la derecha son los que cortan el sistema por el centro, equidistantes a todas las esferas.

Al igual que en el estudio de las secciones eficaces, la primera conclusión que se puede extraer de los mapas es que se obtiene un comportamiento muy similar al caso coplanar para las mismas distancias. Atendiendo al campo eléctrico, se muestra claramente el acoplamiento de los modos dipolares en la dirección de oscilación del campo eléctrico (eje X); y, para $d = 5$ nm, se pueden observar los intensos puntos calientes entre las superficies de las esferas a lo largo de cada fila. Por otra parte, en [b] y en [d] son llamativas las franjas azules oscuras, donde el campo es casi nulo, que se corresponden a los planos YZ que cortan cada esfera por la mitad, ya que los dipolos no emiten en direcciones perpendiculares a su orientación.

5. Conclusiones

Se han estudiado computacionalmente 4 sistemas de nanopartículas para analizar su respuesta óptica y térmica. Dentro de esto, se han ido mostrando una serie de propiedades generales relacionadas con el fenómeno plasmónico en nanopartículas, para luego estudiar sistemas que facilitan la observación y discusión de fenómenos y conceptos específicos.

Empezando por los elementos comunes, lo primero que se ha podido ver ha sido la propiedad de resonancia plasmónica, presente en todas las representaciones con dependencia espectral de secciones eficaces e incremento térmico. Esta característica ha sido fundamental para la obtención de las respuestas físicas de los sistemas. Dentro de un mismo tipo de partícula también se ha comprobado la dependencia de la longitud de onda de resonancia en función del tamaño, viéndose, claramente, como cuanto mayor sea el recorrido de las partículas libres (mayor tamaño), mayor será también la λ de resonancia.

Otro aspecto presente en todos los sistemas ha sido el comportamiento dipolar, que se debe a la distribución de las cargas libres a ambos lados de la partícula debido a la fuerza ejercida por el campo eléctrico incidente sobre ellas. Al excitar modos plasmónicos desde el campo lejano, con una onda plana, estamos excitando precisamente estos modos dipolares. Esto está en contraste con otros modos de excitación desde el campo cercano, que podrían ser alcanzados con moléculas fluorescentes o con un haz de electrones.

Dentro de cada sistema en particular, la esfera ha constituido un excelente sistema para introducirse en el análisis de los resultados, pues su simetría hace que sea una geometría bastante sencilla. Al trabajar con una esfera pequeña, me ha permitido observar un sistema en el que las interacciones plasmónica e interbanda son de una magnitud similar y permite compararlas lado a lado. Además, es un sistema muy adecuado para explorar no solo simulaciones detalladas con métodos numéricos, sino también para compararlas con soluciones sencillas a través de aproximaciones para partículas pequeñas. En particular, la aproximación cuasiestática para la respuesta electromagnética y la aproximación a una fuente puntual para la difusión de calor. Estas aproximaciones llegan a resultados muy semejantes a la solución completa de la esfera, como era de esperar.

En el estudio de la barra se ha comprobado la dependencia de la respuesta en función de la polarización de la luz. Tanto es así, que la barra está dispuesta paralelamente a la dirección del campo eléctrico produjo una respuesta térmica 15.2 veces mayor al modo perpendicular. En ambos casos estamos excitando modos dipolares, pero el contraste es

claro. El modo transversal se excita a longitudes de onda cortas, debido a la corta trayectoria que pueden recorrer los electrones en esta dirección, con lo opuesto sucediendo para el longitudinal. El modo longitudinal se acopla por esta razón de un modo más fuerte con la luz que lo excita, puesto que la disparidad entre longitudes características es menor.

Analizando el dímero aparece, por primera vez, el acoplamiento entre partículas plasmónicas. En este caso solo se ha podido ver el modo “enlazante”, habiendo tratado sin éxito de encontrar el otro modo, pues este se corresponde con un pico mucho menor a longitudes de onda más pequeñas que su contraparte. Fruto de este acoplamiento, también se ha podido observar con éxito el punto caliente entre ambas partículas.

El acoplamiento vuelve a estar presente en el sistema de esferas, en donde se puede ver puntos calientes entre cada par de esferas a lo largo de la línea paralela al eje de oscilación del campo eléctrico de la luz incidente. Además, se han empleado dos configuraciones espacialmente diferentes de las cuales se han obtenido resultados bastante similares. Sin embargo, la característica más relevante que se extrae de este sistema con respecto a las demás es la dependencia en la temperatura externa en el incremento de temperatura total. Esto se hace patente en la figura 18, donde las nanopartículas rodeadas por otras a distancias cercanas poseen una temperatura mucho mayor a las exteriores o a las interiores a distancias lejanas.

Dejando de un lado los resultados, una última conclusión que se puede extraer del trabajo realizado es el valor que tiene el haber aprendido un método computacional nuevo a través de una herramienta tan potente y preciso como lo es *COMSOL*, un programa de una importancia mayúscula en la actualidad, con multitud de usos, dentro y fuera de la nanofotónica. Su aprendizaje, en absoluto sencillo, ha constituido la mayor parte del tiempo dedicado a este trabajo; no obstante, supone el desarrollo de un amplio abanico de competencias de gran utilidad tanto en el mundo académico y en el mundo empresarial tecnológico. A todo esto se le suma la relevancia que tiene como puerta de entrada para el manejo de otros programas de modelado, simulación y resolución de ecuaciones.

Referencias

- (1) *Introduction to Metal-Nanoparticle Plasmonics* | Wiley.
- (2) Johnson, P. B.; Christy, R. W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* **1972**, *6* (12), 4370–4379. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370>.
- (3) *Mapping Heat Origin in Plasmonic Structures* | *Phys. Rev. Lett.* <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.104.136805> (accessed 2025-07-04).
- (4) Govorov, A. O.; Richardson, H. H. Generating Heat with Metal Nanoparticles. *Nano Today* **2007**, *2* (1), 30–38. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70017-8](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70017-8).
- (5) Govorov, A. O.; Zhang, W.; Skeini, T.; Richardson, H.; Lee, J.; Kotov, N. A. Gold Nanoparticle Ensembles as Heaters and Actuators: Melting and Collective Plasmon Resonances. *Nanoscale Res Lett* **2006**, *1* (1), 84. <https://doi.org/10.1007/s11671-006-9015-7>.