

Excitaciones plasmónicas cuadrupolares y octupolares en nanopartículas metálicas elipsoidales

Quadrupole and octupolar plasmonic excitations in ellipsoidal metal nanoparticles

Kelman Widman Marín Rengifo*; José Ángel Roldán López

Escuela de Posgrado, Universidad Nacional de Trujillo, Av. Juan Pablo II s/n – Ciudad Universitaria, Trujillo, Perú.

* Autor correspondiente: kmarin@unitru.edu.pe (K. Marín)

RESUMEN

Se presentan cálculos analíticos y numéricos sobre las propiedades de las oscilaciones de plasmones en nanopartículas elipsoidales generalizada, de las cuales se derivan las nanopartículas desde su geometría alargadas, pasando por la forma esférica, esferoidal, hasta su forma de aguja; usando las ecuaciones de la electrostática en coordenadas cartesianas. El objetivo del trabajo consiste en el análisis de potenciales electrostáticos, permitividades resonantes, frecuencias resonantes, energías de modos plasmónicos y sus momentos multipolares. Se usó el método ϵ , que considera a los potenciales como funciones propias y a las permitividades como valores propios de los plasmones. Las cantidades físicas encontradas dependen fuertemente de la geometría de las nanopartículas. Esto originó una simetría en la forma esférica, con su correspondiente rama de vibraciones: modos n . Ésta simetría se pierde con la complejidad de la geometría de la nanopartícula. También se encontró que en la geometría nanoelipsoidal aparece la rama de vibraciones (modos m), con multiplicidad de $2n + 1$, cuyas cantidades físicas se obtienen numéricamente. Esto origina una variedad de aplicaciones en nanotecnología.

Palabras clave: nanopartículas metálicas; nanoplasmonica; método ϵ ; modos plasmónicos.

ABSTRACT

Analytical and numerical calculations are presented on the properties of Plasmon oscillations in generalized ellipsoidal nanoparticles, from which the nanoparticles are derived from their elongated geometry, passing through the spherical, spheroidal shape, to their needle shape; using the electrostatic equations in Cartesian coordinates. The objective of the work is the analysis of electrostatic potentials, resonant permittivities, resonant frequencies, plasmonic mode energies and its multipolar moments. The epsilon method was used, which considers the potentials as their own functions and the permittivities as the plasmon's own values. The physical quantities found depend strongly on the geometry of the nanoparticles. This caused a symmetry in the spherical shape, with its corresponding branch of vibrations: modes n . This symmetry is lost with the complexity of the nanoparticle geometry. It was also found that in the nanoellipsoidal geometry the branch of vibrations (m modes) appears, with multiplicity of $2n + 1$, whose physical quantities are obtained numerically. This causes a variety of applications in nanotechnology.

Keywords: metal nanoparticles; nanoplasmonic; epsilon method; plasmonic modes.

1. INTRODUCCIÓN

La producción y visualización de las nanopartículas se han desarrollado rápidamente en las áreas de nanociencia y nanoplasmonica (Maier S. A., 2017; Klimov V. V., 2008). La característica más importante de los fenómenos en nanoplasmonica, es la dependencia entre los intensos campos eléctricos generados en la vecindad del objeto y las frecuencias de resonancia de sus plasmones localizados. Sin embargo, las resonancias en nanopartículas metálicas con formas arbitrarias son encontradas usando métodos de ensayo y error, ya sea de forma experimental o numérica; es decir, probando con radiación de diferentes frecuencias hasta encontrar las que producen resonancia (Puffall M. R. et al, 1997).

Recientemente las nanoestructuras de plasmones se han usado con éxito en dispositivos ópticos, superando el límite de difracción, proporcionando una interacción efectiva entre sus campos cercanos y lejanos; por ejemplo, en nanolentes (Zhe; Smolyaninov I. I. et al, 2017; Kawata S. et al, 2018), nanoantenas (Aizpurua J. et al, 2015; Novotny L., 2007; Schuck P. J. et al, 2015; Mühlischlegel P. et al, 2015; Muskens O. et al, 2017). En

este contexto, un grupo de nanopartículas con formas no triviales, cuyas frecuencias resonantes se pueden describir analíticamente, no han sido investigadas. Aunque se han realizado estudios suficientemente detallados sobre las propiedades ópticas de las nanoesferas metálicas (Ruppín R, 1982(a); Ruppín R., 1982(b); Claro F., 1982; Danckwerts M. y Novotny L., 2017; Klimov V. V. y Guzatov D. V., 2017(a); King P. D. C. et all, 2018; Urzhumov Y. A., 2017; Klimov V. V., 2017(b)), las nanoesferoides (Wang D. S. y Kerker M., 2018; Gersten J. y Nitzan A., 1981; Klimov V. V. et all, 2012; Trügler A. y Hohenester U., 2018), y algunos otros nanocuerpos (Maier S. A., 2017; Klimov V. V., 2008; Brongersma M. L., 2017) con métodos analíticos y métodos sofisticados (Isaak D. et all, 2015; Liu, H. Z et all, 2017); aún persisten algunas cuestiones pendientes en la física de tales sistemas cuya solución permitiría el desarrollo de nuevos nanodispositivos. Un tema de interés no resuelto son los modos plasmónicos de orden superior al modo dipolar, como los modos cuadrupolares, octupolares, hexadecapolares, etc. Puesto que en la práctica, para describir propiedades ópticas de las nanopartículas elipsoidales se acostumbra usar una solución simple para un nanoelipsoide en un campo eléctrico uniforme (Stratton J. A., 1941), que describe sólo el modo plasmónico más simple en la nanopartícula: el modo dipolar. Tal descripción es suficiente si estamos interesados en el problema de la dispersión de ondas electromagnéticas planas por las nanopartículas. Sin embargo, para el desarrollo de nuevos nanodispositivos, esta descripción no es suficiente y debemos considerar campos altamente no uniformes. Por ejemplo, en nanoóptica se estudian los campos de radiación no uniformes ubicados cerca de las nanopartículas; de modo que estos excitan modos plasmónicos de mayor orden (Klimov V. V y Ducky M., 2014; Klimov V. V. y Guzatov D. V., 2017(c)).

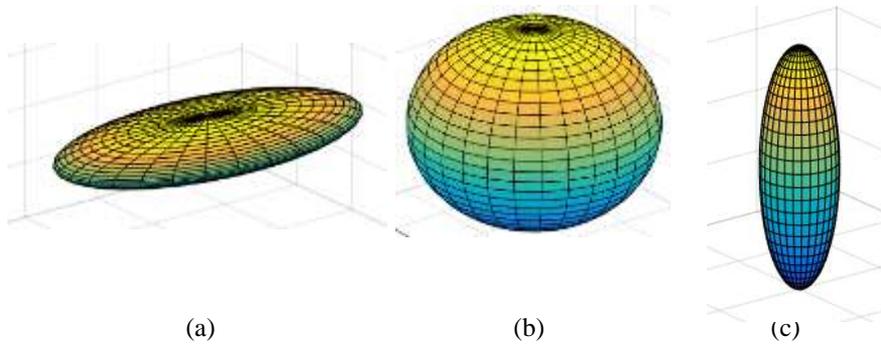


Figura 1. Algunas geometrías usadas para el estudio de resonancias. (a) $a_1 = 10$ nm; $a_2 = 5$ nm y $a_3 = 2$ nm, nanodisco ($a_3/a_1 < 1$); (b) $a_1 = 10$ nm; $a_2 = 10$ nm y $a_3 = 10$ nm, nanoesfera ($a_3/a_1 = 1$); (c) $a_1 = 2$ nm; $a_2 = 2$ nm y $a_3 = 10$ nm, nanoaguja ($a_3/a_1 > 1$).

El objetivo de este trabajo es el cálculo y análisis de potenciales electrostáticos, permitividades resonantes, frecuencias resonantes y energías de modos plasmónicos mediante el método ϵ , dentro del marco de la aproximación cuasiestática, para 15 modos plasmónicos. Estas expresiones analíticas explícitas son importantes para verificar la solidez de las estimaciones rápidas con métodos numéricos. El problema en cuestión se presenta en la Figura 1.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Modos plasmónicos usando el método ϵ

Para la construcción de soluciones en el marco del método ϵ es necesario resolver el problema de la teoría del potencial homogéneo con las condiciones adecuadas al cuerpo:

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi \quad ; \quad \Delta\varphi = 0 \tag{1}$$

donde ∇ es el gradiente en las coordenadas de \mathbf{r} , y Δ es el operador de Laplace. Al aplicar la ecuación (1) a una nanopartícula elipsoidal, se pensó resolverla en coordenadas elipsoidales (Hobson E. W, 1931) introduciendo las funciones de Lamé para el cálculo de los potenciales y su correspondiente permitividad resonante. Sin embargo, los cálculos resultan bastante complejos para aplicarlos a casos prácticos. Es por ello que vamos a describir el método ϵ en coordenadas cartesianas.

Para obtener la permitividad resonante de las nanopartículas elipsoidales por el método ϵ es conveniente utilizar la formulación integral:

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \frac{\epsilon_n - 1}{4\pi} \int_V d\mathbf{r}' (\nabla' \varphi_n(\mathbf{r}') \cdot \nabla) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tag{2}$$

donde la integración es sobre el volumen de la elipsoide.

Para resolver esta ecuación integral es apropiado usar las funciones de Niven (Whittaker E. T., 1963)

$$\Phi(x_1, x_2, x_3) = \begin{pmatrix} 1 & x_1 & x_1 x_2 & x_1 x_2 x_3 \\ x_2 & x_2 x_3 & x_1 x_2 x_3 & \\ x_3 & x_3 x_1 & & \end{pmatrix} \times \Theta_1(x_1, x_2, x_3) \Theta_2(x_1, x_2, x_3) \dots \Theta_p(x_1, x_2, x_3) \quad (3)$$

donde

$$\Theta_1(x_1, x_2, x_3) = \frac{x_2^2}{a_2^2 + \theta_p} + \frac{x_1^2}{a_1^2 + \theta_p} + \frac{x_3^2}{a_3^2 + \theta_p} - 1$$

es un conjunto de parámetros, que satisface la ecuación (1) y fácilmente se verifica que las funciones de Niven, ecuación (3), son las funciones propias de los plasmones dentro de la elipsoide.

Sustituyendo la ecuación (3) en la ecuación (2), se pueden determinar los valores propios de la permitividad y sus correspondientes potenciales φ_n en el elipsoide. Para obtener los valores potencial fuera de la nanopartícula, χ_n , se tendrán que sustituir las funciones propias encontradas y valores propios de la parte derecha de la ecuación (2) e integrar sobre el volumen del elipsoide.

Consideremos los casos especiales de las oscilaciones de plasmones localizados.

2.2. Potenciales externos y las permitividades resonantes de los modos plasmónicos

En esta sección vamos aplicar nuestro método general para obtener las permitividades resonantes en un elipsoide.

A) Modos dipolares: $n = 1$

El caso más simple y más estudiado es el modo plasmónico, en que el potencial en el interior de la nanopartícula es una función lineal de las coordenadas

$$\varphi_n^{(\alpha)} = x_\alpha \quad ; \quad \alpha = 1; 2; 3 \quad (4)$$

y los correspondientes tres valores propios

$$\varepsilon_1^{(\alpha)} = 1 - \left(\frac{a_1 a_2 a_3}{2} I_\alpha \right)^{-1} \quad (5)$$

donde

$$I_\alpha = \int_0^\infty \frac{du}{(u + a_\alpha^2) R(u)} \quad ; \quad R(u) = \prod_{\alpha=1}^3 (u + a_\alpha^2)^{1/2} \quad (6)$$

Estos modos tienen un momento dipolar, por lo que son más importantes en las aplicaciones.

B) Modos cuadrupolares: $n = 2$

El potencial para este caso se describe con las funciones de Niven de dos tipos. El primero, corresponde a las funciones proporcionales a $\Theta_1(x_1, x_2, x_3)$ y muestran la siguiente forma

$$\varphi_2^{(1)} = \sum_{\beta=1}^3 \frac{x_\beta^2}{\Lambda' - a_\beta^2} + 1 \quad ; \quad \varphi_2^{(2)} = \sum_{\beta=1}^3 \frac{x_\beta^2}{\Lambda'' - a_\beta^2} + 1 \quad (7)$$

donde Λ' y Λ'' son las raíces de la ecuación cuadrática

$$\sum_{\alpha=1}^3 \frac{1}{\Lambda + a_\alpha^2} = 0$$

es decir,

$$\begin{Bmatrix} \Lambda'_\alpha \\ \Lambda''_\alpha \end{Bmatrix} = \frac{1}{3} \left\{ \pm \left[\sum_{\alpha=1}^3 \left(a_\alpha^4 - \frac{a_1^2 a_2^2 a_3^2}{a_\alpha^2} \right) \right]^{1/2} + \sum_{\alpha=1}^3 a_\alpha^2 \right\} \quad (8)$$

que al reemplazar a la ecuación (2), obtenemos los valores de la permitividad resonante

$$\varepsilon_2^{(1)} = 1 + \left(\frac{a_1 a_2 a_3}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{a_\alpha^2 I_\alpha}{\Lambda' - a_\alpha^2} \right)^{-1} \quad ; \quad \varepsilon_2^{(2)} = 1 + \left(\frac{a_1 a_2 a_3}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{a_\alpha^2 I_\alpha}{\Lambda'' - a_\alpha^2} \right)^{-1} \quad (9)$$

donde I_α se ha definido en la ecuación (6). El segundo tipo de funciones de Niven representan a las otras tres funciones propias, de la forma

$$\varphi_2^{(2+\alpha)} = \frac{x_1 x_2 x_3}{x_\alpha} \quad ; \quad \alpha = 1; 2; 3 \quad (10)$$

en ese caso, las correspondientes permitividades resonantes son

$$\varepsilon_2^{(3)} = 1 - \left(\frac{a_1 a_2 a_3}{2} (a_3^2 + a_2^2) I_{23} \right)^{-1}; \quad \varepsilon_2^{(4)} = 1 - \left(\frac{a_1 a_2 a_3}{2} (a_1^2 + a_3^2) I_{31} \right)^{-1} \quad (11)$$

$$\varepsilon_2^{(5)} = 1 - \left(\frac{a_1 a_2 a_3}{2} (a_2^2 + a_1^2) I_{12} \right)^{-1} \quad (12)$$

donde las integrales $I_{\alpha\beta}$ están definidas por

$$I_{\alpha\beta} = \int_0^\infty \frac{du}{(u + a_\alpha^2)(u + a_\beta^2)R(u)}; \quad R(u) = \prod_{\alpha=1}^3 (u + a_\alpha^2)^{1/2} \quad (13)$$

Los modos $\varphi_2^{(m)}$, $m = 1; 2; \dots; 5$ no tienen un momento dipolar, pero tienen momento cuadrupolar. De modo que estos modos no se excitan ante un campo externo. Los modos cuadrupolares $\varphi_2^{(m)}$ son sensibles a los gradientes del campo y por lo tanto pueden ser excitados incluso en zonas donde el campo eléctrico es cero, pero con gradientes de campo no cero. Este campo complejo se encuentra en nano-óptica.

C) Modos octupolares: $n = 3$

En este caso la oscilación de plasmones presenta propiedades más complejas, con potenciales $\varphi_3^{(m)}$, $m = 1; 2; \dots; 7$ representados por las funciones de Niven de dos tipos. el primero representa seis funciones propias de la forma

$$\varphi_3^{(2\alpha-1)} = x_\alpha \left(\sum_{\gamma=1}^3 \frac{x_\gamma^2}{\Gamma'_\alpha - a_\gamma^2} + 1 \right); \quad \varphi_3^{(2\alpha)} = x_\alpha \left(\sum_{\gamma=1}^3 \frac{x_\gamma^2}{\Gamma''_\alpha - a_\gamma^2} + 1 \right) \quad (14)$$

donde Γ'_α y Γ''_α son las raíces de la ecuación

$$\sum_{\beta=1}^3 \frac{3 - 2\delta_{\alpha\beta}}{\Gamma_\alpha - a_\beta^2} = 0$$

es decir

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma'_\alpha \\ \Gamma''_\alpha \end{array} \right\} = \frac{1}{5} \left\{ \pm \left[4 \sum_{\beta=1}^3 a_\beta^4 - 3a_\alpha^4 - (a_1 a_2 a_3)^3 \left(\sum_{\beta=1}^3 \frac{1}{a_\beta^2} + \frac{6}{a_\alpha^2} \right) \right]^{1/2} + 2 \sum_{\beta=1}^3 a_\beta^2 - a_\alpha^2 \right\} \quad (15)$$

de modo que los correspondientes valores propios, son (con $\alpha = 1; 2; 3$)

$$\varepsilon_3^{(2\alpha-1)} = 1 + \left(\frac{a_1 a_2 a_3}{4} (\Gamma'_\alpha + 2a_\alpha^2) \sum_{\beta=1}^3 \frac{(1 + 2\delta_{\alpha\beta}) a_\beta^2 I_{\alpha\beta}}{\Gamma'_\alpha - a_\beta^2} \right)^{-1} \quad (16)$$

$$\varepsilon_3^{(2\alpha)} = 1 + \left(\frac{a_1 a_2 a_3}{4} (\Gamma''_\alpha + 2a_\alpha^2) \sum_{\beta=1}^3 \frac{(1 + 2\delta_{\alpha\beta}) a_\beta^2 I_{\alpha\beta}}{\Gamma''_\alpha - a_\beta^2} \right)^{-1} \quad (17)$$

donde se ha definido $I_{\alpha\beta}$ en la ecuación (13). Además $\delta_{\alpha\beta}$ es el símbolo de Delta de Kronecker (igual a 1 cuando $\alpha = \beta$, y cero para $\alpha \neq \beta$). El segundo tipo representa la séptima función propia, de forma muy simple

$$\varphi_3^{(7)} = x_1 x_2 x_3 \quad (18)$$

y su correspondiente valor propio

$$\varepsilon_3^{(7)} = 1 - \left\{ \frac{(a_1 a_2 a_3)^3}{2} \left(\sum_{\alpha=1}^3 a_\alpha^{-2} \right) I_{123} \right\}^{-1} \quad (19)$$

donde

$$I_{123} = \int_0^\infty \frac{du}{R(u)^3}$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección graficaremos las permitividades resonantes, y las frecuencias resonantes relativas partiendo de la ecuación de Drude $\omega_n^{(m)} = \omega_{pl}/\sqrt{1 - \epsilon_n^{(m)}}$ para cada modo plasmónico. También calcularemos los usuales momentos multipolares plasmónicos. Para ello, expandimos el potencial externo en zonas muy lejanas a la nanopartícula

$$g(r \rightarrow \infty) = \frac{1}{r^3} \sum_{\alpha=1}^3 d_{\alpha} x_{\alpha} + \frac{1}{2r^5} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 Q_{\alpha\beta} x_{\alpha} x_{\beta} + \frac{1}{6r^7} \sum_{\alpha,\beta,\gamma=1}^3 O_{\alpha\beta\gamma} x_{\alpha} x_{\beta} x_{\gamma} + \dots \quad (20)$$

donde d_{α} , $Q_{\alpha\beta}$ y $O_{\alpha\beta\gamma}$ son el momento dipolar, momento cuadrupolar y momento octupolar respectivamente.

3.1. Para los modos dipolares

$$\frac{\omega_1^{(\alpha)}}{\omega_{pl}} = \left(\frac{a_1 a_2 a_3}{2} I_{\alpha} \right)^{1/2} \quad (21)$$

Para el modo plasmónico externo $g_1^{(1)}$:

$$d_{\alpha} = -\delta_{\alpha 1} \frac{1}{4\pi} (\epsilon_1^{(1)} - 1) V \quad ; \quad O_{\alpha\beta\gamma} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma 1} \frac{9}{20\pi} (\epsilon_1^{(1)} - 1) (2a_1^2 - 5a_{\alpha}^2 + \sum_{\sigma=1}^3 a_{\sigma}^2) V \quad (22)$$

Para el modo plasmónico externo $g_1^{(2)}$:

$$d_{\alpha} = -\delta_{\alpha 2} \frac{1}{4\pi} (\epsilon_1^{(2)} - 1) V \quad ; \quad O_{\alpha\beta\gamma} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma 2} \frac{9}{20\pi} (\epsilon_1^{(2)} - 1) (2a_2^2 - 5a_{\alpha}^2 + \sum_{\sigma=1}^3 a_{\sigma}^2) V \quad (23)$$

Para el modo plasmónico externo $g_1^{(3)}$:

$$d_{\alpha} = -\delta_{\alpha 3} \frac{1}{4\pi} (\epsilon_1^{(3)} - 1) V \quad ; \quad O_{\alpha\beta\gamma} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma 3} \frac{9}{20\pi} (\epsilon_1^{(3)} - 1) (2a_3^2 - 5a_{\alpha}^2 + \sum_{\sigma=1}^3 a_{\sigma}^2) V \quad (24)$$

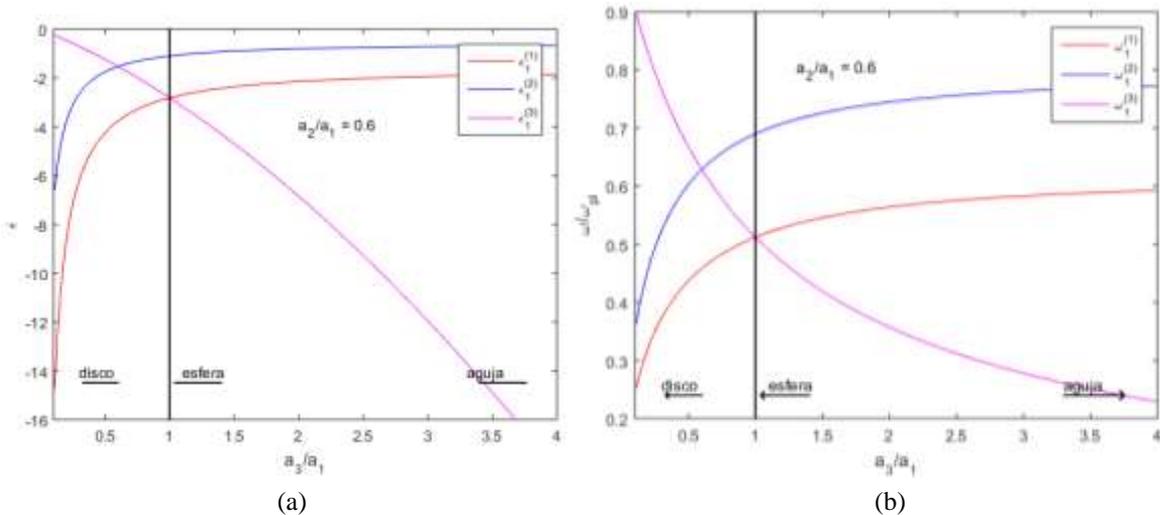


Figura 2. Permitividades y frecuencias resonantes para los modos dipolares (con $\varphi_1 \sim x_1$, $\varphi_2 \sim x_2$ y $\varphi_3 \sim x_3$). (a) $\epsilon_1^{(m)}$, $m = 1; 2; 3$. (b) $\omega_1^{(m)}$, $m = 1; 2; 3$. Se ha considerado a la nanopartícula en el vacío ($\epsilon_H = 1$).

La Figura 2 muestra los valores de la permitividad de una nanopartícula con geometría elipoidal generalizada en función del cociente de los semiejes a_3/a_1 y una relación fija para $\frac{a_2}{a_1} = 0.6$. como puede apreciarse, las soluciones son de carácter no trivial. Hay dependencia no monótona con mínimos y máximos relativos. Para algunos valores de a_3/a_1 correspondientes a diferentes valores de $\epsilon_1^{(m)}$ pueden ser iguales entre sí (ver Figura 2(a)). En esta figura se observa que para ($a_2 = a_3 < a_1$) $\epsilon_1^{(1)} = \epsilon_1^{(3)}$ y $\omega_1^{(1)} = \omega_1^{(3)}$. Y para a_3/a_1 (con $a_1 = a_3 < a_2$) se observa que $\epsilon_1^{(1)} = \epsilon_1^{(2)}$ y $\omega_1^{(1)} = \omega_1^{(2)}$ (ver Figura 2(b)). Esto se conoce como modos degenerados (Whittaker E. T., 1963). Las permitividades para estos modos $n = 1$ son análogos al de una nanoesfera (Klimov V. V. y Guzatov D. V., 2017(a); King P. D. C. et all, 2018; Urzhumov Y. A., 2017).

En la Figura se muestran los momentos multipolares de mayor orden y por lo tanto de mayor contribución al potencial electrostático externo de la nanopartícula. Los momentos dipolares (ver Figura 3(a)) tienden a ocupar

todo el volumen de la nanopartícula para la tendencia de la nanopartícula a ser un nanodisco. Esta tendencia se va perdiendo a medida que cambia la nanopartícula pasa de la geometría esférica a la forma prolata ($\frac{a_3}{a_1} > 1$).

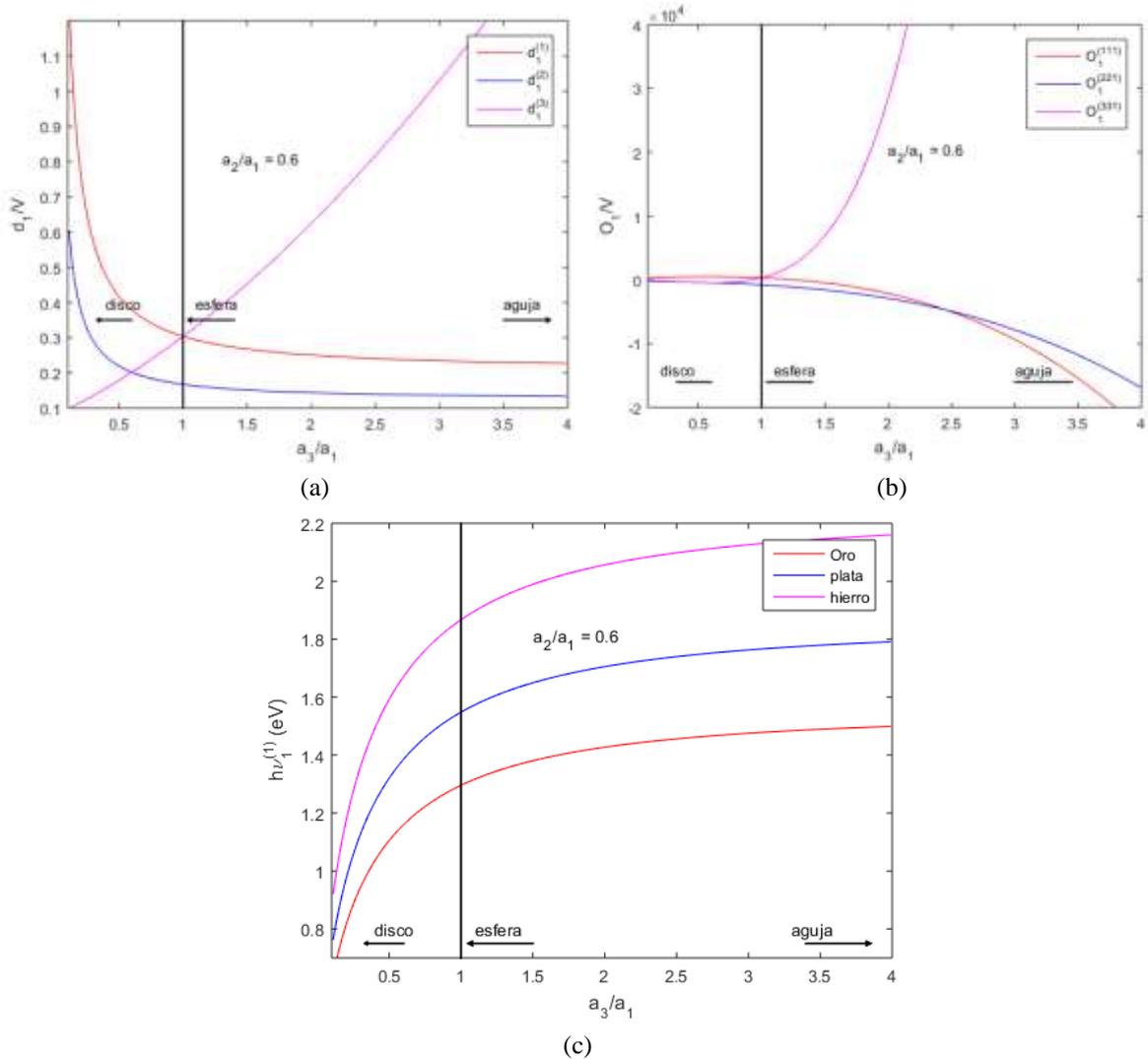


Figura 3. Momentos multipolares y energías de modos plasmónicos dipolares. (a) momento dipolar plasmónico por unidad de volumen $d_\alpha^{(1)}$, $\alpha = 1; 2; 3$ para el primer modo plasmónicos dipolar. (b) momento octupolar plasmónico por unidad de volumen $O_{\alpha\beta\gamma}^{(1)}$, $\alpha; \beta; \gamma = 1; 2; 3$ para el primer modo plasmónicos dipolar. (c) energía del primer modo plasmónico dipolar $h\nu_1^{(1)}$ para nanopartículas de oro, plata y hierro. Se ha considerado a la nanopartícula en el vacío ($\epsilon_H = 1$).

El caso opuesto ocurre con el tercer modo plasmónicos dipolar. Esto revela un comportamiento no convencional de estos modos plasmónicos. Para $n = 1$, diferencia de los plasmones esféricos, los plasmones de nanopartículas elipsoidales poseen un momento octupolar por unidad de volumen de la nanopartícula y presentan un momento cuadrupolar igual a cero. En el caso de una esfera ($a_1 = a_2 = a_3$) el momento octupolar se reduce a cero (ver Figura 3(b)). Este resultado permanece casi fijo a medida que la nanopartícula pasa a la geometría oblate ($\frac{a_3}{a_1} < 1$). Esta nulidad también puede notarse en las ecuaciones (22), (23) y (24). El espectro energético de los modos plasmónicos (ver Figura 3(c)) presentan desplazamientos del espectro de frecuencias resonantes relativas (ver Figura 3(b)) de cantidades a razón de su energía del plasmón superficial en nanopartículas metálicas ($h\nu_{Au} = 2.531 \text{ eV}$; $h\nu_{Ag} = 3.024 \text{ eV}$; $h\nu_{Au} = 3.647 \text{ eV}$). Esto origina un desplazamiento a mayores energías para nanopartículas de Fe, y hacia menores energías para nanopartículas de Au y una variedad de aplicaciones en nanotecnología (Maier S. A., 2017; Klimov V. V., 2008).

3.2. Para los modos cuadrupolares

$$\frac{\omega_2^{(1)}}{\omega_{pl}} = \left(\frac{a_1 a_2 a_3}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{a_\alpha^2 I_\alpha}{a_\alpha^2 - \Lambda'} \right)^{1/2} ; \quad \frac{\omega_2^{(2)}}{\omega_{pl}} = \left(\frac{a_1 a_2 a_3}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{a_\alpha^2 I_\alpha}{a_\alpha^2 - \Lambda''} \right)^{1/2} \quad (25)$$

$$\frac{\omega_2^{(3)}}{\omega_{pl}} = \left(\frac{a_1 a_2 a_3}{2} (a_3^2 + a_2^2) I_{23} \right)^{1/2} ; \quad \frac{\omega_2^{(4)}}{\omega_{pl}} = \left(\frac{a_1 a_2 a_3}{2} (a_1^2 + a_3^2) I_{31} \right)^{1/2} \quad (26)$$

$$\frac{\omega_2^{(5)}}{\omega_{pl}} = \left(\frac{a_1 a_2 a_3}{2} (a_2^2 + a_1^2) I_{12} \right)^{1/2} \quad (27)$$

Para el modo plasmónico externo $g_2^{(1)}$:

$$Q_{\alpha\beta} = -\delta_{\alpha\beta} \frac{3}{5\pi(\Lambda' - a_\alpha^2)} (\varepsilon_2^{(1)} - 1) \left(\sum_{\gamma=1}^3 a_\gamma^2 \right) V \quad (28)$$

Para el modo plasmónico externo $g_2^{(2)}$:

$$Q_{\alpha\beta} = -\delta_{\alpha\beta} \frac{3}{5\pi(\Lambda'' - a_\alpha^2)} (\varepsilon_2^{(2)} - 1) \left(\sum_{\gamma=1}^3 a_\gamma^2 \right) V \quad (29)$$

Para el modo plasmónico externo $g_2^{(3)}$:

$$Q_{\alpha\beta} = -\frac{3}{10\pi} (\varepsilon_2^{(3)} - 1) (\delta_{\alpha 2} \delta_{\beta 3} a_2^2 + \delta_{\alpha 3} \delta_{\beta 2} a_3^2) V \quad (30)$$

Para el modo plasmónico externo $g_2^{(4)}$:

$$Q_{\alpha\beta} = -\frac{3}{10\pi} (\varepsilon_2^{(4)} - 1) (\delta_{\alpha 1} \delta_{\beta 3} a_1^2 + \delta_{\alpha 3} \delta_{\beta 1} a_3^2) V \quad (31)$$

Para el modo plasmónico externo $g_2^{(5)}$:

$$Q_{\alpha\beta} = -\frac{3}{10\pi} (\varepsilon_2^{(5)} - 1) (\delta_{\alpha 1} \delta_{\beta 2} a_2^2 + \delta_{\alpha 2} \delta_{\beta 1} a_1^2) V \quad (32)$$

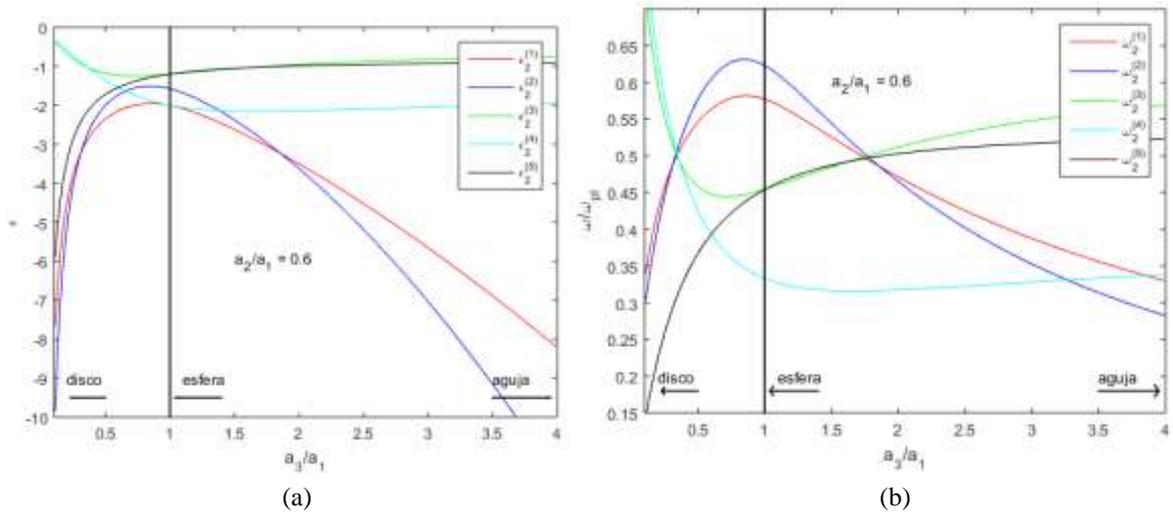


Figura 4. Permittividades y frecuencias resonantes para los modos cuadrupolares. (a) $\varepsilon_2^{(m)}$, $m = 1; 2; 3; 4; 5$. (b) $\omega_2^{(m)}$, $m = 1; 2; 3; 4; 5$. Se ha considerado a la nanopartícula en el vacío ($\varepsilon_H = 1$).

En la Figura 4 se muestran las dependencias de la permitividad y frecuencias resonantes mediante la ley de dispersión de Drude. Estas cantidades dependen del cociente de los semiejes a_3/a_1 y muestran comportamientos no triviales con máximos y mínimos locales. Se observa que para el quinto modo plasmónico cuadrupolar ($n = 2, m = 5$) su permitividad y su frecuencia resonantes no presentan valles ni crestas para nanopartículas desde su geometría oblate ($a_3/a_1 < 1$), pasando por la forma esférica, hasta su geometría oblate ($a_3/a_1 > 1$). Los potenciales internos mostrados para estos modos plasmónicos cuadrupolares se dividen en

dos tipos según su cambio de signo en sus coordenadas; los dos modos pares (ecuaciones (14)), y los tres modos impares (ecuaciones (18)). Si reemplazamos estos potenciales en la ecuación (1), obtenemos sus vectores propios plasmónicos cuadrupolares $e_2^{(m)}$, y al integrarlo con un campo externo homogéneo $\int_V dr e_2^{(m)} \cdot E_0$, se anula. Esto significa que dichos modos no pueden ser excitados por fuentes de campos homogéneos. Estos modos son excitados por campos no homogéneos, en las proximidades de una nanopartícula (Klimov V. V y Ducky M., 2014; Klimov V. V. y Guzatov D. V., 2017(a)).

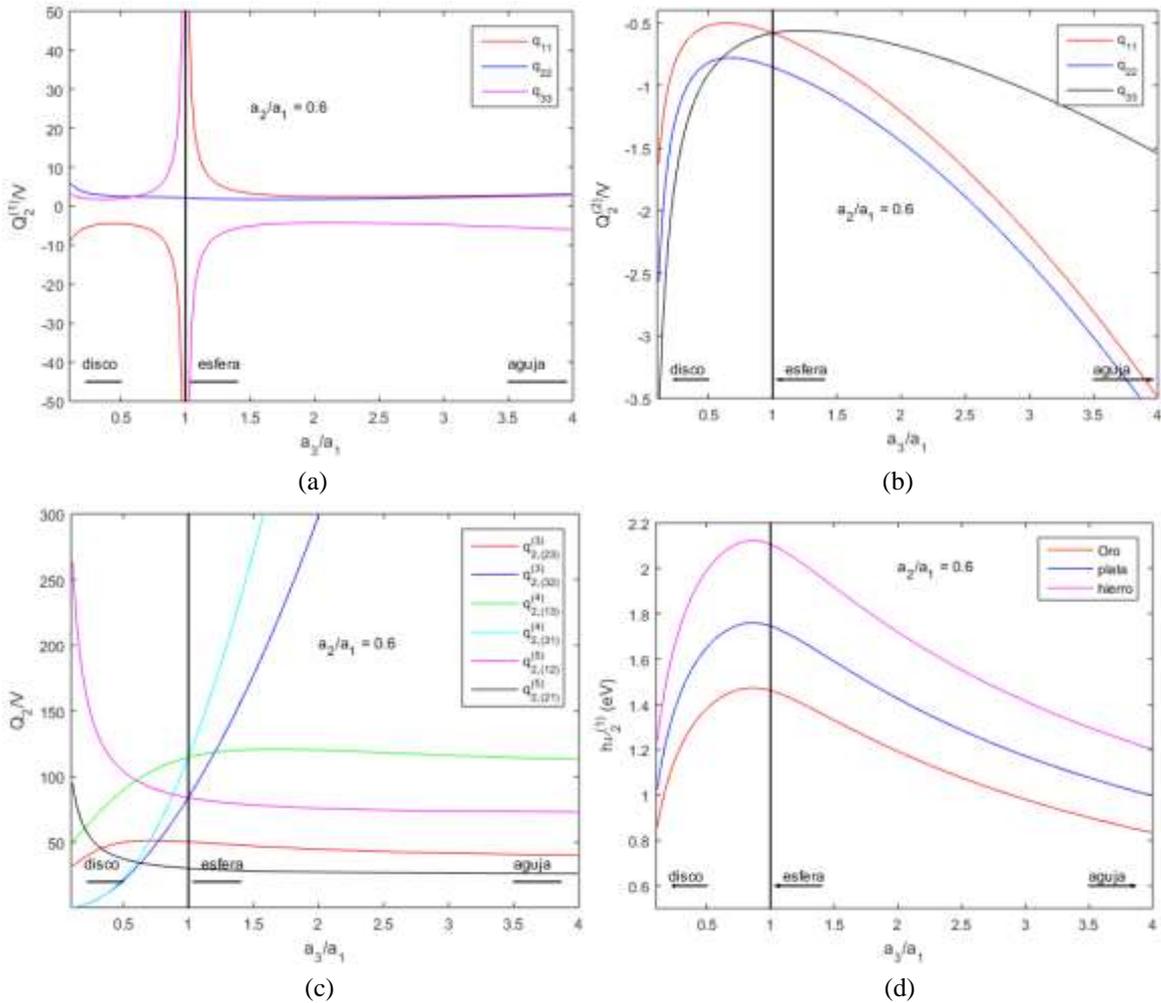


Figura 5. Momentos multipolares y energías de modos plasmónicos cuadrupolares. (a) momento cuadrupolar plasmónico por unidad de volumen $Q_{\alpha\beta}^{(1)}$, $\alpha; \beta = 1; 2; 3$ para el primer modo plasmónicos cuadrupolar. (b) momento cuadrupolar plasmónico por unidad de volumen $Q_{\alpha\beta}^{(2)}$, $\alpha; \beta = 1; 2; 3$ para el segundo modo plasmónicos cuadrupolar. (c) momento octupolar plasmónico por unidad de volumen $O_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$, $\alpha; \beta; \gamma = 1; 2; 3$ para el segundo modo plasmónicos cuadrupolar. (d) energía del primer modo plasmónico cuadrupolar $h\nu_2^{(1)}$ para nanopartículas de oro, plata y hierro. Se ha considerado a la nanopartícula en el vacío ($\epsilon_H = 1$).

En la Figura 4(b) se muestra una alta degeneración de los valores de la frecuencia resonante (intersección de varias curvas de frecuencias resonantes) para dos valores de a_3/a_1 . Es decir, cuando $\frac{a_3}{a_1} = 0.3$: $\omega_2^{(1)} = \omega_2^{(2)} = \omega_2^{(3)} = \omega_2^{(4)}$ y cuando $\frac{a_3}{a_1} = 1.7$: $\omega_2^{(1)} = \omega_2^{(2)} = \omega_2^{(3)} = \omega_2^{(5)}$. Para el caso de una esferoide ($a_1 = a_3$): $\omega_2^{(3)} = \omega_2^{(5)}$. Esto significa que al usar una fuente no homogénea de campo electromagnético, se pueden excitar varios modos plasmónicos a una frecuencia. Esta situación podría usarse para el desarrollo de fuentes eficientes de luz y dispositivos optoelectrónicos relacionados (Guzatov D. V. y Klimov V. V.; 2015).

En las Figuras 5(a), 5(b) y 5(c) se muestran los momentos cuadrupolares por unidad de volumen para los tres primeros modos plasmónicos cuadrupolares. Los modos dipolares y octupolares por unidad de volumen son cero para este caso. En la Figura 5(a), para el primer modo cuadrupolar plasmónico, se muestran un

comportamiento peculiar: al pasar la nanopartícula de la geometría oblate a la prolata hay un cambio en el signo de su primer momento cuadrupolar. El signo opuesto ocurre para el segundo momento cuadrupolar. El tercer momento cuadrupolar se incrementa para valores positivos cuando la nanopartícula tiende a la forma de disco, y se anula para otras geometrías. En la Figura 5(b) se presenta una degeneración en su momento cuadrupolar cuando la nanopartícula tiene la forma esferoidal; es decir, $Q_{2,11}^{(2)} = \omega_{2,33}^{(2)}$. En la Figura 5(c) también se presenta degeneración y un comportamiento no trivial. Se observa en este caso una gran intensificación del momento cuadrupolar del orden 10^2 respecto al volumen de la nanopartícula. Observamos un comportamiento similar para la Figura 5(d) en comparación con las energías de la Figura 3(c), con la diferencia de mayores energías para estos modos cuadrupolares.

3.3. Para los modos octupolares

$$\frac{\omega_3^{(2\alpha-1)}}{\omega_{pl}} = \frac{1}{2} \left(a_1 a_2 a_3 (\Gamma'_\alpha + 2a_\alpha^2) \sum_{\beta=1}^3 \frac{(1 + 2\delta_{\alpha\beta}) a_\beta^2 I_{\alpha\beta}}{\Gamma'_\alpha - a_\beta^2} \right)^{1/2} \quad (33)$$

$$\frac{\omega_3^{(2\alpha)}}{\omega_{pl}} = \frac{1}{2} \left(a_1 a_2 a_3 (\Gamma''_\alpha + 2a_\alpha^2) \sum_{\beta=1}^3 \frac{(1 + 2\delta_{\alpha\beta}) a_\beta^2 I_{\alpha\beta}}{\Gamma''_\alpha - a_\beta^2} \right)^{1/2} \quad (34)$$

$$\frac{\omega_3^{(7)}}{\omega_{pl}} = \left\{ \frac{(a_1 a_2 a_3)^3}{2} \left(\sum_{\alpha=1}^3 a_\alpha^{-2} \right) I_{123} \right\}^{1/2} \quad (35)$$

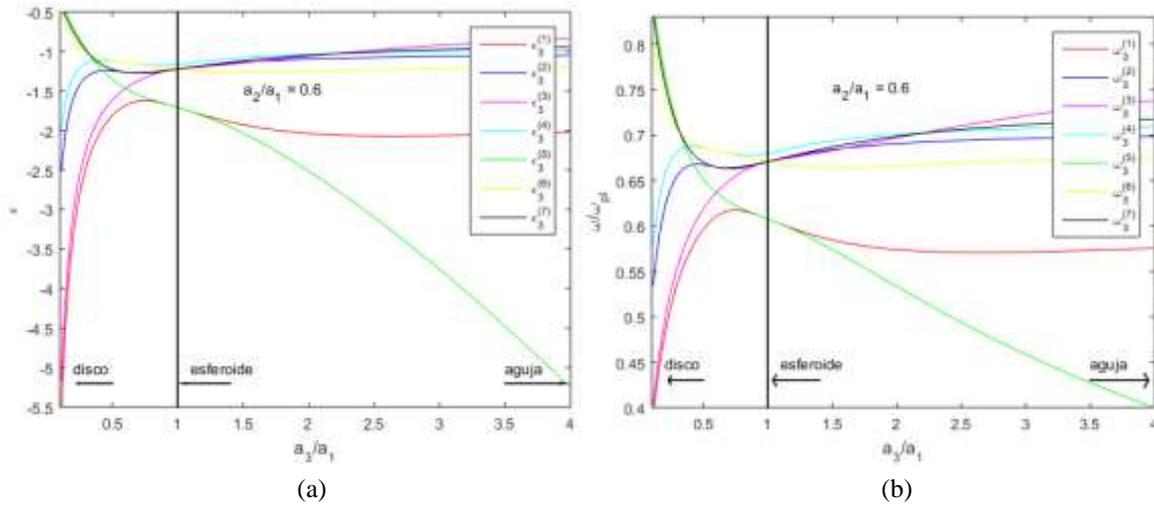


Figura 6. Permittividades y frecuencias resonantes para los modos octupolares. (a) $\varepsilon_3^{(m)}$, $m = 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7$. (b) $\omega_3^{(m)}$, $m = 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7$. (con $\varphi_3^{(7)} \sim x_1 x_2 x_3$). Se ha considerado a la nanopartícula en el vacío ($\varepsilon_H = 1$).

En la Figura 6 se muestran los valores propios de la permitividad y frecuencias resonantes para los modos plasmónicos octupolares, en función de a_3/a_1 . Se observa que las soluciones son de carácter no trivial. Hay dependencia no monótona con máximos y mínimos locales. Existe degeneración de las permitividades resonantes. Es decir, para $a_2 = a_3 < a_1$ (con $a_3/a_1 = 0.6$) se observa que $\varepsilon_3^{(2)} = \varepsilon_3^{(7)}$, $\varepsilon_3^{(3)} = \varepsilon_3^{(5)}$ y $\varepsilon_3^{(4)} = \varepsilon_3^{(6)}$; y para $a_1 = a_3 < a_2$ se observa que $\varepsilon_3^{(1)} = \varepsilon_3^{(5)}$, $\varepsilon_3^{(2)} = \varepsilon_3^{(6)}$ y $\varepsilon_3^{(3)} = \varepsilon_3^{(7)}$. Los modos octupolares no pueden ser excitados por campos homogéneos, porque al reemplazar los potenciales externos de estos modos plasmónicos en la expresión general para el potencial externo $g_3^{(m)}(\mathbf{r})$, sus momentos dipolares son iguales a cero. Estos modos pueden ser excitados por campos no homogéneos en la vecindad de una partícula. La Figura 6(b) ilustra la dependencia de las frecuencias resonantes de los modos octupolares en función del cociente de los semiejes a_3/a_1 . Estas dependencias también tienen máximos y mínimos locales, así como degeneración, que se pueden utilizar en una variedad de aplicaciones espectroscópicas (Maier S. A., 2017; Klimov V. V., 2008; Brongersma M. L., 2017).

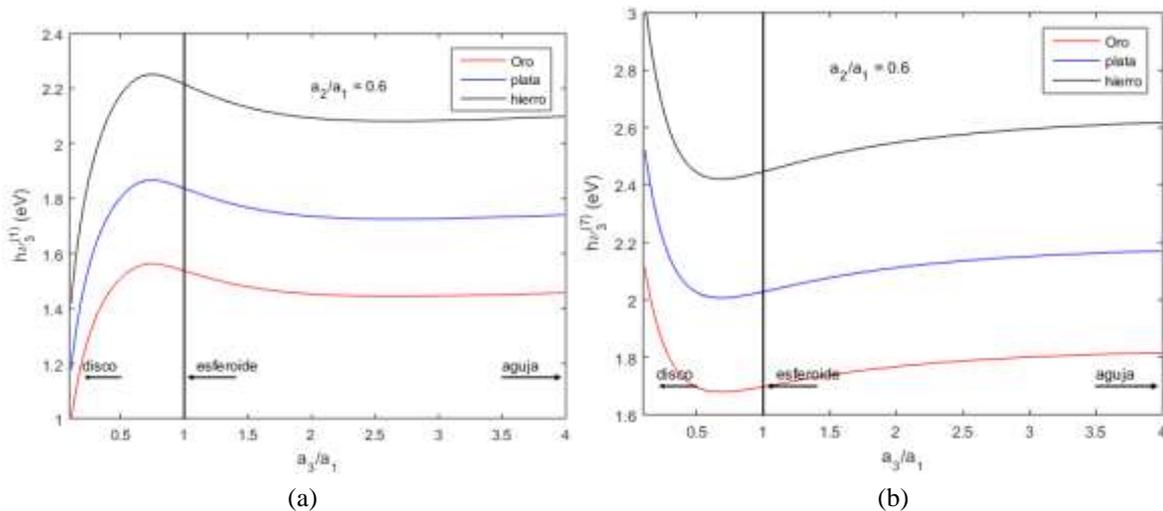


Figura 7. Energías de modos plasmónicos octupolares para nanopartículas de oro, plata y hierro. (a) para el primer modo plasmónico octupolar $h\nu_3^{(1)}$. (b) para el séptimo modo plasmónico octupolar $h\nu_3^{(7)}$. Se ha considerado a la nanopartícula en el vacío ($\epsilon_H = 1$).

En la Figura 7 se muestran las energías de los modos plasmónicos octupolares para nanopartículas de oro, plata y hierro correspondientes al primer y séptimo modo plasmónico. En la Figura 7(a) se observan pequeñas energías para una nanopartícula en la forma oblate; éstas aumentan hasta su forma esferoidal; y luego de una pequeña disminución de sus energías, se hace constante hasta su geometría prolate. Caso opuesto ocurre con las energías del séptimo modo plasmónico (ver Figura 7(b)).

Por lo tanto, esta sección proporciona expresiones explícitas para los modos plasmónicos de una nanoelipsoide con comportamiento dipolar, cuadrupolar y octupolar. Con la ayuda de estas expresiones se pueden describir muchos efectos prácticos, importantes cuando se tiene una sustancia dispersora, en particular un elipsoide o una partícula con capa elipsoidal. En enfoque que se presenta aquí se puede utilizar para estudiar el decaimiento radiactivo de átomos, moléculas o puntos cuánticos cercanos a esferas y elipsoides.

4. CONCLUSIONES

Se presentó expresiones analíticas explícitas para sus permitividades resonantes, frecuencias resonantes y momentos multipolares en nanopartículas metálicas elipsoidales hasta el orden octupolar. Esto permite obtener estimaciones más rápidas para el cálculo de propiedades ópticas presentes en nanopartículas desde la geometría oblate, pasando por la esferoidal, esférica hasta la geometría prolate.

En cuanto a la resonancia de la permitividad en la nanopartícula elipsoidal, se aprecia una degeneración en sus expresiones analíticas. Esto permite estudiar fuentes de campos no homogéneos de una frecuencia, que exciten varias frecuencias plasmónicas. Tales campos se observan en nano-óptica, con una variedad de dispositivos optoelectrónicos.

Los momentos multipolares desarrollados hasta el orden octupolar presentan un carácter no trivial con máximos y mínimos locales que pueden ser útiles en un gran número de aplicaciones espectroscópicas (Kawata S. et al, 2018; Aizpurua J. et al, 2015; Schuck P. J., 2015). Como estos cálculos permiten una elección libre de la geometría de la nanopartícula (nanodisco, nanoesfera, nanoesferoide, nanoaguja, entre otras) y asegurar una interacción eficiente con cuerpos cuánticos elementales, tanto en los regímenes de absorción y radiación, especialmente la radiación dipolar. Por supuesto, una descripción más detallada para el cálculo de las frecuencias resonantes involucraría la interacción de tales nanopartículas con una fuente de radiación no-dipolar. Esto es posible teóricamente en un marco de aproximación más allá del cuasiestático. Sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo son válidos cuando se desee hacer estimaciones rápidas en cálculos numéricos o en experimentos sencillos dentro de la nano-óptica (motivo de un trabajo en elaboración).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Aizpurua J.; Bryant G. W.; Richter L. J.; García de Abajo F. J. 2015; Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy. *Physical Review B* 71, 235420: 1 – 13.
- Brongersma M. L.; Kik, P. G. 2017. *Surface Plasmon Nanophotonics*. Springer Series in Optical Sciences. Editorial Board. Georgia Institute of Technology. 269 pp.
- Claro, F. 1982. Absorption spectrum of neighboring dielectric grains. *Physical Review. B* 25: 7875-7876.

- Danckwerts, M.; Novotny, L. 2017. Optical Frequency Mixing at Coupled Gold Nanoparticles. *Physical Review Letters* 98, 026104: 1 – 4.
- Gersten, J.; Nitzan, A. 1981. Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles. *The Journal Chemical Physics* 75, 1139: 1139 – 1152.
- Guzatov, D. V.; Klimov, V. V. 2015. Radiative decay engineering by triaxial nanoellipsoid. *The Journal of Chemical Physics Letters* 412: 341 – 346.
- Hobson, E. W. 1931. *Theory of Spherical and Ellipsoidal Harmonics*. Editor: Cambridge University Press, Cambridge. 500 pp.
- Isaak, D.; Mayergoyz, Donald R.; Fredkin y Zhang Z. 2015. Electrostatic (plasmon) resonances in nanoparticles. *Physical Review B* 72, 155412: 1 – 15.
- Kawata, S.; Ono, A.; Verma P. 2018. Subwavelength color imaging with a metallic nanolens. *Nature Photonics* 2: 438 – 442.
- King, P. D. C.; Veal, T. D.; Jefferson, P. H.; Hatfield, S. A.; Piper, L. F. J.; McConville, C. F. 2018. Determination of the branch-point energy of InN: Chemical trends in common-cation and common-anion semiconductors. *Physical Review B* 77, 045316: 1 – 6.
- Klimov, V. V. 2008, *Nanoplasmonics*, (en Ruso). *Physics-Uspekhi Nauk and Lebedev Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*. 8 (51): 839 – 844.
- Klimov, V. V. and Ducloy M. 2014. Spontaneous emission rate and excited atom placed near a nanofiber. *Physical Review A* 69, 013812: 1 – 17.
- Klimov, V. V.; Guzatov, D. V. 2017(a). Plasmonic atoms and plasmonic molecules. *Journal of Applied Physical A* 89: 305 – 314.
- Klimov, V. V.; Guzatov, D. V. 2017(b). Strongly localized plasmon oscillations in a cluster of two metallic nanospheres and their influence on spontaneous emission of a atom. *Physical Review B* 75, 024303: 1 – 7.
- Klimov, V. V., Ducloy, M.; Letokhov, V. S. 2012. Spontaneous emission of a atom placed near a prolate nanospheroid. *The European Physical Journal D – Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*. 20: 133 - 148.
- Klimov, V. V.; Guzatov, D. V. 2017(c). Spontaneous emission of an atom placed near a nanobelt of elliptical cross section. *Physical Review A* 75, 052901: 1 – 13.
- Liu, Z.; Lee, H.; Xiong, Y.; Sun, C.; Zhang, X. 2017. Far-Field Optical Hyperlens Magnifying Sub-Diffraction-Limited Objects. *Science* 315: 1686.
- Maier, S. A. 2017. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Editorial: Springer. New York. 223 pp.
- Mühlschlegel, P.; Eisler, H. J.; Martin, O. J. F.; Hecht, B.; Pohl, D. W. 2015. Resonant Optical Antennas. *Science* 308: 1607 – 1608.
- Muskens, O.; Giannini, V.; Sanchez-Gil, J.; Gomez-Rivas, J. 2017. Strong Enhancement of the Radiative Decay Rate of Emitters by Single Plasmonic Nanoantennas. *Nano Letters* 7: 2871 – 2875.
- Novotny, L. 2017. Effective Wavelength Scaling for Optical Antennas. *Physical Review Letters* 98, 266802: 1 – 4.
- Pufall, M. R.; Berger, A.; Schultz S. 1997. Measurement of the scattered light magneto-optical Kerr effect from plasmon-resonant Ag particles near a magnetic film. *Journal of Applied Physics* 81: 5689 – 5691.
- Ruppin, R. 1982(a). Decay of an excited molecule near a small metal sphere. *The Journal of Chemical Physics* 76: 1681 – 1684.
- Ruppin, R. 1982(b). Surface modes of two spheres. *Physical Review B* 26: 3440 – 3444.
- Schuck, P. J.; Fromm, D. P.; Sundaramurthy, A.; Kino, G. S.; Moerner, W. E. 2015. Improving the Mismatch between Light and Nanoscale Objects with Gold Bowtie Nanoantennas. *Physical Review Letters* 94, 017402: 1 – 4.
- Smolyaninov, I. I.; Hung, Y. J.; Davis, C. C. 2017. Magnifying Superlens in the Visible Frequency Range. *Science* 315: 1699 – 1701.
- Stratton, J. A. 1941. *Electromagnetic Theory*. McGraw-Hill Book Company. New York. 648 pp.
- Trügler, A.; Hohenester, U. 2018. Strong coupling between a metallic nanoparticle and a single molecule. *Physical Review B* 77, 115403: 1 – 6.
- Urzhumov, Y. A.; Shvets, G.; Fan, J.; Capasso, F.; Brandl, D.; Nordlander, P. 2017. Plasmonic nanoclusters: a path towards negative-index metafluids. *Optics Express* 15: 14129 – 14145.
- Wang, D. S.; Kerker, M. 1981. Enhanced Raman scattering by molecules adsorbed at the surface of colloidal spheroids. *Physical Review B* 24: 1777 – 1790.
- Whittaker, E. T.; Watson, G. N. 1963. *A Course of Modern Analysis: An Introduction to the General of Infinite Processes and of Analytic Functions with an Account of the Principal Transcendental Functions*. Editor: Cambridge University Press. Fourth Edition. Cambridge. 616 pp.