



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

II. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2017ko maiatzaren 10, 11 eta 12
Iruñea, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Argiaren lokalizazio
azpinanometrikoa eta elektroien
energia-galera metalezko
nanopartikuletan: deskribapen
klasikoa vs kuantikoa**

*Mattin Urbieto, Marc Barbry,
Yao Zhang, Peter Koval,
Daniel Sánchez-Portal,
Javier Aizpurua eta Nerea Zabala*

88-95 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.ii.05.13>

ANTOLATZAILEA:



ELKARLANEAN:



LAGUNTZAILEAK:



Argiaren lokalizazio azpinanometrikoa eta elektroien energia-galera metalezko nanopartikuletan: deskribapen klasikoa vs kuantikoa

Mattin Urbiet^{1,2,3}, Marc Barbry^{1,2}, Yao Zhang^{1,2}, Peter Koval^{1,2},

Daniel Sánchez-Portal^{1,2}, Javier Aizpurua^{1,2} eta Nerea Zabala^{1,2,3}

¹ Materialen Fisika Zentroa (CFM), CSIC-UPV/EHU Zentro Mixtoa, Manuel Lardizabal Pasealekua 5, 20018 Donostia (Gipuzkoa)

² Donostia International Physics Center (DIPC), Manuel Lardizabal Pasealekua 4, 20018 Donostia (Gipuzkoa)

³ Elektrizitate eta Elektronika Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Sarriena auzoa, z/g 48940 Leioa (Bizkaia)

Laburpena

Nanopartikula metalikoen espektroskopia optikoa eta elektroien energia-galeraren espektroskopia (EELS) klasikoki aztertu ohi diren arren, eskala nanometrikoan eremu hurbilen deskribapen kuantitatiboa lortzeko partikularen geometriaren ezaugarri atomistikoen garrantzia erakutsi dute mekanika kuantikoa darabilten azken ikerketek. Deskribapen klasikoen mugak aztertu ditugu, sodiozko kluster eta dimeroen erantzun optikoa eta elektroien energia-galera kalkulatzuz mugako elementuen metodoa (BEM) eta dipolo diskretuen hurbilketa (DDA) bidez, eta emaitzak denboraren menpeko dentsitatearen funtzionalaren teoriarekin (TDDFT) alderatuz. Orokorrean, antzeko joerak behatzen dira emaitzetan, hutsartea 0.6 nm baino txikiagoa duten dimeretan izan ezik, elektroien uhin-izaerak garrantzia hartzen baitu.

Hitz gakoak: Nanofotonika, nanoplasmonika, erantzun optikoa, EELS, eremu hurbilen lokalizazioa, metalezko nanopartikulak

Abstract

The study of the optical spectroscopy and the electron energy loss spectroscopy (EELS) of metallic nanoparticles has traditionally relied on classical approaches. Nevertheless, recent quantum mechanical studies have shown the importance of the atomistic features of the particle geometry for a quantitative description of the near fields at the nanometer scale. We have studied the limits of the classical approaches, by using the boundary element method (BEM) and the discrete dipole approximation (DDA), to describe the optical response and electron energy loss probability of sodium clusters and dimers, and comparing them with time dependent density functional theory (TDDFT). Similar trends are observed except for dimer gaps below 0.6 nm, where the wave nature of the electrons comes into play.

Keywords: Nanophotonics, nanoplasmonics, optical response, EELS, near-field localization, metallic nanoparticles

1 Sarrera eta motibazioa

Nanoteknologiaren alorrean eginiko aurkikuntzek nanopartikula metalikoak eskala nanometrikoan eta azpinanometrikoan kontrolatzea ahalbidetu dute (Kern *et al.*, 2012; Ward *et al.*, 2010). Aurrerapenok aukera berriak sortu dituzte aplikazio berriak garatzeko, besteak beste, eremu hurbileko mikroskopia, eguzki-panelen energia xurgapenaren areagotzea, zirkuitu optoelektronikoak, biolomolekulen nano-sentsoreak, tumoreen lokalizazioa edo termo-terapia ez-inbaditzaileak medikuntzan. Nanopartikula metalikoetan balentziako elektroien oszilazio kolektiboak (plasmoidak) kitzika daitezke argiarekin edo elektroien-sorta baten bidez. Nanopartikula plasmonikoen ezaugarri eta aplikazio interesgarrienetakoak beren erantzun optikorekin moldagarritasunean, eta eremu elektromagnetikoak indartzeko eta eskala nanometrikoan lokalizatze

gaitasunean oinarritzen dira. Halako lokalizazio izugarria partikulek izan ditzaketen punta zorrotzei edo partikulen arteko hutsarte txikiei esker lor daiteke.

Bestalde, mikroskopia elektronikoaren alorrean eginiko aurrerapenei esker metalezko nanopartikulak bereizmen espazial azpinnanometrikoarekin azter daitezke, modu plasmoniko ezberdinak karakterizatzeko bide alternatibo bat eskainiz (Koh *et al.*, 2009; Kadhodazadeh *et al.*, 2014), elektroien sorta erasotzailearen ibilbide ezberdinekin kitzikatuz. Ikerketa teoriko gehienetan partikula txikien forma esferikotzat jo izan da sinpletasunaren hobe beharrez, nahiz eta elektroien energia-galeraren espektroak objektuaren formarekiko menpekotasun handia duen. Gainera, partikula txikien kasuan, deskribapen klasikoek zentzua gal dezakete, nanopartikulen egitura atomistikoa eta elektroien izaera kuantikoa dela eta.

2 Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Azken urteetan, zenbait lanek (Barbry *et al.*, 2015) 1-2 nm-ko neurria duten metalezko nanopartikulen eta dimeroen erantzun optikoa aztertu dute, denboraren menpeko dentsitatearen funtzionalaren teoria (ingelesez *Time Dependent Density Functional Theory*, TDDFT) erabiliz, egitura atomistikoa eragina neurtzeko asmoz. Efektu kuantikoek garrantzia duten eskala honetan, erakutsi dutenez, eremu hurbilak kuantitatibokiko deskribatzeko beharrezkoa da egitura atomistikoa kontuan hartzea. Azaltzen dutenez, posible da plasmoiak nanopartikula baino txikiagoa den espazio azpinnanometriko batean lokalizatzea edota konfinatzea, partikularen ertzetan eta, bereziki, erpinetan. Lan gehienetan, nanopartikulak esferikotzat jo dira teorikoki elektroien energia-galerako probabilitatea kalkulatzeko orduan, baina honek nanopartikularen formarekiko menpekotasuna du, argi geldituko den bezala.

Lan honetan, literaturan ohikoak diren eredu ezberdinek dituzten muga eta indarguneak aztertu ditugu, simetria ikosaedrikoa duten Na_{380} klusterren eta dimeroen erantzun optikoa eta elektroien energia-galera kalkulatzeko. Erabilitako tresnak ondorengoak dira: i) TDDFT (Runge eta Gross, 1984; Parr eta Yang, 1989), ii) mugako elementuen metodoa (ingelesez, *Boundary Element Method*, BEM) (García de Abajo eta Howie, 2002) eta iii) dipolo diskretuen hurbilketa (ingelesez, *Discrete Dipole Approximation*, DDA) (Jensen *et al.*, 2001; Jensen eta Jensen, 2008, 2009; Chen *et al.*, 2015). Eremu hurbilen handiagotzean eta lokalizazioan jarri dugu arreta berezia. Sodiozko nanopartikulak eredu bezala hautatu dira, baina ondorioak parametro egokiak dituzten beste metaletara hedatu daitezke. Nanopartikulon geometria ikosaedrikoak bereziki ahalbidetzen du eremua partikulen ertzetan eta erpinetan edo bi partikulen arteko hutsarteetan lokalizatzea.

3 Ikerketaren muina

Lan honetan simetria ikosaedrikoa duten sodiozko nanopartikulen erantzun optikoa eta elektroien energia-galera probabilitatea teorikoki aztertu ditugu, eredu ezberdinetatik abiatuz. Erantzun optikoa kalkulatzeko ondorengo tresnak erabili dira: i) TDDFT, egitura atomistikoa kontuan hartzen duen *ab initio* eredu kuantikoa; ii) BEM, Maxwell-en ekuazioak klasikoki ebazten dituen metodoa, zeinean partikula eta bere ingurunea homogeneotzat eta gainazal batek bereiziak jotzen diren; eta iii) DDA eredu atomistiko klasikoa, zeinean nanopartikulako atomo bakoitzari materialaren arabera polarizabilitatea ezartzen zaion, dipolo baten portaera izan dezan.

Nanopartikula deskribatzeko funtzio dielektrikoa eta dipoloen polarizabilitatea kalkulatzeko orduan Druderen eredu erabili da. Gainera, partikulen tamaina, $r = 18.5 \text{ \AA}$ erradioko esferaren neurrikoa, sodioan elektroiek duten batez besteko ibilbide askea baino txikiagoa denez, ikuspuntu klasiko batetik, elektroiek partikularen gainazalarekin talka egiten dutela kontuan izan da, zeina funtzio dielektrikoan moteltze gehigarri baten gisan adierazten den, partikularen neurriaren eta formaren arabera.

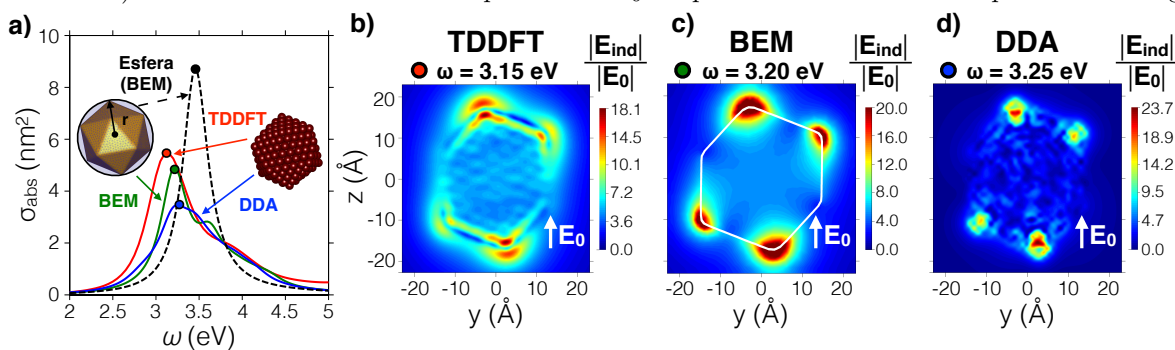
Aurretik azaldutako hiru metodoak erabiliz lorturiko emaitzak konparatu ditugu. Lehenik, isolatutako nanopartikulen erantzun optikoa aztertu dugu, eta ondoren dimeroen kasura hedatu dugu gure ikerketa, hutsartearen aurpegi-aurpegi morfologiarentzat. Azkenik, partikula isolatutako nanopartikuletan elektroien energia-galera probabilitatea aztertu dugu.

3.1 Partikula ikosaedriko bakartuen erantzun optikoa

Sodiozko nanopartikulen xurgapeneko sekzio eragilea eta eremu hurbilak simulatu ditugu, kanpoko argi kitzikatzailaren eremu elektrikoaren polarizazioaren eta nanopartikularen arteko orientazio ezberdinen-

tzat. TDDFT erabiliz eginiko *ab initio* kalkulu atomistikoentzat 380 Na atomoz osaturiko kluster bat erabili dugu 1a irudian ageri den bezala. Egitura hau simetria ikosaedriko global minimoa duen kluster handiena da.

1 Irudia: a) Partikula ikosaedrikoen xurgapeneko sekzio eragileak, TDDFT (lerro gorria), BEM (lerro berdea), eta DDA (lerro urdina) erabiliz kalkulatuak. Lerro eten beltzak $r = 18.5 \text{ \AA}$ erradioko esferaren kasuari dagozkio. TDDFT eta DDA erabiliz eginiko kalkuluetan erabilitako kluster atomistikoa, 380 atomoz (dipoloz) osatua, eta BEM-en erabilitako egitura jarraitua irudikatu dira erreferentzia gisa. b)-d) Induzitutako eremu hurbilaren handiagotzearen mapak nanopartikula baten kasurako b) TDDFT, c) BEM eta d) DDA erabiliz erresonantzia dipolarrean. E_0 kanpoko eremua z ardatzean polarizatuta dago.



Hiru ereduak erabiliz lorturiko xurgapeneko sekzio eragileak ageri dira 1a irudian. Bai TDDFT-ren (lerro gorria) zein DDA-ren (lerro urdina) kasuan gailur bakarra ikus dezakegu, zeina plasmoi dipolarren (DP) dagokion, 3.15 eV eta 3.25 eV-eko energiaren, hurrenez hurren. TDDFT-ri dagokion kurban lepo bat ageri da 3.8 eV-etan. BEM-en (lerro berdea) kasuan aldiz, plasmoi dipolarren eta plasmoi kuadrupolarren (QP) dagozkien bi gailur ageri dira 3.2 eV eta 3.6 eV-etan. Hiru ereduak emandako DP-en energien arteko ezberdintasunak txikiak dira oso, handiagoak dira aldiz intentsitateari dagokionez, bereziki DDA-ren kasuan. TDDFT eta DDA-n erabilitako geometria bera denez, DDA-ri dagokion ezberdintasunak dipoloentzat aukeratutako polarizabilitatearen ondorio izan litezke edo, areago, ereduaren beraren mugen ondorio. BEM-en kurba, bestalde, gehiago hurbiltzen da TDDFT-ren kasuan DP-arentzat lortzen den intentsitateari, zeinak partikularen tamainarekiko menpekotasuna duen. Horrez gain, geometria leundu ahala, DP-a nagusituz doa QP-aren intentsitatea txikituz doan heinean. Portaera honek, neurri batean, TDDFT-ren kasuan ageri den lepoaren ordez BEM-en ageri den bigarren gailurraren agerpena azaltzen du.

BEM erabiliz kalkulaturako partikula esferikoaren espektroa etendako lerro beltzez adierazi da 1a irudian. Kurba honetan DP-ari dagokion gailur bakarra ageri da 3.45 eV-etan. Intentsitateari dagokionez, partikula ikosaedrikoarekin alderatuta ezberdintasuna nabaria da, eta arrazoien artean, bi nabarmendu genitzake: alde batetik, esferaren kasuan ordena altuagoko modurik ez kitzikatzea, eta, bestetik, funtzio dielektrikoan sartutako moteltzea geometriarekiko menpekota izatea (txikiagoa esferaren kasuan).

Sodiozko partikula ikosaedriko bakar baten inguruko eremu hurbilen mapak irudikatu ditugu 1b-d irudietan, argi erasotzailearen eremu elektrikoaren polarizazioa (E_0) z ardatzarekiko paraleloa izanik, hiru ereduak erabiliz kalkulatuak. Kasu guztiak erresonantzia dipolarren dagokion energiaren irudikatu dira. Datuak nanopartikula erditik ebakitzen duen (y, z) planoan irudikatu dira. TDDFT (1b) eta DDA-ren (1d) kasuetan egitura atomistikoa nabarmendu daiteke, baina ez BEM-en (1c) kasuan. Izan ere, ingurune jarraitutzat hartu dugu partikula. Irudietan ikusten denez, orokorrean eremu hurbilak nanopartikulen ertzen eta bereziki erpinen inguruan lokalizatzen eta indartzen dira, “puntu-bero” (ingelesez “hot-spot”) deritzenak sortuz hiru ereduaren. Alegia, posible da eremuen lokalizazio azpimanometrikoa lortzea erlatutako partikula atomistikoetan (TDDFT eta DDA) eta baita gainazal leuneko eta ingurune jarraituko partikuletan (BEM) ere.

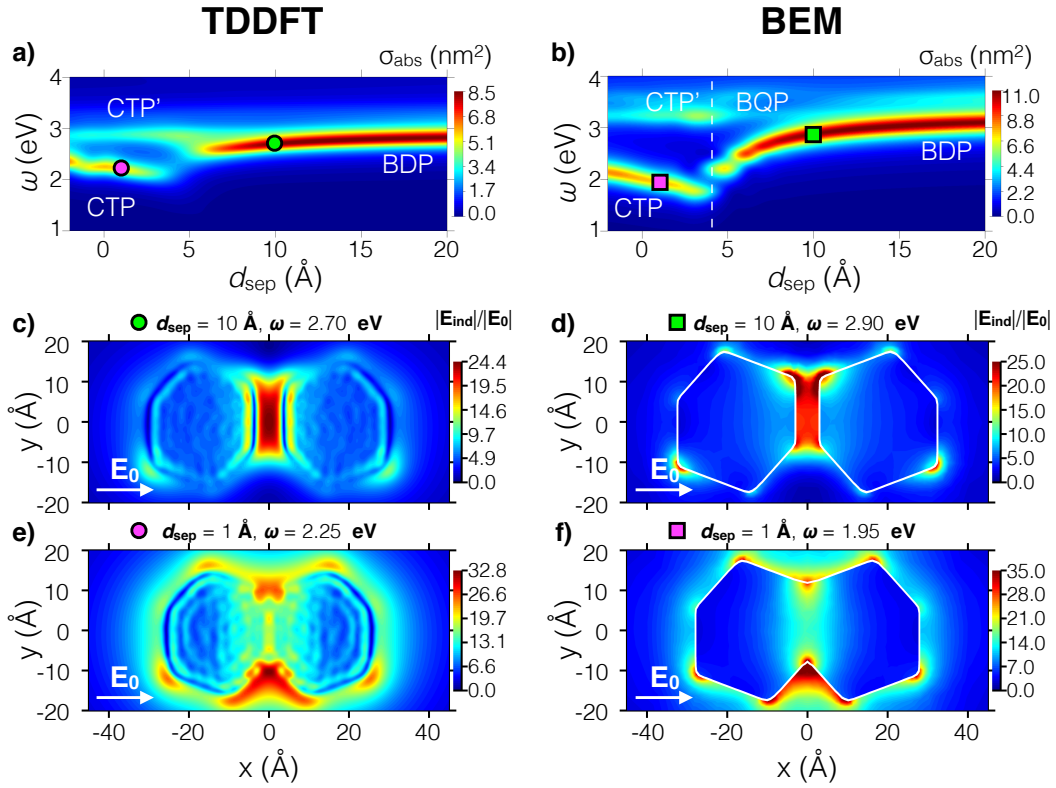
Ezaugarri geometriko hauetan pilatzen den kargak, “tximistorratz efektua” (ingelesez “lightning rod effect”) bezala ezaguna denak, sortzen du eremuaren bereizmen azpimanometriko hau. Frogatu dugunez, fenomeno honek jatorri klasikoa du eta geometria zorrotzekiko menpekotasuna du, egitura atomistikoa

kontuan hartzeko beharrik gabe.

3.2 Dimero ikosaedrikoen erantzun optikoa

Aurreko ataleko ikerketa elkarrengandik oso gertu dauden bi Na_{380} nanopartikulez osatutako dimeroen kasura hedatu dugu. Sistema honek partikulen artean sortzen den hutsartearen eragina eta partikulen arteko elkarrekintza aztertzeko bidea ematen digu. Partikulen arteko hutsartearen morfologiaren hiru kasurentzat egin dira kalkuluak: aurpegi-aurpegi, erpin-aurpegi, eta erpin-erpin morfologientzat. Lan honetan aurpegi-aurpegi morfologiaren kasuan lortutako emaitzak aurkeztu dira. DDA-ren kasua ez da bertan aurkeztu, eredu klasiko eta kuantikoen arteko konparaketa ulergarriagoa eta argiagoa izan dadin.

2 Irudia: TDDFT erabiliz (a), eta BEM erabiliz (b), kalkulaturako xurgapeneko sekzio eragileak, aurpegi-aurpegi hutsartea duen dimero ikosaedriko batentzat, d_{sep} partikulen arteko distantziaren funtzio gisa. c)-f) Induzituriko eremuaren mapak (y, z), planoan geometria berarentzat TDDFT erabiliz (ezkerreko zutabea) eta BEM erabiliz (eskuineko zutabea). Hautaturiko distantziak $d_{\text{sep}} = 10 \text{ \AA}$, c-d panelak, eta $d_{\text{sep}} = 1 \text{ \AA}$, e-f panelak, dira. Energiak, distantzia bakoitzarentzat indartsuenak diren erresonantzienak hautatu dira.



Partikulen arteko $d_{\text{sep}} = 20 \text{ \AA}$ distantziatik hasita, partikulak gerturatuz joan gara elkar gainezarri arte. TDDFT-ren kasuan, elektroien uhin-izaera dela eta, ez da posible zehatz-mehatz elektroihodeien gainezarmena zein distantzian gertatzen den auresatea, beraz, hurbilen dauden bi atomoak, kluster ezberdinetakoak izanik, gainezarritako dauden kasua definitu da $d_{\text{sep}} = 0 \text{ \AA}$ bezala, nahiz eta elektroien uhin-funtzioak lehenago (d_{sep} handiagoetarako) gainezartzen diren. BEM-en kasuan aldiz, konparaketa ahalik eta egokiena egin asmoz, $d_{\text{sep}} = 4 \text{ \AA}$ ezarri dugu gainezarmen distantzia bezala, klasikoki sodio-atomo bat $r_{\text{Na}} \sim 2 \text{ \AA}$ erradiko esfera bezala kontsideratuz.

Argi erasotzailearen polarizazioa dimeroaren ardatzarekiko perpendikularra da, 2c irudian ageri den bezala. Sistema honen eremu urruna azertu dugu 2a irudian, non partikulen arteko distantziaren menpe hiru ereduak kalkulaturiko xurgapeneko sekzio eragileak konparatzen diren. Banaketa-distantziak handiak direnean ($d_{\text{sep}} > 6 \text{ \AA}$) hiru kasuetan lortzen diren emaitzak oso antzekoak dira. Partikula isolatuen

plasmoi dipolarrak (DP) hibridatu egiten dira dimeroen lotura-plasmoia (ingelesez *Bonding Dimer Plasmon*, BDP) deritzona sortuz, zeinak partikula bakar baten DP moduak baino energia baxuagoa duen. Kalkulaturiko BDP moduen energiak bateragarriak dira hiru ereduentzat lorturiko DP moduen energiek. Partikulak gerturatu ahala, BDP modua gorrirantz lerratzen da hiru ereduetan, eta $d_{\text{sep}} < 6 \text{ \AA}$ distantzientzat ereduen arteko ezberdintasunak nabarmentzen hasten dira.

TDDFT-ren kasuan, BDP modua gorrirantz lerratzen da partikulen arteko distantzia murriztu ahala, eta $d_{\text{sep}} = 6 \text{ \AA}$ distantzia baino txikiagoa denean desagertu egiten da; alegia, erregimen kuantikora iritsi gara. Bertan, karga-transferentziaren plasmoia (ingelesez *Charge Transfer Plasmon*, CTP) azaltzen da energia baxuagoetan (2 eV inguru). Izan ere, sistemaren izaera kuantikoaren ondorioz, kluster ezberdinetako elektroi-dentsitateen gainezarmena dugu, tunel efektua deritzona ahalbidetuz; funtsean, karga-transferentzia izan daiteke bi partikulen artean, elkar ikutu gabe ($d_{\text{sep}} \sim 5 \text{ \AA}$). Horrez gain, ordena altuagoko karga tranferentziaren-plasmoiak (ingelesez, *higher-order charge transfer plasmon*, CTP') kitzikatzen dira.

BEM-en kasuan, TDDFT-ren kasuan ez bezala, partikulak gainezarri arte ez da desagertzen ($d_{\text{sep}} \sim 4 \text{ \AA}$, lerro zuri etenez adierazia) BDP modua. Gainera, gorrirantzko lerrakuntza handiagoa du BDP moduak TDDFT-en baino, zeina banako partikularene ordena altuagoko moduen akoplamenduak orekatzten duen; besteak beste, kuadrupoloen lotura plasmoiak (ingelesez *bonding quadrupolar plasmon*, BQP). Jokabide hau gainerako hutsarte morfologietan eta esferez osaturiko dimeroen kasuan ere behatu da. Bestalde, BEM eredu klasikoak denez, gainezarrita dauden partikulentzat ($d_{\text{sep}} < 4 \text{ \AA}$) soilik kitzikatzen da CTP modua, eredu honetan ez baita tunel efekturik gehitu modu efektiboan, nahiz eta hala egitea posible den kuantikoki zuzendutako ereduaren (ingelesez, *quantum-corrected model*, QCM) bidez.

Emaitza kuantikoekin alderatuta, CTP modua gorrirantz lerratuta ageri da, eta oro har, bai energiak eta bai intentsitateak bi partikulak lotzen dituen lepoaren geometriarekiko menpekotasun handia dute. Horrez gain, gainezarmena handitu ahala, banako partikularene portaera berreskuratzen dugu. Oro har, TDDFT eta BEM ereduak lorturiko emaitzen artean desberdintasunak $2 \text{ \AA} < d_{\text{sep}} < 6 \text{ \AA}$ tartean nabarmentzen dira, non elektroi-hodeia partikularene gainazalaz gaindiko hedapena eta tunel efektua barnebiltzen dituen TDDFT-ek, baina ez BEM-ek.

Xurgapeneko sekzio eragileaz gain, aurpegi-aurpegi geometriaren kasuan lorturiko eremu hurbilen handiagotzea eta konfinamendua aztertu ditugu. Eremuen mapak 2 irudian aurkeztu dira TDDFT (ezkerraldea, c eta e) eta BEM (eskuinaldea, d eta f) ereduentzat. Elkarrekintza ertaina gertatzen den distantziarako, $d_{\text{sep}} = 10 \text{ \AA}$ (erdiko errenkada, c-d) eta karga-transferentzia gertatzen den distantziarako, $d_{\text{sep}} = 1 \text{ \AA}$ (beheko errenkada, e-f), kalkulatu dira eremuak. Eredu bakoitza erabiliz distantzia bakoitzerako kitzikaturiko modurik indartsuenaren energiako irudikatu dira eremuak. TDDFT-ren kasuan, $d_{\text{sep}} = 10 \text{ \AA}$ denean, BDP da alde handiz kitzikaturiko modurik indartsuena ($\omega = 2.70 \text{ eV}$, borobil berdez adierazia 2a irudian), eta, 2c irudian ikusi bezala, eremua hutsartean lokalizaten da, handiagotzea izugarria izanik. BEM-en kasuan ere BDP da kitzikaturiko modurik indartsuena ($\omega = 2.90 \text{ eV}$, karratu berdez adierazia 2b irudian) eta 2d irudian ikusten diren eremuen portaera oso beretsua da, hauen banaketa ia TDDFT-ren (2c irudia) bera izanik partikularene inguruan.

Distantzia txikiagoa denean, hots, $d_{\text{sep}} = 1 \text{ \AA}$, TDDFT erabiliz gero elektroiaren uhin-funtzioak gainezarri egiten dira hutsartean, partikulen arteko karga-transferentzia posible eginez; CTP dugu kitzikaturiko modurik indartsuena ($\omega = 1.95 \text{ eV}$, borobil magentaz adierazia 2e irudian). BEM-en kasuan, partikulen gainezarmen fisikoa dugu ($d_{\text{sep}} = 1 \text{ \AA}$), eta beraz, karga-transferentzia gertatzen da; kasu honetan ere CTP dugu kitzikaturiko modurik indartsuena ($\omega = 2.25 \text{ eV}$, karratu magentaz adierazia 2f irudian). BDP-ren kasuan ez bezala, 2e-f irudietan argi bereizi daiteke eremua ez dela bi partikulen artean kontzentratzen. Izan ere, partikulen artean sorturiko karga-transferentziak, hots, korronteak, eremua bi partikulak lotzen dituen lepotik kanpora bidaltzen du, eremuen banaketa beretsua lortuz bi ereduetan.

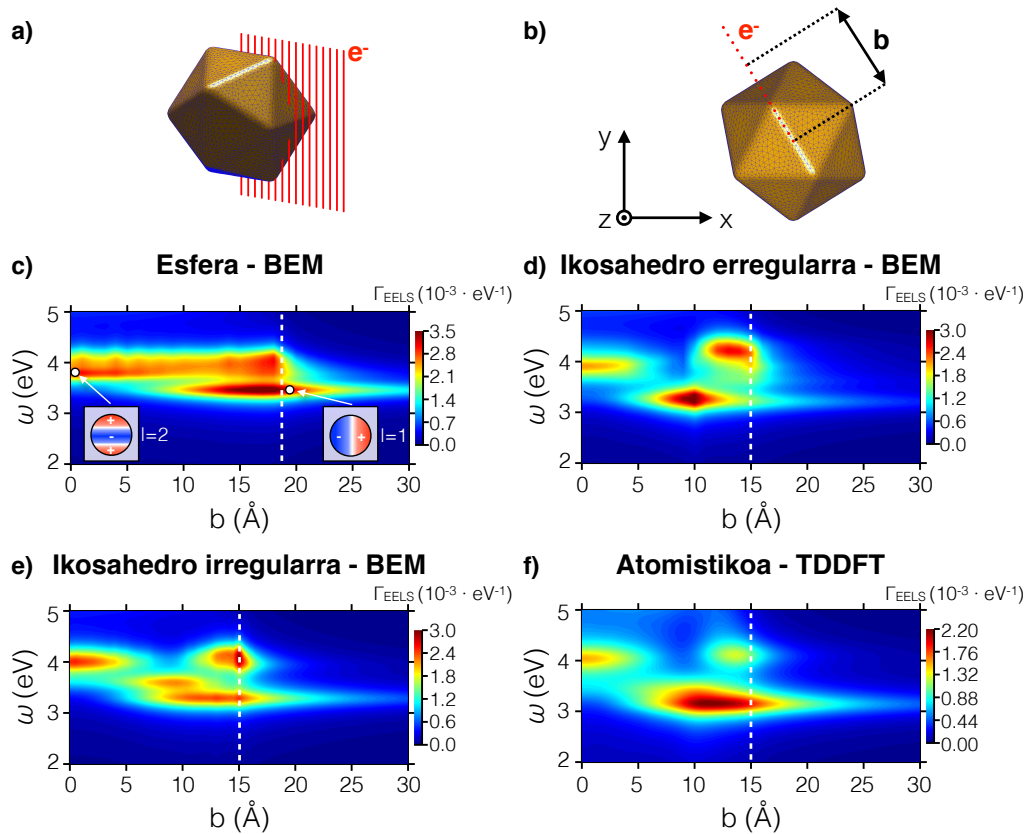
3.3 Elektroiaren energia-galerako probabilitatea partikula ikosaedriko bakartuetan

Sarreran adierazi bezala, plasmoiak, argiaz gain, elektroiak erabiliz kitzika daitezke. Funtsean, egitura metaliko baten ondotik edo egiturari zehar pasaz gero, elektroiak sorturiko eremuak karga-dentsitatearen oszilazioak (plasmoiak) indusitzen ditu egiturari, zeintzuek, era berean, eremu bat sortzen duten. Indusituriko eremu honek balaztatze-indar bat eragiten du elektroiarengan, bere energia-galera eraginez. Azken honen maiztasunarekiko menpekotasuna energia-galeraren probabilitatearen, Γ_{EELS} , bidez azter

daiteke.

Atal honetan elektroien energia-galerako probabilitatea aztertu dugu sodiozko nanopartikula esferikoetan eta ikosaedrikoetan. Elektroien ibilbideen talka-parametro (b bezala adierazita $3b$ irudian) ezberdinentzat egin dira kalkuluak, ibilbideak z ardatzarekiko paraleloak izanik, 3 a-b irudietan eskematikoki azaldu bezala. Esferaren kasuan, simetria azimutala dela eta norabidearekiko independentea izango da elektroien energia-galera probabilitatea, $3c$ irudian aurkeztua. Partikula ikosaedrikoen kasuan, bai d)-e) jarraituetan zein f) atomistikoetan, partikularen erdigunetik hasita, goiko ertzak zehazten duen norabidea jarraituz, handitu da talka-parametroa ibilbide ezberdinentzat. Marra eten zuriek partikularen gainazalari dagokion distantzia adierazten dute. Kasu guztietan elektroien erasotzaileen energia $E = 100$ keV da. Aztertutako d) ikosaedro erregularra eta f) egitura atomistikoa, aurreko ataletako egitura berak dira; e) ikosaedro irregularra, aldiz, egitura atomistikotik eratorritako gainazala da, ahalik eta geometria nanopartikula atomistikoaren antzekoena lortzeko asmoz.

3 Irudia: ikosaedro erregularraren eta elektroien ibilbideen (gorriz) a) irudikapena 3 dimentsiotan eta b) honen proiektzioa xy planoan, b talka-parametroa delarik. Elektroien energia-galerako probabilitatea ondorengo geometria duten egitura jarraituentzat BEM erabiliz: d) ikosaedro erregularra, e) ikosaedro irregularra, eta c) esfera; eta f) egitura atomistikoarentzat TDDFT erabiliz. Esferaren kasuan, sinpleena izaki, kitzikatutako modu nagusiak eskematikoki irudikatu dira: modu dipolarra ($l = 1$) eta modu kuadrupolarra ($l = 2$).



Geometria sinpleena izaki, esferaren kasua aztertu dugu lehenik. Argi ikusten denez, plasmoi dipolarra kitzikatzen da talka-parametroa $b = 30$ Å denean (elektroi sortak ez du partikula zeharkatzen). Izan ere, elektroitik urrun (partikularen gainazalean) elektroiak sorturiko eremua uhin lau baten modukoa da, eta aurreko atalean ikusi dugunez, DP-a kitzikatzen da kasu horretan. Talka-parametroa txikiagotu ahala, hots, elektroiak partikulatik gertuago igaro ahala, ordena altuagoko moduak kitzikatzen dira. Besteak beste, $b = 19$ Å denean, modu hauen energiak elkarrengandik oso gertu daudenez (gero eta gertuago moduen ordena handitu ahala), ez da posible modu ezberdinei dagozkien gailurrak elkarrengandik

bereiztea.

Bestalde, elektroien ibilbideak partikula zeharkatzen duenean, talka-parametroa txikitu ahala DP-ren intentsitatea murriztuz doa, QP-a ($l = 2$) eta ordena altuagoko zenbait moduren intentsitatea handitzen direlarik. Izan ere, partikulak txikiak direnez, elektroierasotzaileak karga dentsitate bera aurkitu behar du esferaren bi aldeetan, partikularen elektroierasotzaileak ez baitu oszilatze denborarik (t_p) elektroierasotzaileak partikula zeharkatzen duen tartean (t_e). Alegia, $t_p \sim 1 \text{ fs} > t_e = 2 \cdot r/v_e \sim 0.02 \text{ fs}$, $r = 18.5 \text{ Å}$ partikularen erradioa eta $v_e \sim 1.5 \cdot 10^8 \text{ m/selektroien abiadura izanik}$. Horrez gain, elektroierasotzaileak partikula zeharkatuz gero simetria azimutala dugu ($m = 0$), eta DP moduak ezin ditzake baldintzak batera bete. Beraz, $m = 0$ eta $l = 2n$ duten ordena altuagoko moduak soilik kitzika ditzake elektroierasotzaileak $b = 0 \text{ Å}$ denean, QP-tik hasita. DP ($l = 1$) eta QP ($l = 2$) moduen karga densitateak eskematikoki adierazi dira 3c irudian.

Partikula ikosaedrikoen kasuan, 3d-f irudietan agertu bezala, oro har, aurreko kasuaren antzeko portaera dugu hiru egituretan elektroierasotzaileak partikula ez duenean zeharkatzen ($b > 15 \text{ Å}$). Talka-parametro handientzat DP-a kitzikatzen da, eta partikularen gainazalera gerturatu ahala ordena altuagoko moduak kitzikatzen dira. Hala ere, partikulatik oso gertu daudenean d) ikosaedro erregularrak ordena altuagoko modu gehiagoren kitzikapena eta gailurren arteko bereizmen handiagoa du, e) ikosaedro irregularrak eta f) egitura atomistikoak baino. Horrez gain, partikula zeharkatzen duten ibilbideentzat ($b < 15 \text{ Å}$) antzekotasunak nabariak dira hiruren artean, batez ere, bai energian eta baita talka-parametroarekiko menpekotasunean. Hiru kasuentzat, esferarekin konparatuta portaera bera errepikatzen da partikularen erdigunetik gertu igarotzen diren ibilbideentzat, DP-rik ez da kitzikatzen.

Funtsean esan dezakegu, egitura atomistikoarekiko menpekotasuna baino, gainazalaren geometriarekiko menpekotasuna duela elektroien energia-galerak, eta posible dela, modu efektiboan, tresna klasikoak erabiliz arrazoizko emaitzak lortzea nanometro gutxi batzuetako partikulentzat, nahiz eta dekrribapen kuantikoa dela eta badauden zenbait ezberdintasun.

4 Ondorioak

Na_{380} klusterren eta hauen dimeroen erantzun optikoa eta elektroien energia-galera aztertu ditugu hiru eredu ezberdin erabiliz: TDDFT, zeinak egitura atomistikoaren deskribapen kuantikoa ahalbidetzen duen eta bi eredu elektrodinamiko klasiko, egituraren deskribapen jarraitua egiten duen BEM eta deskribapen etomistikoak egiten duen DDA. Erantzun optikoari dagokionez, egitura atomistikoak ez du aparteko eraginik eremu-urrunean (xurgapeneko sekzio eragile bezala aztertuta) isolatutako nanopartikulentzat. Dimeroen kasuan ere, distantzia handientzat ($d_{\text{sep}} > 6 \text{ Å}$) ez du aparteko eraginik. Distantzia horretatik behera, ereduaren izaera kuantiko edo klasikoaren arabera dira ezberdintasun nagusiak, egitura atomistikoak edo jarraitua kontuan hartzearenak baino. Eremu hurbilei dagokionez, argi ikusten da menpekotasun hadia dutela inguruko egiturekiko, baina, erakutsi bezala, posible da hurbilketa klasikoak erabiliz banaketa eta balio beretsuak lortzea nanopartikulen ezaugarri geometrikoak soilik kontuan hartuz. Alegia, eremuen lokalizazio azpnanometrikoa egitura geometrikoaren ezaugarrien arabera da eta efektiboki hurbil daiteke eredu klasikoak erabiliz.

Elektroien energia-galerari dagokionez, nabarmenagoa da geometriarekiko menpekotasuna eta zailagoa hurbilketa klasikoaren bidez eredu kuantiko atomistikoaren moduko emaitzak lortzea. Gainera, egituraren izaera kuantikoak eta efektu ez-lokalek garrantzi berezia hartzen dute elektroien ibilbideak partikulatik gertu igarotzean eta hau zeharkatzean. Hala ere, posible da eredu klasikoak erabiliz, eta geometriari arreta berezia jarritz, emaitza beretsuak lortzea, eredu kuantikoekin lortzen diren emaitzen ulermena erraztuz, eredu klasikoaren sinpletasuna dela eta.

5 Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Metalezko nanopartikulen erantzun optikoaren azterketari dagokionez, lorturiko emaitzek elementu konplexuagoez osaturiko nanopartikulen azterketarako asmoak hauspotzen dituzte. Interes berezia izango luke, besteak beste, zilarraren kasuak, d orbitaleko elektroierasotzaileak erantzun optikoan duten eragina aztertzeke.

Elektroien energia-galeraren azterketari dagokionez, elektroien ibilbide sorta ezberdinen kasuak aztertzea aurreikusten da etorkizun hurbilean, kitzikatutako moduek geometriarengan duten menpekotasuna zehazteko asmoz. Horrez gain, dimeroen kasuak konplexutasun maila igoko luke, partikulen arteko elka-

rrekintza dela eta. Gainera, erantzun optikoren kasurako ikusi bezala, tunel efektuaren eragina azter liteke hutsartearen tamainaren arabera. Etorkizun urrunera begira, zilarrezko nanopartikulekin prozedura bera jarraitzeko aukera legoke aurretik lorturiko emaitzen arabera.

Erreferentziak

- BARBRY, M., P. KOVAL, F. MARCHESIN, R. ESTEBAN, A. G. BORISOV, J. AIZPURUA, eta D. SÁNCHEZ-PORTAL. 2015. Atomistic near-field nanoplasmonics: Reaching atomic-scale resolution in nanooptics. *Nano Lett.* 15.3410–3419. PMID: 25915173.
- CHEN, X., J. E. MOORE, M. ZEKARIAS, eta L. JENSEN. 2015. Atomistic electrodynamics simulations of bare and ligand-coated nanoparticles in the quantum size regime. *Nat. Commun.* 6.
- GARCÍA DE ABAJO, F. J., eta A. HOWIE. 2002. Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics. *Phys. Rev. B* 65.115418.
- JENSEN, L., P. O. ÅSTRAND, eta K. V. MIKKELSEN. 2001. An atomic capacitance–polarizability model for the calculation of molecular dipole moments and polarizabilities. *Int. J. Quantum Chem.* 84.513–522.
- JENSEN, L. L., eta L. JENSEN. 2008. Electrostatic interaction model for the calculation of the polarizability of large noble metal nanoclusters. *J. Phys. Chem. C* 112.15697–15703.
- , eta —. 2009. Atomistic electrodynamics model for optical properties of silver nanoclusters. *J. Phys. Chem. C* 113.15182–15190.
- KADKHODAZADEH, S., J. R. DE LASSON, M. BELEGGA, H. KNEIPP, J. B. WAGNER, eta K. KNEIPP. 2014. Scaling of the surface plasmon resonance in gold and silver dimers probed by eels. *The Journal of Physical Chemistry C* 118.5478–5485.
- KERN, J., S. GROSSMANN, N. V. TARAKINA, T. HÄCKEL, M. EMMERLING, M. KAMP, J. S. HUANG, P. BIAGIONI, J. C. PRANGSMA, eta B. HECHT. 2012. Atomic-scale confinement of resonant optical fields. *Nano Lett.* 12.5504–5509. PMID: 22984927.
- KOH, A. L., K. BAO, I. KHAN, W. E. SMITH, G. KOTHLEITNER, P. NÖRDLANDER, S. A. MAIER, eta D. W. MCCOMB. 2009. Electron energy-loss spectroscopy (eels) of surface plasmons in single silver nanoparticles and dimers: Influence of beam damage and mapping of dark modes. *ACS Nano* 3.3015–3022. PMID: 19772292.
- PARR, R. G., eta W. YANG. 1989. *Density-functional theory of atoms and molecules*, volume 16. Oxford university press.
- RUNGE, E., eta E. K. U. GROSS. 1984. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.* 52.997–1000.
- WARD, D. R., F. HUSER, F. PAULY, J. C. CUEVAS, eta D. NATELSON. 2010. Optical rectification and field enhancement in a plasmonic nanogap. *Nat. Nanotechnol.* 5.732–736.

6 Eskerrak eta oharrak

Sinatzaileok ondoko proiektuen babesa eskertu nahi genuke: Eusko Jaurlaritzako Industria Saileko ETORTEK IE14-393 NANOGUNE14, eta Eusko Jaurlaritzako Hezkuntza Saileko eta UPV-EHU-ren IT-756-13 Zb. Laguntza. M.U. UPV-EHU-ko PIF15/237 beka eta CFM eta DIPC-ren laguntza; M.B, P.K., eta D.S.P. sinatzaileok ANR-ORGAVOLT proiektua eta Euroregion Aquitaine-Euskadi programa; M.B. Eusko Jaurlaritzaren Hezkuntza Sailaren laguntza doktoretzako beka bezala, Euskampus eta DIPC; eta P.K. Gipuzkoako Foru Aldundiaren Fellows Gipuzkoa programaren babesa, eskertu nahi dituzte.