UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES

**Propiedades ópticas de nanovarillas y
nanocolumnas de oro: Efectos de la
irradiación con pulsos láser y análisis del
campo cercano**

TESIS DOCTORAL

Pablo Díaz Núñez

Ingeniero Industrial por la Universidad de Oviedo

2019

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ENERGÉTICA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES

**Propiedades ópticas de nanovarillas y
nanocolumnas de oro: Efectos de la
irradiación con pulsos láser y análisis del
campo cercano**

Pablo Díaz Núñez

Ingeniero Industrial por la Universidad de Oviedo

Director de Tesis:

Dr. Ovidio Yordanis Peña Rodríguez
Profesor del Departamento de Ingeniería Energética
Universidad Politécnica de Madrid

Co-Director de Tesis:

Dr. Luis Bañares Morcillo
Catedrático de Universidad del Departamento de Química-Física I
Universidad Complutense de Madrid

2019

TRIBUNAL TESIS DOCTORAL

Propiedades ópticas de nanovarillas y nanocolumnas de oro: Efectos de la irradiación con pulsos láser y análisis del campo cercano

AUTOR:

DIRECTOR/ES:

Tribunal nombrado por el Excmo. y Magfco. Sr. Rector de la Universidad Politécnica de Madrid el día ____ de ____ de 2019.

Presidente	D./D ^a .
Vocal	D./D ^a .
Vocal	D./D ^a .
Vocal	D./D ^a .
Secretario	D./D ^a .

Realizado el acto de defensa el día ____ de ____ de 2019 en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid.

Calificación obtenida: _____

EL PRESIDENTE

VOCAL

VOCAL

VOCAL

EL SECRETARIO

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi más sincero y profundo agradecimiento a todas las personas que me han ayudado y apoyado en la realización de esta Tesis Doctoral.

En primer lugar, quisiera mencionar especialmente al Dr. Ovidio Peña y Prof. Luis Bañares, directores de esta Tesis. Gracias a Ovidio, por introducirme al mundo de la plasmónica y darme el placer de trabajar contigo desde que realicé mi TFM. Y a Luis, por acogerme tan bien en tu laboratorio e introducirme en la ciencia y tecnología láser. Y gracias a los dos, por vuestro apoyo incondicional para sacar adelante el trabajo realizado.

También quisiera dar un especial agradecimiento al Dr. Pablo Alonso González y al Prof. Luis M. Liz Marzán por las estancias realizadas en la Universidad de Oviedo y el CICbiomaGune, respectivamente. Gracias por la hospitalidad, la buena acogida y los conocimientos adquiridos. No puedo olvidarme del Dr. Javier Martín Sánchez y de Javier Taboada, de la Universidad de Oviedo, también por su buen recibimiento y ayuda en el laboratorio. En este punto, he de agradecer la ayuda económica proporcionada para la realización de las estancias por la Cátedra “Federico Goded” del Consejo de Seguridad Nuclear y al Prof. Eduardo Gallego por su gestión. También dar las gracias al Dr. Jose Miguel García-Martín y a la Dra María Ujué González, del Instituto de Micro y Nanotecnología, por los sustratos de oro utilizados durante las estancias.

También he de agradecer al resto de profesores del Instituto de Fusión Nuclear “Guillermo Velarde” y, en especial, al Dr. Antonio Rivera, a la Dra. Raquel González Arrabal y al Prof. José Manuel Perlado. Sin olvidarme del personal de la Universidad Complutense de Madrid y del Centro de Láseres Ultrarrápidos, en especial del Dr. Andrés Guerrero Martínez y del Dr. Jesús González Izquierdo.

Tampoco puedo olvidar a los compañeros que me han acompañado en este viaje, tanto en la UPM como en la UCM. A Miguel, Pablo, Jose Antonio, Alex, Adrián, Emilio, Aldo, María, Vanesa, Dani, Ana, Laura, David, Marta y, especialmente, a Guille, por las buenas horas pasadas en el laboratorio y por esas partículas tan buenas. Sin él esta Tesis no sería igual. Gracias a todos por los buenos momentos, por los ánimos, y por el

apoyo recibido, que han hecho más fácil esta etapa.

Finalmente, quisiera darle las gracias a mi familia, a los que están y a los que ya se han ido. A mi abuela, mis tíos, mis primas y, especialmente, a mis padres, sin ellos no habría llegado hasta aquí.

RESUMEN

Las nanopartículas o nanoestructuras plasmónicas tienen un gran potencial para diversas aplicaciones tecnológicas, que abarcan desde sensores, catálisis, biomedicina, aplicaciones fotovoltaicas, y generación de hidrógeno, hasta su incorporación en dispositivos fotónicos. Esta amplia diversidad de posibilidades se debe a su capacidad para absorber muy eficientemente la radiación electromagnética incidente sobre ellas, lo que se traduce en múltiples fenómenos físicos singulares. La absorción resonante de luz por parte de las nanopartículas genera un alto grado de excitación electrónica, que posteriormente se traduce en un aumento de la temperatura en volúmenes nanométricos y en una alta densidad de pares electrón-hueco calientes. Además, los campos electromagnéticos de la radiación incidente son amplificados varios órdenes de magnitud.

Estas propiedades únicas dependen fundamentalmente de la forma y composición de las nanopartículas. Por eso se ha dedicado a lo largo de los años un gran esfuerzo a mejorar la dispersión de tamaños y formas en la fabricación de estos materiales, en sintetizar nuevas estructuras y en estudiar cómo las variaciones de tamaño y morfología afectan a su respuesta óptica. Esta tesis se centra en la modificación de nanovarillas de oro en disolución con pulsos láser ultracortos y en el estudio del campo cercano en nanocolumnas de oro depositadas en sustratos.

En primer lugar se ha desarrollado una metodología para reducir la dispersión de la relación de aspecto de las nanovarillas por irradiación con pulsos láser de femtosegundos en un régimen de baja fluencia, de modo que estas se comportan como disoluciones con una dispersión muy baja, con una respuesta óptica de una calidad sin precedentes. A continuación, en un régimen de irradiación a alta fluencia, se han modificado las nanovarillas para generar diferentes morfologías. En esta parte, el estudio se ha centrado en la generación y caracterización óptica de nanovarillas ϕ . Este tipo de nanovarillas son un intermedio estable en la transformación de nanovarilla a nanoesfera y presentan una geometría en forma de nanovarilla cuya parte central está hinchada. Su principal interés reside en que presentan un comportamiento híbrido entre una nanovarilla y una nanoesfera.

Por último, se ha llevado a cabo el estudio de la respuesta óptica de nanocolumnas de oro depositadas en sustratos, fabricados mediante pul-

verización catódica por magnetrón. Se ha analizado como el tiempo de crecimiento afecta a la dispersión de tamaño de las muestras y como esta influye en su respuesta óptica, tanto en el campo lejano como en el cercano. También se ha estudiado su posible uso tecnológico como sustratos para aplicaciones de detección amplificada por superficie, en concreto para espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS, del inglés *surface enhanced Raman spectroscopy*), demostrando su posibilidad de uso en el rango de longitudes de onda visible-infrarrojo cercano.

ABSTRACT

Plasmonic nanoparticles or nanostructures have a lot of potential for diverse technological applications, like in biomedicine, catalysis, photovoltaics, hydrogen production, photonics or sensing. This wide variety of possibilities arises from its singular capability to absorb electromagnetic radiation quite efficiently, which yields several unique physical phenomena. Firstly, the resonant absorption of light generates high electronic excitation that subsequently results in the release of heat into nanometric volumes and in a high density of hot electron-hole pairs. Moreover, the electromagnetic field of the incident radiation is enhanced several orders of magnitude around the nanoparticles.

All these properties depend strongly on the shape and composition of the nanostructures. Hence, there is a great effort to reduce the inherent dispersion of size and shape of the fabricated structures, to synthesize new morphologies and to study how they influence their optical behavior. In the present thesis, the modification of colloidal gold nanorods by means of femtosecond laser irradiation is presented, together with an analysis of the near-field enhancement generated in nanocolumnar gold substrates.

First, a methodology to reduce the aspect ratio dispersion of colloidal gold nanorods by low-fluence ultrashort laser irradiation is shown. Unprecedented optical response is achieved with this technique, generating virtually monodisperse gold nanorods in terms of aspect ratio. Moreover, a high-fluence regime is exploited to generate other nanoparticle morphologies. In this section, the efforts are focused on the generation and optical characterization of ϕ -shaped nanoparticles, due to their hybrid behavior between a rod and a sphere.

Finally, the optical response of gold nanocolumns deposited on substrates fabricated by glancing angle magnetron sputtering is also studied. The results indicate that the sample dispersion, which can be controlled with the deposition time, affects their optical behavior in the far- and near-fields. These nanostructures have a high density of electromagnetic hot-spots, which makes them attractive for surface enhanced applications. Indeed, they are successfully used in this work as surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) substrates as broadband sensor in the visible-near IR range.

ÍNDICE

RESUMEN	i
ABSTRACT	iii
ÍNDICE	v
ABREVIATURAS	ix
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Motivación y objetivos de la tesis	3
1.2 Estructura de la tesis	5
2 FUNDAMENTOS DE LA INTERACCIÓN LUZ-MATERIA	9
2.1 Interacción de ondas electromagnéticas con partículas . . .	9
2.1.1 Ecuaciones de Maxwell y vector de Poynting	9
2.1.2 Extinción, absorción y dispersión de una partícula .	12
2.1.3 Función dieléctrica de materiales metálicos: transi- ciones interbanda e intrabanda	18
2.1.4 Aproximación electrostática para esferas y elipsoides	22
2.1.5 Aumento del campo cercano en nanopartículas . . .	25
2.2 Pulsos láser ultracortos y su interacción con la materia . .	27
2.2.1 Pulsos láser y su comportamiento óptico	27
2.2.2 Interacción de un pulso ultracorto con nanopartículas metálicas	28
3 MÉTODOS COMPUTACIONALES EN SISTEMAS ELEC- TROMAGNÉTICOS	31
3.1 T-matrix	31
3.2 Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo	33
3.2.1 Algoritmo FDTD	34
3.2.2 Criterio de estabilidad	39
3.2.3 Condiciones de contorno	39
3.2.4 Cálculo de las secciones eficaces y la reflectancia . .	41

4	IRRADIACIÓN DE NANOVARILLAS EN DISOLUCIÓN	45
4.1	Procedimientos	48
4.1.1	Síntesis coloidal	49
4.1.2	Experimentos de irradiación y medida de la densidad óptica	50
4.1.3	Análisis geométrico de las nanovarillas ϕ	51
4.1.4	Ajuste de las medidas de la densidad óptica	52
4.1.5	Simulaciones DM	54
4.1.6	Simulaciones MC	55
4.1.7	Simulaciones FDTD	60
4.2	Resultados y discusión	62
4.2.1	Irradiación a baja fluencia: moldeado de nanovarillas	62
4.2.2	Irradiación a alta fluencia: generación de nanovaril- las ϕ	73
4.3	Conclusiones	79
5	ANÁLISIS DEL CAMPO CERCANO EN NANOCOLUM- NAS DE ORO	81
5.1	Procedimientos	82
5.1.1	Fabricación de los sustratos y caracterización mor- fológica	82
5.1.2	Medidas de reflectancia	83
5.1.3	Medidas de SERS	84
5.1.4	Medidas de campo cercano	84
5.1.5	Simulaciones de FDTD	85
5.2	Resultados y discusión	87
5.2.1	Análisis de la morfología y reflectancia de las muestras	87
5.2.2	Caracterización del campo cercano: s-SNOM, FDTD y SERS	90
5.3	Conclusiones	96
6	CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	99
6.1	Conclusiones	99
6.2	Trabajo futuro	101
	PUBLICACIONES, CONFERENCIAS Y ESTANCIAS	103

ABREVIATURAS

AuNRs	Nanovarillas de oro
AFM	Microscopía de fuerzas atómicas
cmc	Concentración micelar crítica
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
CV	Violeta cristal
DM	Dinámica molecular
DSCS	Sección eficaz diferencial de dispersión
EAM	Embedded atom model
EBCM	Extended boundary condition method
fcc	Estructura cúbica centrada en las caras
FDTD	Diferencias finitas en el dominio del tiempo
FWHM	Anchura a media altura
GLAD	Deposición con ángulo oblicuo
LAMMPS	Large-scale atomic/molecular massively parallel simulator
LSPR	Resonancia de plasmón superficial localizado
MC	Montecarlo
MEEP	MIT electromagnetic equation propagation
OAD	Deposición con ángulo oblicuo
PEC	Perfect electric conductor
pdf	Función de densidad de probabilidad
PML	Perfectly matched layer
PVD	Deposición física en fase Vapor
SEF	Fluorescencia amplificada por superficie
SEIRA	Absorción infrarroja amplificada por superficie
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SERS	Espectroscopía Raman amplificada por superficie
s-SNOM	Microscopía óptica de campo cercano de dispersión
TEM	Microscopía electrónica de transmisión

1 INTRODUCCIÓN

De la interacción de la luz con partículas metálicas de muy pequeño tamaño contenidas en un medio dieléctrico surge el fenómeno denominado resonancia localizada del plasmón superficial (LSPR), que se manifiesta produciendo una importante absorción y dispersión de la luz a determinadas frecuencias. Aunque la investigación científica sobre su naturaleza y posibilidades tecnológicas ha sido más intensa en las últimas décadas, este fenómeno ha sido conocido y explotado desde hace siglos por la humanidad. En el caso de partículas de metales nobles como el oro o la plata, la absorción tiene lugar en el rango visible del espectro electromagnético generando una amplia gama de colores. El ejemplo más famoso es la copa de Licurgo (Figura 1.1), que data del siglo IV. La copa está fabricada en vidrio romano y presenta un efecto dicróico, con una coloración verde cuando se ilumina externamente, en reflexión, y un tono rojo iluminada internamente, en transmisión. En los análisis más recientes se ha descubierto que este efecto se debe a la dispersión de partículas de entre 50 y 100 nm de tamaño compuestas por una aleación de Au:Ag en una relación 3:7 junto con un pequeño porcentaje adicional de Cu [1, 2]. Otro ejemplo de este tipo incluye las vidrieras coloreadas de las catedrales medievales.

Figura 1.1: La copa de Licurgo iluminada (A) externamente o (B) internamente. Con iluminación externa la copa muestra un tono verde mientras que si se ilumina internamente un tono rojo (fuente: Museo Británico).

En 1857 Michael Faraday fue el primer científico que relacionó el color de una disolución metálica con la presencia de oro en forma coloidal [3] y, cincuenta años más tarde, Gustav Mie desarrolló una solución de las ecua-

ciones de Maxwell para resolver el problema de la absorción y dispersión de la luz en su interacción con partículas pequeñas [4]. Esto le permitió explicar el cambio de color de una disolución de nanopartículas coloidales en función de su tamaño.

Actualmente, la naturaleza de la LSPR es conocida y se define como la excitación resonante de los electrones de conducción acoplados a un campo electromagnético externo. Considerando una nanopartícula metálica, el campo eléctrico oscilante de la luz incidente provoca que los electrones de conducción se desplacen respecto a los átomos de la red cristalina, generando una diferencia de carga superficial en diferentes partes de la nanoestructura y, por tanto, un campo eléctrico que provoca la oscilación coherente de los electrones (Figura 1.2).

Figura 1.2: Representación esquemática de la oscilación de la nube electrónica en una nanopartícula metálica en presencia de un campo eléctrico oscilante.

La alta densidad electrónica generada por dicha oscilación, que está acompañada de una gran amplificación del campo eléctrico alrededor de la superficie cuando se excita el plasmón, hace que este tipo de sistemas tengan un gran potencial para diversas aplicaciones científico-tecnológicas entre las que destacan las aplicaciones médicas o biológicas [5–9], catalíticas [10–12], fotovoltaicas [13–15] o para generación de H_2 [16] entre otras. El aumento de campo superficial también las hace apropiadas para técnicas espectroscópicas amplificadas por superficie como espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS, del inglés *surface enhanced Raman spectroscopy*) [17–19], absorción infrarroja amplificadas por superficie (SEIRA, del inglés *surface enhanced infrared absorption*) [20] o fluorescencia amplificadas por superficie (SEF, del inglés *surface enhanced fluorescence*) [21, 22].

Las propiedades espectrales de la LSPR dependen de diversos factores como la composición, la forma y el tamaño de la nanopartícula, y la composición del medio dieléctrico en el que está embebida. Así, nanopartículas esféricas de metales como Au, Ag y Cu absorben en la región visible del espectro electromagnético. La respuesta óptica también depende fuertemente de la forma: nanovarillas, bipirámides, nanocubos o nanoestrellas permiten generar un amplio abanico de nanoestructuras con diferentes modos resonantes en múltiples longitudes de onda, abarcando todo el rango UV-visible-IR [23–25]. Por este motivo, la mejora de las morfologías conocidas o la síntesis de nuevas estructuras es uno de los temas centrales en la investigación de nanopartículas metálicas con propiedades ópticas mejoradas.

1.1 Motivación y objetivos de la tesis

De entre las múltiples morfologías o estructuras plasmónicas, una de las más utilizadas son los nanovarillas de oro (AuNRs). En la Figura 1.3A se muestra su morfología típica en una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM). A diferencia de una nanopartícula esférica, cuya simetría únicamente permite un modo dipolar, la anisotropía de una nanovarilla presenta dos modos dipolares básicos, cada uno correspondiente a la oscilación de los electrones a lo largo de cada uno de sus ejes principales, es decir, un modo transversal y un modo longitudinal (Figura 1.3B). La respuesta óptica de una nanovarilla en un medio no absorbente depende principalmente de su volumen (tamaño) y su relación de aspecto, ρ , que se define como el cociente entre su longitud y su diámetro. En la Figura 1.3 también se recoge la evolución de la eficiencia de extinción para nanovarillas con un volumen constante y varias relaciones de aspecto y el mismo efecto para una relación de aspecto constante y varios volúmenes. Se observa que tanto un aumento de la relación de aspecto como del volumen genera un desplazamiento hacia el rojo del modo longitudinal. Esta variación es mucho más sensible a la relación de aspecto que al volumen de la partícula. Por otro lado, la geometría de una nanovarilla se asemeja a un cilindro con extremos hemisféricos o redondeados. Variaciones de esa geometría ideal, como la rugosidad y la morfología de los extremos, también desplazan la posición de la banda longitudinal [26, 27]. Por ejemplo, los espectros que

se muestran en la Figura 1.3 han sido calculados con el método T-matrix para una geometría esferoidal, que aunque no representa exactamente la morfología de una nanovarilla como las mostradas en la imagen de TEM, su respuesta óptica es similar a la de una nanovarilla, pues recoge los mismos principios físicos.

Figura 1.3: Morfología de nanovarillas de oro sintetizados coloidalmente (A). Respuesta óptica de una nanovarilla considerando una geometría esferoidal donde se muestran los modos longitudinal y transversal (B). Evolución de la respuesta óptica de una nanovarilla considerando una geometría esferoidal para diferentes relaciones de aspecto (C) y volúmenes (D).

Esta versatilidad para sintonizar la absorción de las nanovarillas a la longitud de onda deseada es uno de los principales motivos del gran interés y uso que genera este tipo concreto de nanopartículas. Por ese motivo, esta tesis se centra en el estudio de la mejora de la respuesta óptica de nanovarillas de oro y en la generación de nuevas morfologías utilizando como herramienta pulsos láser ultracortos (femtosegundos). La irradiación de nanopartículas coloidales con pulsos láser ultracortos permite, por un

lado, estudiar la dinámica fotón-fonón, es decir, el proceso de transferencia de energía de los fotones a los electrones, de estos a la red atómica de la partícula y, finalmente, al medio. La irradiación también da lugar a diversas geometrías como resultado del calentamiento y, en ciertos casos, la fusión de la partícula [28–38].

La mejora de la respuesta óptica realizada en esta tesis se basa en la disminución de la dispersión de la relación de aspecto de nanovarillas en disolución mediante la irradiación con pulsos láser ultracortos, lo que permite obtener muestras coloidales con un comportamiento óptico de una calidad sin precedentes. Además, también se estudia el origen de este proceso de moldeo de nanopartículas. En cuanto a la generación de nuevas morfologías, la irradiación con pulsos láser ultracortos también permite generar nanovarillas de tipo ϕ . Este tipo de partículas tiene una geometría tipo nanovarilla con la zona central abultada, lo que les confiere una respuesta óptica híbrida entre la de una nanovarilla y una nanoesfera, que será descrita en esta tesis. Complementando el trabajo de irradiación y modificación de nanovarillas en disolución, también se estudia el comportamiento plasmónico de nanocolumnas de oro depositadas en sustratos, cuya morfología es similar a la de nanovarillas dispuestas en ángulo sobre una superficie. En este caso se estudia el campo cercano generado y se demuestra su aplicabilidad tecnológica.

1.2 Estructura de la tesis

En el **Capítulo 1** se realiza una introducción a la resonancia localizada del plasmón superficial y a las nanopartículas plasmónicas y su respuesta óptica de manera sencilla, para, posteriormente, describir el comportamiento básico de nanovarillas metálicas, estructura plasmónica central de la tesis. Se presenta el trabajo realizado y se resume su estructura.

En el **Capítulo 2** se describe más detalladamente la interacción de las ondas electromagnéticas con partículas pequeñas y el concepto físico del plasmón de superficie, así como la descripción de la función dieléctrica de un material metálico, fundamental para entender la respuesta óptica de las nanoestructuras. También se introduce el concepto de aumento del campo cercano. Se utiliza la aproximación electrostática para comprender el origen del plasmón localizado sin recurrir a soluciones más com-

plejas. Por último, se describe la interacción de pulsos láser ultracortos con nanopartículas metálicas y el proceso de transferencia de energía del plasmón tras ser excitado.

En el **Capítulo 3** se describen los métodos computacionales aplicados a los sistemas ópticos utilizados en esta tesis. En primer lugar, el método de la matriz de transición (T-matrix), que permite resolver el problema de dispersión y absorción de la luz por partículas elipsoidales pequeñas, y que permite considerar una orientación arbitraria de la partícula en el sistema de referencia respecto a la dirección de polarización de la luz. Este método se aplica en el Capítulo 4. Por último, se describe el método FDTD (Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo), que permite resolver numéricamente las ecuaciones de Maxwell simulando la propagación de la luz. Esta es una técnica útil para simular geometrías complejas, en las que no existe solución exacta. El método FDTD se utiliza en los Capítulos 4 y 5.

Los resultados se recogen en los Capítulos 4 y 5 junto con sus procedimientos experimentales correspondientes. En el **Capítulo 4** se describe el proceso de irradiación de nanovarillas. En este proceso se han identificado dos regímenes de irradiación en función de la energía aplicada: a baja fluencia y a alta fluencia. Esta distinción se debe a los efectos de la irradiación sobre la forma de las partículas: en la irradiación a baja fluencia la morfología permanece constante mientras que a alta fluencia se modifica su forma. La irradiación a baja fluencia ha sido utilizada para mejorar la dispersión en términos de relación de aspecto de las nanovarillas de oro y obtener muestras con una dispersión casi nula. Los resultados experimentales se complementan con simulaciones teóricas que permiten explicar el proceso de deformación y la transferencia de energía de los fotones al plasmón y, posteriormente, del plasmón a la red atómica. La irradiación a alta fluencia se enfoca en la fabricación de nanovarillas ϕ , que son un intermedio metaestable en la transformación de nanovarilla a nanoesfera y su geometría es la de una nanovarilla con la parte central hinchada. Mediante cálculos teóricos se presenta su respuesta óptica y la ventana de energía requerida para su formación. En el **Capítulo 5**, se estudia el comportamiento óptico de nanocolumnas de oro depositadas en sustrato, fabricadas mediante pulverización catódica por magnetrón. Para esto se aplica una combinación de procedimientos experimentales y sim-

ulaciones ópticas, lo que permite caracterizar el campo cercano generado en este tipo de estructuras plasmónicas y su uso en diversas aplicaciones tecnológicas.

Finalmente, en el **Capítulo 6** se presentan las principales conclusiones extraídas de la tesis y las líneas de investigación futuras.

2 FUNDAMENTOS DE LA INTERACCIÓN LUZ-MATERIA

En este capítulo se realiza una introducción a la física subyacente a la resonancia localizada del plasmón de superficie, partiendo de la interacción de la radiación electromagnética con partículas metálicas pequeñas, que se puede describir mediante las ecuaciones de Maxwell. Por tanto, el capítulo comienza describiendo estas ecuaciones junto con las relaciones constitutivas y su expresión en forma armónica, así como los principios de absorción, dispersión y extinción de una onda electromagnética. Adicionalmente, es necesario introducir la función dieléctrica de un metal, pues su dependencia espectral es fundamental. Se realiza una descripción de la aproximación electrostática para elipsoides y del concepto de aumento de campo cercano que tiene lugar en nanopartículas metálicas. Finalmente, se realiza una introducción a la generación de pulsos ultracortos y su interacción con la materia. El contenido resumido en este capítulo se puede encontrar más detallado en diversos libros sobre electromagnetismo y plasmónica [39–42].

2.1 Interacción de ondas electromagnéticas con partículas

2.1.1 Ecuaciones de Maxwell y vector de Poynting

El punto de partida de la interacción de ondas electromagnéticas con partículas pequeñas, para determinar su absorción, dispersión y extinción, son las ecuaciones de Maxwell expresadas macroscópicamente. Su formulación es la siguiente [39–41]:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{ext}, \quad (1a)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (1b)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (1c)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}_{ext}. \quad (1d)$$

Estas ecuaciones relacionan cuatro campos vectoriales macroscópicos: el desplazamiento eléctrico ($\vec{D}$), el campo eléctrico ($\vec{E}$), el campo magnético

($\vec{H}$) y la inducción magnética ($\vec{B}$); con la densidad de carga (ρ_{ext}) y la densidad de corriente (J_{ext}). Los campos $\vec{D}$, $\vec{E}$, $\vec{H}$ y $\vec{B}$ se relacionan con la polarización $\vec{P}$ (densidad de momentos dipolares eléctricos por unidad de volumen) y la magnetización $\vec{M}$ (densidad de momentos dipolares magnéticos por unidad de volumen) [39–41]:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2a)$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M}, \quad (2b)$$

donde ϵ_0 y μ_0 representan la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética del vacío, respectivamente. Las ecuaciones (1a)-(2b) se deben complementar con las denominadas relaciones constitutivas, que en un medio lineal, homogéneo e isótropo se definen como [39–41]:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}, \quad (3a)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}, \quad (3b)$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (3c)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}, \quad (3d)$$

donde ϵ representa la permitividad eléctrica, también denominada función dieléctrica, μ la permeabilidad y χ la susceptibilidad eléctrica del medio a considerar. Combinando las ecuaciones (2a), (3a) y (3c) se deduce que la función dieléctrica y la susceptibilidad se relacionan por la ecuación [39–41]:

$$\epsilon = 1 + \chi. \quad (4)$$

Hasta ahora se ha considerado que las magnitudes ϵ , μ , σ y χ son independientes de los campos, la posición y la dirección. Esta suposición es cierta en muchos casos, sin embargo, no se puede ignorar que su valor sí depende de la frecuencia. Por último, las ecuaciones (1a)-(1d) admiten soluciones armónicas con una frecuencia angular ω de modo que el campo electromagnético puede expresarse con una dependencia temporal de la

forma $e^{-i\omega t}$, tal que:

$$\vec{F}_c = \vec{C}e^{-i\omega t} \quad (5a)$$

$$\vec{C} = \vec{A} + i\vec{B}. \quad (5b)$$

Suponiendo esta dependencia temporal y sustituyendo las relaciones constituyentes en las ecuaciones (1a)-(1d), llegamos a las ecuaciones de Maxwell para campos armónicos [39–41]:

$$\nabla \cdot \epsilon \vec{E}_c = 0, \quad (6a)$$

$$\nabla \cdot \vec{H}_c = 0, \quad (6b)$$

$$\nabla \times \vec{E} = i\omega\mu\vec{H}_c, \quad (6c)$$

$$\nabla \times \vec{H}_c = -i\omega\epsilon\vec{E}_c, \quad (6d)$$

donde la permitividad eléctrica compleja (ϵ) se representa como:

$$\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi) + i\frac{\sigma}{\omega} \quad (7)$$

Las ecuaciones armónicas anteriores también se pueden deducir mediante la transformada de Fourier de las ecuaciones macroscópicas (1a)-(1d) [39–41].

También es necesario introducir el vector de Poynting ($\vec{S}$) de un campo electromagnético ($\vec{E}$, $\vec{H}$), pues representa la tasa de transferencia de energía electromagnética en todo punto del espacio y, por tanto, es de especial importancia en cualquier problema de propagación, dispersión o absorción de ondas electromagnéticas [39–41]:

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} \quad (8)$$

Por tanto, la tasa neta de transferencia de energía electromagnética a través de una superficie de forma arbitraria (S) definida por su vector normal ($\vec{n}$) se calcula de manera general como [39–41]:

$$\iint \vec{S} \cdot \vec{n} dS, \quad (9)$$

y si se considera una superficie cerrada alrededor de un volumen:

$$W = - \iint_S \vec{S} \cdot \vec{n} dS. \quad (10)$$

Considerando el vector normal siempre positivo, el signo negativo en la ecuación (10) se elige para que cuando el sentido de los vectores $\vec{S}$ y $\vec{n}$ sea contrario, la tasa de energía sea positiva. Un valor positivo de W significa una transferencia de energía hacia el volumen, es decir, que la energía es absorbida dentro del volumen rodeado por la superficie S .

La formulación anterior del vector de Poynting representa su valor instantáneo. Para un campo armónico es, por tanto, un valor oscilante. Por ello, es conveniente trabajar con el vector de Poynting promediado en el tiempo:

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \vec{S}(t) dt, \quad (11)$$

que para campos armónicos se expresa como:

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} \Re \{ \vec{E}_c \times \vec{H}_c^* \}. \quad (12)$$

2.1.2 Extinción, absorción y dispersión de una partícula

Dada una partícula de forma, tamaño y propiedades ópticas arbitrarias iluminada por una onda plana monocromática, el objetivo es conocer los campos electromagnéticos dentro de la partícula y en el medio (no absorbente) que la rodea y, finalmente, obtener la energía absorbida y dispersada por ella.

La Figura 2.1A representa esquemáticamente la interacción de dicha onda con una partícula arbitraria. $\vec{E}_1$ y $\vec{H}_1$ representan los campos internos y $\vec{E}_2$ y $\vec{H}_2$ los campos externos, que son una superposición de los campos incidentes y dispersados ($\vec{E}_i$ y $\vec{H}_i$ y $\vec{E}_s$ y $\vec{H}_s$ respectivamente), tal que [39]:

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_i + \vec{E}_s \quad (13a)$$

$$\vec{H}_2 = \vec{H}_i + \vec{H}_s \quad (13b)$$

$$\vec{E}_i = \vec{E}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t} \quad (13c)$$

$$\vec{H}_i = \vec{H}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t}, \quad (13d)$$

Figura 2.1: Representación esquemática de la interacción de la luz con una partícula. En (A) la onda incidente genera el campo interno a la partícula y el campo dispersado. En (B) se representa dicha partícula en un sistema de coordenadas en el que se identifica el plano de dispersión [39].

donde $\vec{k}$ representa el vector de onda. Los campos deben cumplir la formulación armónica de las ecuaciones de Maxwell (ecuaciones (6a)-(6d)) en todos los puntos del espacio donde ϵ y μ son continuas. Aplicando el rotacional a las ecuaciones (13c) y (13d) se obtiene la ecuación de onda [39]:

$$\nabla^2 \vec{E} + \epsilon\mu\omega^2 \vec{E} = 0 \quad (14a)$$

$$\nabla^2 \vec{H} + \epsilon\mu\omega^2 \vec{H} = 0, \quad (14b)$$

En la superficie de la partícula, donde hay una discontinuidad en ϵ y μ , las condiciones de frontera para los campos son la continuidad de las componentes tangenciales de $\vec{E}$ y $\vec{H}$, para satisfacer la conservación de la energía en la frontera [39–41].

En la Figura 2.1B se representa la partícula en un sistema de coordenadas Cartesiano ortogonal con el origen en un punto interior a ella. La onda incidente se propaga en el eje Z ($\hat{e}_z$). El plano que forman la dirección de dispersión ($\hat{e}_r$) con el eje Z se denomina plano de dispersión, y se determina en coordenadas esféricas azimutal (ϕ) y polar (θ). Cuando el ángulo θ es cero, cualquier plano del espacio puede considerarse el plano de dispersión. El campo eléctrico incidente ($\vec{E}_i$), en el plano XY, se descompone

en una componente paralela ($E_{\parallel i}$) y otra perpendicular ($E_{\perp i}$) al plano de dispersión [39]:

$$\vec{E}_i = (E_{0\parallel}\hat{e}_{\parallel i} + E_{0\perp}\hat{e}_{\perp i}) e^{ikz-i\omega t} = E_{\parallel i}\hat{e}_{\parallel i} + E_{\perp i}\hat{e}_{\perp i}, \quad (15)$$

donde $k = \frac{2\pi N_m}{\lambda}$ representa el número de onda en un medio de índice de refracción N_m . Los vectores directores ortonormales $\hat{e}_{\parallel i}$ y $\hat{e}_{\perp i}$ en función de la base cartesiana se expresan como [39]:

$$\hat{e}_{\perp i} = \sin(\phi)\hat{e}_x - \cos(\phi)\hat{e}_y \quad (16a)$$

$$\hat{e}_{\parallel i} = \cos(\phi)\hat{e}_x + \sin(\phi)\hat{e}_y. \quad (16b)$$

Los vectores $\hat{e}_{\parallel i}$ y $\hat{e}_{\perp i}$ son, a su vez, ortogonales a $\hat{e}_z$: $\hat{e}_{\perp i} \times \hat{e}_{\parallel i} = \hat{e}_z$. Y los vectores directores en coordenadas esféricas ($\hat{e}_r, \hat{e}_\theta, \hat{e}_\phi$), que representan las direcciones de dispersión, se relacionan con los anteriores como [39]:

$$\hat{e}_{\perp i} = -\hat{e}_\phi \quad (17a)$$

$$\hat{e}_{\parallel i} = \sin(\theta)\hat{e}_r + \cos(\theta)\hat{e}_\theta. \quad (17b)$$

Una vez descritas las direcciones de dispersión, se puede relacionar el campo eléctrico incidente ($\vec{E}_i = E_{xi}\hat{e}_x + E_{yi}\hat{e}_y$) con el campo dispersado. Las componentes paralela y perpendicular del campo eléctrico incidente se calculan como [39]:

$$E_{\parallel i} = \cos(\phi)E_{xi} + \sin(\phi)E_{yi} \quad (18a)$$

$$E_{\perp i} = \sin(\phi)E_{xi} - \cos(\phi)E_{yi}. \quad (18b)$$

En la región del campo lejano, es decir, a distancias mucho mayores que la longitud de onda incidente, el campo eléctrico dispersado ($\vec{E}_s$) es aproximadamente transversal a la dirección $\hat{e}_r$ ($\hat{e}_r \cdot \vec{E}_s \approx 0$) y se puede expresar de la forma [39]:

$$\vec{E}_s = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \vec{A}, \quad (19)$$

donde $\hat{e}_r \cdot \vec{A} = 0$. Por tanto, el campo dispersado en el campo lejano se puede expresar como [39]:

$$\vec{E}_s = E_{\parallel s} \hat{e}_{\parallel s} + E_{\perp s} \hat{e}_{\perp s}, \quad (20)$$

donde $\hat{e}_{\parallel s} = \hat{e}_\theta$, $\hat{e}_{\perp s} = \hat{e}_\phi$ y $\hat{e}_{\perp s} \times \hat{e}_{\parallel s} = \hat{e}_r$. Los vectores $\hat{e}_{\parallel s}$ y $\hat{e}_{\perp s}$ son paralelo y perpendicular al plano de dispersión, respectivamente. La amplitud del campo eléctrico dispersado es una función lineal del campo incidente, debido a la linealidad de las condiciones de contorno. La relación entre el campo incidente y dispersado se puede representar de forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix}, \quad (21)$$

donde los elementos S_1 , S_2 , S_3 y S_4 forman la denominada matriz de amplitud de dispersión y depende del ángulo de dispersión polar (θ) y azimutal (ϕ) [39].

Una vez conocido el campo eléctrico dispersado es posible calcular su vector de Poynting y, por tanto, conocer la energía absorbida y dispersada por la partícula. La suma de la energía absorbida y dispersada (en un medio no absorbente) se denomina extinción y representa la disminución de la energía total de la onda incidente. La extinción, ya sea para una partícula aislada o para un conjunto de partículas, depende de su composición, su forma, tamaño, orientación y medio dieléctrico, así como de la polarización, y de la frecuencia de la luz incidente. Considerando una superficie esférica que rodee la partícula, la tasa de energía electromagnética que atraviesa dicha superficie se calcula aplicando la ecuación (10), tal que:

$$W_a = - \iint_S \vec{S} \cdot \hat{e}_r dS. \quad (22)$$

Si $W_a > 0$, la energía se absorbe dentro de la superficie esférica considerada y, como el medio es no absorbente, esa energía corresponde a la energía absorbida por la partícula. $W_a < 0$ implica que la energía se crea dentro de la esfera, condiciones que no se contemplan en este caso. W_a puede expresarse en función de tres términos: $W_a = W_i - W_s + W_{ext}$,

donde:

$$W_i = - \iint_S \vec{S}_i \cdot \hat{e}_r \, dS, \quad (23a)$$

$$W_s = - \iint_S \vec{S}_s \cdot \hat{e}_r \, dS, \quad (23b)$$

$$W_{ext} = - \iint_S \vec{S}_{ext} \cdot \hat{e}_r \, dS. \quad (23c)$$

Como W_i es cero para un medio no absorbente y W_s representa la energía dispersada a través de la superficie S , W_{ext} , es la suma de la energía absorbida y la energía dispersada [39]:

$$W_{ext} = W_a + W_s. \quad (24)$$

Además, como se considera un medio no absorbente, W_a es independiente del radio de la superficie considerada. Por lo que si la onda incidente está polarizada en el eje X ($\vec{E}_i = E\hat{e}_r$), los campos dispersados se pueden expresar como [39]:

$$\vec{E}_s \approx \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \vec{X} E, \quad (25a)$$

$$\vec{H}_s = \frac{k}{\omega\mu} \hat{e}_r \times \vec{E}_s. \quad (25b)$$

$\vec{X}$ representa la amplitud vectorial de dispersión para luz polarizada en el eje X y se calcula a partir de los elementos de la matriz de amplitud de dispersión:

$$\vec{X} = (S_2 \cos(\phi) + S_3 \sin(\phi))\hat{e}_{\parallel s} + (S_4 \cos(\phi) + S_1 \sin(\phi))\hat{e}_{\perp s} \quad (26)$$

Sustituyendo las ecuaciones (25a), (25b) y (26) en las ecuaciones (22), (23b) y (24) y desarrollando las integrales, se llega a expresar la extinción como [39]:

$$W_{ext} = I_i \frac{4\pi}{k^2} \Re\{(\vec{X} \cdot \hat{e}_x)_{\theta=0}\}, \quad (27)$$

donde, I_i representa la irradiancia de la luz incidente. El cociente $\frac{W_{ext}}{I_i}$ representa la sección eficaz de extinción (C_{ext}) [39]:

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} = \frac{4\pi}{k^2} \Re\{(\vec{X} \cdot \hat{e}_x)_{\theta=0}\}. \quad (28)$$

La sección eficaz de extinción también se puede expresar como la suma de la sección eficaz de dispersión (C_{sca}) y la sección eficaz de absorción (C_{abs}) [39]:

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} = \frac{W_{abs}}{I_i} + \frac{W_{sca}}{I_i}. \quad (29)$$

La sección eficaz de dispersión se obtiene de las ecuaciones (23b), (25a) y (25b) , tal que:

$$C_{sca} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{|\vec{X}|^2}{k^2} \sin(\theta) d\theta d\phi = \int_{4\pi} \frac{|\vec{X}|^2}{k^2} d\Omega. \quad (30)$$

El cociente $\frac{|\vec{X}|^2}{k^2}$ se denomina sección eficaz diferencial de dispersión y representa la distribución angular de la luz dispersada, es decir, la cantidad de luz respecto a la irradiancia dispersada por unidad de ángulo sólido en una determinada dirección [39].

$$DSCS = \frac{dC_{sca}}{d\Omega} = \frac{|\vec{X}|^2}{k^2} \quad (31)$$

A partir de las secciones eficaces se definen las eficiencias de extinción, dispersión y absorción, Q_{ext} , Q_{sca} y Q_{abs} , respectivamente, en función del área proyectada por la partícula sobre un plano perpendicular a la dirección de propagación de la onda (G , que para una partícula esférica de radio R se expresa como $G = \pi R^2$) [39].

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{G}, \quad (32a)$$

$$Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{G}, \quad (32b)$$

$$Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{G}. \quad (32c)$$

2.1.3 Función dieléctrica de materiales metálicos: transiciones interbanda e intrabanda

El comportamiento óptico de un material está condicionado por sus propiedades ópticas, formuladas de acuerdo con la función dieléctrica (ϵ). Físicamente, esta representa la interacción de los electrones bajo un campo eléctrico oscilante o bajo la absorción de un fotón. Por ello, es fundamentalmente dependiente de la frecuencia o, lo que es lo mismo, de la energía del fotón incidente en el material.

Los modelos teóricos clásicos se fundamentan considerando la oscilación armónica de los electrones alrededor del núcleo atómico positivo. Estos modelos clásicos son los denominados modelo de Lorentz y modelo de Drude [39, 42]. El primero recoge las transiciones interbanda, es decir, transiciones electrónicas entre bandas, típicas de materiales aislantes. El segundo modelo recoge las transiciones intrabanda, es decir, excitaciones electrónicas dentro de una misma banda, presentes en un metal de electrones libres.

Un metal real exhibe ambos fenómenos físicos. En la Figura 2.2 se representa un diagrama de bandas de un metal arbitrario junto con el diagrama de bandas específico de un metal noble. Una transición intrabanda corresponde a la excitación de un electrón que está por debajo de la energía de Fermi hasta otro estado de la misma banda por encima de la energía de Fermi. Este tipo de transiciones no requiere una energía umbral para su excitación y únicamente pueden ocurrir en metales, concretamente en los electrones de la banda de conducción. La segunda transición mostrada es una transición interbanda, en la que se excita un electrón de una banda a otra. Las transiciones interbanda requieren una energía umbral. En la transición de la Figura 2.2, la energía umbral de la transición desde la energía de Fermi al mismo estado (k_0) de la banda superior es de $\hbar\omega_0$.

En un metal noble (Figura 2.2B) la banda d se encuentra varios eV por debajo de la energía de Fermi. Esto hace que las transiciones intrabanda, excitaciones de los electrones libres o de conducción, sean posibles a bajas energías mientras que la transición de los electrones ligados, o de la banda d, a la banda de conducción requiera mayor energía. Esto puede resumirse en que, para longitudes de onda infrarroja, un metal se comporta siguiendo el modelo de Drude pero, en el rango UV-visible es necesario incorporar el

Figura 2.2: Diagrama de bandas de un metal (A) y de un metal noble (B). Las transiciones intrabanda e interbanda aparecen indicadas [42].

modelo de Lorentz para tener en cuenta las transiciones interbanda. Por tanto, la formulación de la función dieléctrica para un metal noble debe tener en cuenta ambas contribuciones: la transición de los electrones libres o de conducción y la transición de los electrones ligados [42].

La derivación clásica del modelo de Lorentz se realiza considerando la oscilación armónica amortiguada de los electrones ligados alrededor del núcleo positivo en presencia de un campo eléctrico ($\vec{E}$) [39, 42]. Este campo eléctrico intenta separar los electrones de los núcleos formando un momento dipolar eléctrico. La polarización ($\vec{P}$) inducida por el desplazamiento ($\vec{r}$) de una densidad electrónica (N) es:

$$\vec{P} = -Ne\vec{r}. \quad (33)$$

El movimiento de un electrón se describe mediante la ecuación:

$$m_e \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + m_e \Gamma \frac{d\vec{r}}{dt} + m_e \omega_0 \vec{r} = -e\vec{E}, \quad (34)$$

En la ecuación (34) m_e y e representan la masa y carga del electrón respectivamente, tal que $-e\vec{E}$ representa la fuerza externa sobre el electrón. Γ es la constante de amortiguamiento y representa los procesos de pérdida de energía del electrón, es decir, procesos colisionales electrón-fonón por unidad de tiempo. ω_0 es la frecuencia de resonancia del oscilador y está relacionada con la constante elástica de la fuerza restitutiva. Este modelo

clásico tiene dos aproximaciones: considera que los núcleos tienen masa infinita y se desprecia la interacción de los electrones con el campo magnético de la luz. Suponiendo que el campo eléctrico tiene una dependencia temporal de la forma $\vec{E}(t) = \vec{E}e^{-i\omega t}$, la solución de la ecuación (34) es:

$$\vec{r} = \frac{-\frac{e}{m_e}\vec{E}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (35)$$

Esta solución puede sustituirse en la ecuación (33) para obtener la polarización por unidad de volumen tal que:

$$\vec{P} = -Ne\vec{r} = \frac{\frac{Ne^2}{m_e}\vec{E}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \equiv \epsilon_o\chi(\omega)\vec{E} \quad (36)$$

y expresando la densidad de flujo eléctrico en su forma más compleja:

$$\vec{D} = \epsilon(\omega)\vec{E} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0\vec{E} + \epsilon_o\chi(\omega)\vec{E} \quad (37)$$

se obtiene la siguiente expresión para la función dieléctrica:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 + \frac{\frac{Ne^2}{m_e}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (38)$$

que puede escribirse de forma más conveniente como:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (39)$$

La expresión (39) debe ser extendida para tener en cuenta las diversas resonancias presentes debido a distintos mecanismos de polarización y modos vibracionales de la red. Para ello la densidad electrónica total se divide en sus correspondientes densidades electrónicas (N_j) con frecuencia de resonancia característica (ω_j), tal que: $N = \sum_j N_j = N \sum_j f_j$, Con lo que la ecuación (39) se modifica:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^J \frac{\omega_p^2 f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j\omega}, \quad (40)$$

donde f_j es la fuerza del oscilador y representa la probabilidad relativa de la transición mecano-cuántica y ω_p representa la frecuencia de plasma del material.

La ecuación (40) sólo representa las transiciones interbanda de los electrones ligados. Sin embargo, este modelo contiene también el modelo de Drude para electrones libres considerando que no haya una fuerza restauradora en el sistema, es decir, considerando $\omega_0 = 0$ en la ecuación (34). Por tanto, el modelo de Drude para transiciones intrabanda o electrones libres es:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}, \quad (41)$$

Finalmente, las ecuaciones (40) y (41) se combinan para expresar la función dieléctrica de un metal con el denominado modelo de Drude-Lorentz e incluir los efectos de los electrones ligados y libres:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_0\omega} + \sum_{j=1}^J \frac{\omega_p^2 f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j\omega}. \quad (42)$$

Figura 2.3: Función dieléctrica del oro. Parte imaginaria (A) y parte real (B) calculada con el modelo de Drude-Lorentz (LD) aplicando los parámetros obtenidos por Rakić [43] y la medida experimental de Johnson y Christy (JC) [44].

Para completar esta sección, la función dieléctrica del oro se muestra en la Figura 2.3, tanto de las medidas experimentales de Johnson y Christy

[44] como del modelo de Drude-Lorentz aplicando los parámetros obtenidos por Rakić [43]. En el oro, la transición interbanda aparece a 2.4 eV (516.6 nm) [45]. Estas transiciones son las responsables de la caída de reflectancia por debajo de esas longitudes de onda, que es cuando el oro pierde su naturaleza metálica y se comporta de forma más parecida a un semiconductor, aumentando la absorción de la luz. El color del oro es consecuencia de esta transición, pues al absorber la región de longitudes de onda azul, la reflectancia hace que el oro tenga un color amarillo.

2.1.4 Aproximación electrostática para esferas y elipsoides

Para partículas muy pequeñas comparadas con la longitud de onda y con una geometría sencilla es posible encontrar una solución para la absorción y dispersión de la luz sin recurrir a una formulación completa de las ecuaciones de Maxwell. En partículas tan pequeñas se puede considerar que la fase del campo eléctrico no varía a lo largo de su superficie ($a \ll \lambda \rightarrow x = ka \ll 1 \rightarrow e^{-ikz} = e^{-ika} \approx 1$). Por tanto, se puede resolver directamente la ecuación de Laplace para el potencial electrostático y, así, obtener el campo eléctrico [39]:

$$\nabla^2 \Phi = 0, \quad (43a)$$

$$\vec{E} = -\nabla \Phi. \quad (43b)$$

En primer lugar, considerando una esfera en un medio homogéneo, isótropo y no absorbente bajo la acción de un campo electrostático ($\vec{E} = E_0 \hat{e}_z$), la solución para el potencial electrostático interno (Φ_{in}) y externo (Φ_{out}) es:

$$\Phi_{in} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 \cos(\theta), \quad (44a)$$

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos(\theta) + \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos(\theta)}{r^2}, \quad (44b)$$

donde a es el radio de la esfera, ϵ su función dieléctrica y ϵ_m la función dieléctrica del medio. La ecuación (44b) representa la superposición de potencial del campo eléctrico aplicado y el de un dipolo situado en el

centro de la esfera, por lo que el potencial externo se puede reescribir introduciendo un momento dipolar ($\vec{p}$):

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos(\theta) + \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3}, \quad (45a)$$

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0. \quad (45b)$$

Por tanto, el campo eléctrico externo genera un momento dipolar dentro de la esfera. A partir del momento dipolar ($\vec{p} = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\vec{E}_0$) es posible obtener la polarizabilidad, que tiene la misma forma que la ecuación de Clausius-Mossotti:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}. \quad (46)$$

Esta ecuación representa la polarizabilidad de una esfera de pequeño tamaño ($a \ll \lambda$) que experimenta una resonancia cuando $|\epsilon + 2\epsilon_m| \rightarrow 0$. Para un metal noble, como el oro, la parte imaginaria es mucho menor que la parte real por lo que la condición resonante se puede simplificar a:

$$\Re\{\epsilon(\omega)\} = -2\epsilon_m. \quad (47)$$

La ecuación (47) se denomina condición de Fröhlich y su modo resonante asociado es el plasmón de superficie dipolar de una nanopartícula esférica.

También es posible aplicar la aproximación electrostática para una geometría elipsoidal [39], que representa la forma aproximada de una nanovarilla. La superficie de un elipsoide de semiejes a , b y c ($a > b \geq c$) cumple la ecuación:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1, \quad (48)$$

y resolviendo de nuevo el problema electrostático, la polarizabilidad para un elipsoide se puede expresar en función de cada dirección principal como:

$$\alpha_i = \frac{4}{3}\pi abc \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_i(\epsilon - \epsilon_m)}, \quad (49)$$

donde i representa a cada eje del elipsoide ($i = x, y, z$) y L_i es el factor de depolarización para cada dirección, que se calcula como:

$$L_x = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dx}{(a^2 + x)f(x)}, \quad (50a)$$

$$L_y = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dx}{(b^2 + x)f(x)}, \quad (50b)$$

$$L_z = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dx}{(c^2 + x)f(x)}, \quad (50c)$$

$$f(x) = \sqrt{(a^2 + x)(b^2 + x)(c^2 + x)}. \quad (50d)$$

El caso de mayor interés para este trabajo es un elipsoide de revolución (un esferoide), con $b = c$. En este caso, aparecen dos modos dipolares resonantes, que corresponden a la oscilación longitudinal y transversal de los electrones, respectivamente. Esta asimetría respecto a la esfera hace que el modo longitudinal se encuentre desplazado hacia longitudes de onda mayores con respecto a la resonancia de una esfera con el mismo volumen.

Por último, las secciones eficaces de absorción y dispersión se calculan como:

$$C_{abs} = \frac{2\pi}{\lambda} \Im\{\alpha\}, \quad (51a)$$

$$C_{sca} = \frac{8\pi^3}{3} |\alpha|^2, \quad (51b)$$

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}. \quad (51c)$$

La dependencia de las secciones eficaces con la polarizabilidad indica que, para partículas de mayor volumen, la dispersión supera a la absorción mientras que la absorción es el fenómeno dominante para partículas pequeñas. También predice el desplazamiento de la resonancia hacia longitudes de onda mayores con un aumento de la función dieléctrica del medio. Es importante recordar que esta aproximación sólo es válida para partículas mucho más pequeñas que la longitud de onda. Para partículas de mayor tamaño el retardo en la fase del plasmón, hace imposible resolver el problema de esta manera sencilla, por lo que debe recurrirse a otros métodos para resolver las ecuaciones de Maxwell como la Teoría de Mie,

el método T-matrix, la aproximación de dipolo discreto o el método de diferencias-finitas en el dominio del tiempo.

2.1.5 Aumento del campo cercano en nanopartículas

Partiendo del potencial electrostático calculado anteriormente (ecuaciones (44a) y (44b)) es posible determinar el campo eléctrico en el interior y exterior de una esfera (ecuación (43b)) [39]:

$$\vec{E}_{in} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0, \quad (52a)$$

$$\vec{E}_{out} = E_0 + \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3}, \quad (52b)$$

donde $\vec{n}$ es un vector director unitario. De las ecuaciones (52a) y (52b) se deduce que la resonancia en la polarizabilidad también implica una resonancia en el campo eléctrico, amplificando su valor tanto en zonas internas de la partícula como en el campo externo. Este último experimenta su valor máximo en regiones muy próximas a la superficie de la partícula debido su dependencia inversamente proporcional a r^3 .

Este aumento de campo está relacionado con la acumulación de carga eléctrica en la superficie debido a la oscilación resonante de los electrones. A modo de ejemplo, el aumento de campo cercano en una nanovarilla de oro se muestra en la Figura 2.4 para los modos longitudinales y transversales. Para la geometría mostrada, el cálculo ha sido realizado por FDTD. El aumento de campo es mayor para el caso de polarización longitudinal debido a la mayor concentración de líneas de campo, y por tanto de carga, en las puntas. La polarización de la luz incidente es fundamental para el control del aumento de campo en estructuras plasmónicas.

Además, el aumento de campo cercano es especialmente importante en estructuras plasmónicas que se encuentran a distancias nanométricas o en metales rugosos y/o porosos [46–49]. Cuando dos o más nanoestructuras se encuentran tan cerca, tienen lugar efectos de acoplamiento plasmónico mediante la hibridación de sus diferentes modos resonantes [50–53]. Sin entrar en detalles sobre hibridación plasmónica, las principales consecuencias del acoplamiento son la generación de nuevos modos, un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores de los modos existentes y, en especial,

Figura 2.4: Aumento del campo cercano para nanovarillas de oro en el modo longitudinal a 800 nm (A) y el modo transversal a 500 nm (B). El cálculo se ha realizado con FDTD.

un aumento considerable del campo eléctrico cercano en el espacio entre estructuras comparado con el que generan las partículas aisladas [54–57]. Para ejemplificar este fenómeno, la Figura 2.5 recoge el aumento del campo cercano al disminuir el espacio entre un dímero de nanoesferas de oro y el desplazamiento hacia el rojo de LSPR.

Figura 2.5: Evolución de la eficiencia de extinción (A) y del campo cercano (B-E) de un dímero de nanoesferas de oro en función de la distancia entre esferas.

2.2 Pulsos láser ultracortos y su interacción con la materia

La principal herramienta utilizada en esta tesis para modificar las nanovarillas de oro son los pulsos láser ultracortos. Específicamente, pulsos con una duración de decenas de femtosegundos (fs), típicamente de 50 fs, por lo que es este epígrafe se realiza breve introducción a la física de los láseres pulsados ultracortos y a la propagación de pulsos láser en la materia.

La disponibilidad de pulsos láser ultracortos (< 100 fs) permite acceder a regímenes de potencia muy alta, porque la energía del pulso láser se concentra en tiempos extremadamente cortos. Por un lado, las altas intensidades producen efectos no lineales, como la generación de armónicos, efectos paramétricos, etc. Además, un pulso ultracorto tiene inherentemente un determinado ancho de banda (debido al principio de incertidumbre), lo que genera diversos efectos de fase en su propagación por un medio debido a la dependencia espectral del índice de refracción.

2.2.1 Pulsos láser y su comportamiento óptico

Considerando una onda plana monocromática que se propaga en un medio, la generación matemática de un pulso de luz se puede obtener simplemente multiplicando tal onda por una componente Gaussiana (de la forma $e^{-\Gamma t^2}$) tal que [58]:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \longrightarrow \vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\Gamma t^2 - i\omega t} \quad (53)$$

La evolución temporal del módulo del campo eléctrico para las ondas representadas en la ecuación (53) se muestra en la Figura 2.6.

El componente espectral de ambas ondas se puede estudiar realizando la transformada de Fourier de la ecuación (53). En el caso de una onda monocromática, la transformada de Fourier da como resultado una función delta de Dirac ($\delta(\omega_0)$), confirmando su carácter monocromático. Sin embargo, la transformada de Fourier de una función Gaussiana es otra función Gaussiana, por lo que el contenido espectral de un pulso de luz de duración finita tiene una determinada anchura y no es único.

Se puede demostrar que la relación entra la duración de un pulso (Δt) y su amplitud espectral ($\Delta\omega$) se relacionan mediante el principio de incer-

Figura 2.6: Evolución temporal del módulo del campo eléctrico para una onda plana monocromática (A) y para un pulso Gaussiano (B) con sus correspondientes transformadas de Fourier (C y D, respectivamente) [58].

indeterminación de Heisenberg [58]:

$$\Delta t \Delta \omega \geq \frac{1}{2} \quad (54)$$

Esto hace que pulsos de una determinada duración, tengan siempre un ancho de banda inherente. Por ejemplo, para un pulso láser de 10 fs centrado a 620 nm, el ancho espectral será al menos de 60 nm. Otra importante característica de un pulso ultracorto es su alta densidad de potencia al concentrar su energía en tiempos muy cortos, pudiendo alcanzar una potencia pico por pulso del orden de los megavatios (MW).

2.2.2 Interacción de un pulso ultracorto con nanopartículas metálicas

Cuando el plasmón de una nanopartícula o nanoestructura metálica se excita con un pulso de luz láser ultracorto se inicia una dinámica compleja y también ultrarrápida en la que la energía del pulso láser se transfiere de los fotones del haz a los electrones de la partícula, luego a su red cristalina

y, finalmente, se disipa en el medio que la contiene. La Figura 2.7 recoge todo el proceso.

Figura 2.7: Proceso de transferencia de energía en la interacción de un pulso láser ultracorto con una nanopartícula plasmónica y su escala temporal característica [68].

En primer lugar, el pulso de luz se absorbe directamente por los electrones de conducción, generando una población electrónica con una distribución de energía fuera del equilibrio. La red atómica apenas recibe energía durante este proceso porque la capacidad calorífica del sistema electrónico es mucho menor que la capacidad calorífica de la red atómica [33], permitiendo la absorción de energía en tiempos menores que la interacción electrón-fonón [59, 60]. Tras la absorción del pulso láser dicha distribución de electrones fuera del equilibrio se termaliza adquiriendo una distribución similar a la distribución de Fermi-Dirac [59, 61]. Esta termalización se produce mediante procesos de interacción no radiativa electrón-electrón en tiempos del orden de decenas a pocos cientos de femtosegundos [62–64], es decir, en tiempos ultracortos, similares a los de su calentamiento. Tras la termalización del sistema electrónico, los electrones transmiten su energía a los átomos de la red mediante procesos de interacción electrón-fonón, aumentando la temperatura de la red atómica en unos pocos picosegundos, generalmente entre 1-50 ps, en función de la temperatura electrónica alcanzada y la nanoestructura a considerar [33, 34, 37, 38, 60, 65–67]. Finalmente, la partícula se enfría disipando su energía al medio, mediante interacciones fonón-fonón cuyos tiempos característicos son los más lentos del proceso, desde decenas a cientos de picosegundos [28, 33, 34, 37, 38, 60, 68, 69].

Durante el proceso de calentamiento se genera una población de elec-

trones de alta energía o electrones calientes (en inglés, *hot-electrons*) en la distribución electrónica fuera de equilibrio [11, 70–74]. Estos electrones no transmiten su energía a la partícula sino que, debido a su alta energía, la depositan en el medio directamente. Este mecanismo es particularmente relevante en procesos de fotocatalisis y fotovoltaicos, por ejemplo.

Esta transferencia de energía provoca un aumento de la temperatura de las nanoestructuras y, posteriormente, del medio que las rodea. El aumento de la temperatura en la partícula puede generar varios efectos, como la fusión superficial del material, la generación de defectos y su posterior cambio de forma, soldado de partículas cercanas y, si la energía del pulso láser es suficientemente grande, la fragmentación de las partículas [28–30, 32, 75, 76]. Esto hace que los láseres ultrarrápidos sean excelentes herramientas para controlar la dinámica y la modificación de nanopartículas plasmónicas.

3 MÉTODOS COMPUTACIONALES EN SISTEMAS ELECTROMAGNÉTICOS

El comportamiento o respuesta óptica de las diferentes nanoestructuras tratadas en la presente tesis se estudia teóricamente mediante diversos métodos computacionales. Existen numerosas técnicas para el cálculo de la respuesta óptica de sistemas electromagnéticos. Para geometrías sencillas es posible aplicar soluciones exactas de las ecuaciones de Maxwell en métodos como la teoría de Mie [4, 39] para esferas o T-matrix [77–80] para esferoides u otros cuerpos con simetría rotacional. Para resolver geometrías más complejas es necesario recurrir a métodos numéricos como los elementos finitos, la aproximación de dipolo discreto (DDA) [81] o diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD) [82, 83]. En general, puede decirse que los primeros son métodos con un coste computacional más ligero que los segundos, que requieren una mayor potencia de cálculo.

En esta tesis se ha aplicado el método T-matrix a esferoides para resolver la respuesta óptica de nanovarillas. En los casos en los que la geometría de la estructura se diferencia demasiado de una estructura regular se recurre al método FDTD implementado en el código MEEP [84]. En este capítulo se realiza una descripción básica de ambos métodos para comprender su funcionamiento y capacidades.

3.1 T-matrix

El método T-matrix fue desarrollado inicialmente por Waterman [77] y es una de las principales técnicas utilizadas para obtener la solución exacta de la dispersión de la luz en partículas aisladas o conjuntos de partículas, incluso considerando una orientación aleatoria. En términos generales, el método consiste en expandir los campos eléctricos y magnéticos incidentes y dispersados por la estructura estudiada en funciones de onda vectoriales esféricas y relacionarlos mediante una matriz de transferencia, denominada T-matrix.

Considerando la interacción de una onda plana con una partícula, los campos eléctricos incidente y dispersado expresados en vectores esféricos

tienen la forma [80]:

$$\vec{E}_{inc}(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left(a_{mn} Rg \vec{M}_{mn}(k\vec{r}) + b_{mn} Rg \vec{N}_{mn}(k\vec{r}) \right), \quad (55a)$$

$$\vec{E}_{sca}(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left(p_{mn} Rg \vec{M}_{mn}(k\vec{r}) + q_{mn} Rg \vec{N}_{mn}(k\vec{r}) \right). \quad (55b)$$

Los coeficientes de la expansión en vectores esféricos para el campo dispersado (p_{mn} y q_{mn}) y los coeficientes del campo incidente (a_{mn} y b_{mn}) se relacionan linealmente mediante la matriz de transferencia ($\mathbf{T}$) debido a la linealidad de las ecuaciones de Maxwell y las relaciones constitutivas, [77, 80]:

$$p_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} \left(T_{mnm'n'}^{11} a_{m'n'} + T_{mnm'n'}^{12} b_{m'n'} \right), \quad (56a)$$

$$q_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} \left(T_{mnm'n'}^{21} a_{m'n'} + T_{mnm'n'}^{22} b_{m'n'} \right), \quad (56b)$$

que expresado en forma matricial:

$$\begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} = \mathbf{T} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T^{11} & T^{12} \\ T^{21} & T^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad (57)$$

La ecuación (57) es el punto central de método T-matrix. El conocimiento de la matriz de transferencia permite relacionar el campo incidente con el campo dispersado, obtener los elementos de la matriz de amplitud de dispersión y, finalmente, el cálculo de las secciones eficaces de extinción y dispersión [80]:

$$C_{ext} = \frac{1}{k^2 |\vec{E}_0^{inc}|^2} \Re \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left(a_{mn} (p_{mn})^* + b_{mn} (q_{mn})^* \right) \right\}, \quad (58a)$$

$$C_{sca} = \frac{1}{k^2 |\vec{E}_0^{inc}|^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left(|p_{mn}|^2 + |q_{mn}|^2 \right). \quad (58b)$$

La matriz de transferencia depende de la forma, tamaño, material y orientación de la partícula o conjunto de partículas a considerar y no del estado de la onda incidente. La técnica utilizada para el cálculo de la matriz de transferencia está basada en el método de condiciones de contorno extendidas (EBCM, *Extended Boundary Condition Method*), desarrollado originalmente por Waterman, que consiste en una serie de integraciones sobre la superficie de la partícula. Se trata de un método general que puede ser aplicado a geometrías arbitrarias pero por simplicidad, se aplica generalmente a cuerpos de revolución como cilindros, esferoides, etc. Además, es extensible a orientaciones aleatorias de las partículas dentro del sistema de referencia de laboratorio o a agrupaciones de partículas. El método T-matrix es también válido para partículas de gran volumen, con tamaños similares a la longitud de onda de la radiación incidente. Además, si la geometría a considerar es una esfera, el algoritmo se reduce de forma natural a la teoría de Mie.

3.2 Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo

La técnica FDTD consiste en resolver las ecuaciones de Maxwell, en concreto los rotacionales del campo eléctrico y magnético (leyes de Faraday y Ampere), en su forma diferencial, aplicando una aproximación de segundo orden de las derivadas espaciales y temporales por medio de diferencias finitas centrales. Es un método flexible que permite incorporar estructuras de forma arbitraria, materiales absorbentes, activos, dispersión o fenómenos no lineales. Al trabajar en el dominio del tiempo también permite obtener una respuesta en frecuencia con una única simulación. Además, matemáticamente es una aproximación sencilla. Al resolver directamente las ecuaciones de Maxwell en el dominio del tiempo, el algoritmo simula la evolución de una onda tanto temporal como espacialmente.

La forma diferencial de las leyes de Faraday y Ampere implementadas en FDTD es la siguiente:

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\nabla \times \vec{E} - \vec{M}, \quad (59a)$$

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \nabla \times \vec{H} - \vec{J}, \quad (59b)$$

donde $\vec{J}$ y $\vec{M}$ representan la densidad de corriente eléctrica y magnética, respectivamente. Son campos que pueden actuar como fuentes independientes de campo eléctrico o magnético ($\vec{J}_{source}, \vec{M}_{source}$) e incluir pérdidas por conversión térmica debido a la conductividad:

$$\vec{J} = \vec{J}_{source} + \sigma \vec{E}, \quad (60a)$$

$$\vec{M} = \vec{M}_{source} + \sigma^* \vec{H} \quad (60b)$$

3.2.1 Algoritmo FDTD

El algoritmo FDTD fue originalmente propuesto por Yee [85] y su principal característica es un mallado ortogonal del espacio en el que destaca la posición de los campos eléctricos y magnéticos. El espacio a simular se divide en una malla cúbica ortogonal. En cada vóxel (del inglés, *volumetric pixel*) los campos se sitúan según la Figura 3.1A: cada componente del campo eléctrico entre cuatro componentes del campo magnético circundantes y viceversa.

Figura 3.1: Discretización espacial tridimensional de los campos eléctricos y magnéticos en un vóxel (A) y discretización espacial unidimensional y temporal (B) de la malla de Yee [82].

Esta disposición es tremendamente ventajosa desde el punto de vista de las ecuaciones de Maxwell porque incorpora de manera natural las ecuaciones rotacionales y su forma macroscópica integral. También incluye de manera natural la divergencia del campo eléctrico y magnético y la continuidad de las componentes tangenciales en la interfaz entre materiales.

El algoritmo calcula simultáneamente tanto el campo eléctrico como el magnético, ofreciendo así una solución robusta. La discretización temporal implementada calcula los campos eléctricos en un determinado paso de tiempo en función de los campos magnéticos calculados en el paso anterior y esos campos eléctricos se utilizan para calcular los campos magnéticos del siguiente paso de tiempo. Este proceso se realiza hasta que el tiempo de simulación finalice (Figura 3.1B).

Desde un punto de vista numérico, este tipo de mallado permite aproximar las derivadas espaciales y temporales mediante diferencias finitas centrales. El espacio y el tiempo se dividen en pasos discretos: $\Delta x, \Delta y, \Delta z, \Delta t$, donde $\Delta x = \Delta y = \Delta z$ y Δt representan la resolución espacial y temporal, respectivamente. Denotando el valor de una función arbitraria en un punto (i, j, k, n) como $u(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t) = u_{i,j,k}^n$, sus derivadas espaciales y temporales se aproximan como:

$$\frac{\partial u}{\partial x}(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t) \simeq \frac{u_{i+1/2,j,k}^n - u_{i-1/2,j,k}^n}{\Delta x}, \quad (61a)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t}(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t) \simeq \frac{u_{i,j,k}^{n+1/2} - u_{i,j,k}^{n-1/2}}{\Delta t}. \quad (61b)$$

Si se expanden los rotacionales en coordenadas cartesianas de las ecuaciones (59a) y (59b) se obtiene un sistema de 6 ecuaciones diferenciales acopladas, tal que [82]:

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} - (J_{source,x} + \sigma E_x) \right), \quad (62a)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} - (J_{source,y} + \sigma E_y) \right), \quad (62b)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} - (J_{source,z} + \sigma E_z) \right), \quad (62c)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} - (M_{source,x} + \sigma^* H_x) \right), \quad (62d)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} - (M_{source,y} + \sigma^* H_y) \right), \quad (62e)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} - (M_{source,z} + \sigma^* H_z) \right). \quad (62f)$$

Aplicando la aproximación por diferencias finitas centrales previamente definida a las ecuaciones (62a)-(62f), se obtiene una aproximación numérica de las ecuaciones diferenciales. Por ejemplo, para la ecuación (62a) según la distribución de campos de la Figura 3.1A para la componente $E_x = E_x(i, j+1/2, j+1/2, n)$, es decir, la componente del campo eléctrico paralela al eje x que se encuentra centrada en el vóxel [82] se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{E_x|_{i,j+1/2,k+1/2}^{n+1/2} - E_x|_{i,j+1/2,k+1/2}^{n-1/2}}{\Delta t} = \frac{1}{\epsilon_{i,j+1/2,k+1/2}} \left(\frac{H_z|_{i,j+1,k+1/2}^n - H_z|_{i,j+1,k+1/2}^n}{\Delta y} \right. \\ \left. - \frac{H_y|_{i,j+1/2,k+1}^n - H_y|_{i,j+1/2,k}^n}{\Delta z} - J_{source,x}|_{i,j+1/2,k+1/2}^n - \sigma_{i,j+1/2,k+1/2} E_x|_{i,j+1/2,k+1/2}^n \right), \end{aligned} \quad (63)$$

donde todos los campos a la derecha de la igualdad se evalúan en el paso de tiempo n . El campo eléctrico $E_x|_{i,j+1/2,k+1/2}^n$, que no tiene por qué ser un valor acumulado en la memoria durante el cálculo, se puede aproximar como [82]:

$$E_x|_{i,j+1/2,k+1/2}^n = \frac{E_x|_{i,j+1/2,k+1/2}^{n+1/2} - E_x|_{i,j+1/2,k+1/2}^{n-1/2}}{2}. \quad (64)$$

Sustituyendo (64) en (63), despejando $E_x|_{i,j+1/2,k+1/2}^{n+1/2}$ y considerando que $\Delta_x = \Delta_y = \Delta_z = \Delta$, se obtiene:

$$\begin{aligned} E_x|_{i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} = C_a|_{i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}} E_x|_{i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}}^{n-\frac{1}{2}} + C_b|_{i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}} \left(H_z|_{i,j+1,k+\frac{1}{2}}^n - H_z|_{i,j+1,k+\frac{1}{2}}^n \right. \\ \left. + H_y|_{i,j+\frac{1}{2},k}^n - H_y|_{i,j+\frac{1}{2},k+1}^n - \Delta \cdot J_{source,x}|_{i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}}^n \right). \end{aligned} \quad (65)$$

Análogamente se pueden deducir ecuaciones idénticas para el resto de componentes del campo eléctrico centradas en la celda unidad y del campo magnético en los bordes de la celda en la misma Figura [82] según:

$$\begin{aligned}
 E_y|_{i-\frac{1}{2},j+1,k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} &= C_a|_{i-\frac{1}{2},j+1,k+\frac{1}{2}} E_y|_{i-\frac{1}{2},j+1,k+\frac{1}{2}}^{n-\frac{1}{2}} + C_b|_{i-\frac{1}{2},j+1,k+\frac{1}{2}} \left(H_x|_{i-\frac{1}{2},j+1,k+1}^n \right. \\
 &\quad \left. - H_x|_{i-\frac{1}{2},j+1,k}^n + H_z|_{i-1,j+1,k+\frac{1}{2}}^n - H_z|_{i,j+1,k+\frac{1}{2}}^n - \Delta \cdot J_{source,y}|_{i-\frac{1}{2},j+1,k+\frac{1}{2}}^n \right),
 \end{aligned} \tag{66}$$

$$\begin{aligned}
 E_z|_{i-\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k+1}^{n+\frac{1}{2}} &= C_a|_{i-\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k+1} E_z|_{i-\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k+1}^{n-\frac{1}{2}} + C_b|_{i-\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k+1} \left(H_y|_{i,j+\frac{1}{2},k+1}^n \right. \\
 &\quad \left. - H_y|_{i-1,j+\frac{1}{2},k+1}^n + H_x|_{i-\frac{1}{2},j,k+1}^n - H_x|_{i-\frac{1}{2},j+1,k+1}^n - \Delta \cdot J_{source,z}|_{i-\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k+1}^n \right),
 \end{aligned} \tag{67}$$

$$\begin{aligned}
 H_x|_{i-\frac{1}{2},j+1,k+1}^{n+1} &= D_a|_{i-\frac{1}{2},j+1,k+1} H_x|_{i-\frac{1}{2},j+1,k+1}^n + D_b|_{i-\frac{1}{2},j+1,k+1} \left(E_y|_{i-\frac{1}{2},j+1,k+\frac{3}{2}}^{n+\frac{1}{2}} \right. \\
 &\quad \left. - E_y|_{i-\frac{1}{2},j+1,k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} + E_z|_{i-\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k+1}^{n+\frac{1}{2}} - E_z|_{i-\frac{1}{2},j+\frac{3}{2},k+1}^{n+\frac{1}{2}} - \Delta \cdot M_{source,x}|_{i-\frac{1}{2},j+1,k+1}^{n+\frac{1}{2}} \right),
 \end{aligned} \tag{68}$$

$$\begin{aligned}
 H_y|_{i,j+\frac{1}{2},k+1}^{n+1} &= D_a|_{i,j+\frac{1}{2},k+1} H_y|_{i,j+\frac{1}{2},k+1}^n + D_b|_{i,j+\frac{1}{2},k+1} \left(E_z|_{i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k+1}^{n+\frac{1}{2}} \right. \\
 &\quad \left. - E_z|_{i-\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k+1}^{n+\frac{1}{2}} + E_x|_{i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} - E_x|_{i,j+\frac{1}{2},k+\frac{3}{2}}^{n+\frac{1}{2}} - \Delta \cdot M_{source,y}|_{i,j+\frac{1}{2},k+1}^{n+\frac{1}{2}} \right),
 \end{aligned} \tag{69}$$

$$\begin{aligned}
 H_z|_{i,j+1,k+\frac{1}{2}}^{n+1} &= D_a|_{i,j+1,k+\frac{1}{2}} H_z|_{i,j+1,k+\frac{1}{2}}^n + D_b|_{i,j+1,k+\frac{1}{2}} \left(E_x|_{i,j+\frac{3}{2},k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} \right. \\
 &\quad \left. - E_x|_{i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} + E_y|_{i-\frac{1}{2},j+1,k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} - E_y|_{i+\frac{1}{2},j+1,k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} - \Delta \cdot M_{source,z}|_{i,j+1,k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} \right),
 \end{aligned} \tag{70}$$

donde los coeficientes C_a , C_b , D_a y D_b se definen como:

$$C_a = \left(\frac{1 - \frac{\sigma_{i,j,k}\Delta t}{2\epsilon_{i,j,k}}}{1 + \frac{\sigma_{i,j,k}\Delta t}{2\epsilon_{i,j,k}}} \right), \quad (71a)$$

$$C_b = \left(\frac{\frac{\Delta t}{\Delta \cdot \epsilon_{i,j,k}}}{1 + \frac{\sigma_{i,j,k}\Delta t}{2\epsilon_{i,j,k}}} \right), \quad (71b)$$

$$D_a = \left(\frac{1 - \frac{\sigma_{i,j,k}^*\Delta t}{2\mu_{i,j,k}}}{1 + \frac{\sigma_{i,j,k}^*\Delta t}{2\mu_{i,j,k}}} \right), \quad (71c)$$

$$D_b = \left(\frac{\frac{\Delta t}{\Delta \cdot \mu_{i,j,k}}}{1 + \frac{\sigma_{i,j,k}^*\Delta t}{2\mu_{i,j,k}}} \right). \quad (71d)$$

El conjunto de ecuaciones (65)-(70) permite calcular el valor de todos los campos en un paso de tiempo como función de su propio valor, del resto de campos adyacentes y del valor de las corrientes en el paso de tiempo previo. Este conjunto de ecuaciones constituye el núcleo central del algoritmo FDTD, donde los campos electromagnéticos van evolucionando con el tiempo en función de los campos previos. En inglés reciben el nombre de *update equations*.

El caso anterior corresponde a un análisis tridimensional completo donde se dispone de 6 campos vectoriales ($\vec{E}_x, \vec{E}_y, \vec{E}_z, \vec{H}_x, \vec{H}_y, \vec{H}_z$) y, por tanto, 6 ecuaciones. Para un caso bidimensional se tendrían 3 campos vectoriales en dos modos de polarización: transversal magnética ($\vec{E}_z, \vec{H}_x, \vec{H}_y$) y transversal eléctrica ($\vec{E}_x, \vec{E}_y, \vec{H}_z$). En una dimensión únicamente habría que tratar dos componentes perpendiculares entre sí (por ejemplo, $\vec{E}_x$ y $\vec{H}_y$).

A partir de este conjunto de ecuaciones se construye y amplía el algoritmo para incluir estructuras geométricas, distintos tipos de materiales como metales ideales (PEC, *Perfect Electric Conductor*), dieléctricos modelados con el modelo de Drude-Lorentz (véase la sección 2.1.3) o materiales activos, transformaciones de campo cercano a lejano, fenómenos no lineales, etc.

La inicialización de los campos electromagnéticos es necesaria para su evolución mediante las fuentes de campo. Sin una inicialización, sus val-

ores serían siempre cero. Existen diversas técnicas para realizarlo, la más inmediata es la denominada “fuentes duras” (*hard sources*) que consiste en inicializar directamente los valores de $\vec{E}$ o $\vec{H}$. Este tipo de implementación puede causar ciertos problemas numéricos como reflexiones falsas, por lo que se suele utilizar otro tipo de fuentes como las “fuentes suaves” (*soft sources*). En estas, los campos $\vec{E}$ o $\vec{H}$ no se inicializan directamente, sino a través de las corrientes $\vec{J}$ o $\vec{M}$. Generalmente se utilizan ondas planas monocromáticas u ondas planas que propagan un pulso gaussiano con una determinada longitud de onda central y anchura de banda para obtener una respuesta en frecuencia. Para ello, es necesario incluir un análisis de Fourier de las componentes temporales.

3.2.2 Criterio de estabilidad

La aproximación y resolución de las ecuaciones diferenciales mediante métodos numéricos siempre está sujeta a una condición de estabilidad para la convergencia del algoritmo. Esta condición es conocida como la condición de Courant-Fredrichs-Lewy [86] y relaciona la discretización temporal con la discretización espacial según:

$$\Delta t \leq \frac{\Delta}{c\sqrt{n}}, \quad (72)$$

donde n es el número de dimensiones espaciales ($n = 1, 2, 3$) y c la velocidad de la luz en el vacío.

Esta relación se debe a que la señal discretizada, en este caso una onda electromagnética a la velocidad de la luz, no puede desplazarse más de una celda espacial durante un paso de tiempo ($c\Delta t \leq \Delta$). Por tanto, si el paso de tiempo excede tal relación, la aproximación numérica diverge. La selección de la resolución espacial debe realizarse de acuerdo al tamaño característico de la estructura a simular y también a la longitud de onda de los campos simulados.

3.2.3 Condiciones de contorno

En FDTD se modela y discretiza una región finita del espacio que, obviamente, incluye la estructura a simular. Debido a este límite espacial es

necesario incluir condiciones de contorno en los límites de la celda computacional. Los casos a considerar son las condiciones de contorno periódicas y las Capas Perfectamente Acopladas (PMLs, del inglés *Perfectly Matched Layers*).

Condiciones de contorno periódicas

Las condiciones de contorno periódicas se aplican cuando la geometría o estructura a simular es periódica o, dicho de otro modo, tiene simetría traslacional en una o más dimensiones. Para poder aplicar esta condición también es necesario que las fuentes del campo electromagnético y, por tanto, los campos sean periódicos.

En FDTD las condiciones de contorno periódicas se implementan como una simetría traslacional según la ecuación de Bloch. Esta ecuación considera que los valores de los campos y de la función dieléctrica de la estructura simulada en una celda computacional de tamaño L en una determinada dirección (por ejemplo, x) debe cumplir la siguiente relación:

$$f(x + L) = e^{ik_x L} f(x), \quad (73)$$

donde k_x representa la componente del vector de onda $\vec{k}$ en la dirección x .

Capas perfectamente acopladas

Cuando la estructura a simular no es periódica o es una estructura aislada como puede ser una nanopartícula en un medio dieléctrico es necesario incorporar al modelo un elemento que permita simular un medio infinito en el que las ondas se propaguen después de su interacción con tal estructura. Para ello, se implementan los denominados PMLs, que no son más que un material artificial colocado en los bordes de la celda computacional (Figura 3.2) y cuya principal propiedad es la absorción total de la onda electromagnética con una reflectividad nula.

Los PMLs fueron propuestos por Berenger [87] y, de modo resumido, representan un material que va reduciendo paulatinamente su conductividad y, además, se desacoplan artificialmente las ecuaciones de Maxwell para provocar la absorción de la onda sin reflexiones.

Figura 3.2: Disposición de los PMLs en la celda computacional para absorber las ondas dispersadas con reflectividad nula.

3.2.4 Cálculo de las secciones eficaces y la reflectancia

La sección eficaz de nanopartículas aisladas se calcula a partir de la energía electromagnética dispersada y absorbida por la estructura. En el caso de películas delgadas como sustratos nanoestructurados, interfaces o guías de onda, la reflectancia se calcula a partir de la energía electromagnética reflejada. En ambos casos el procedimiento es similar y, en realidad, se basa en aplicar directamente la ecuación (9), con ciertas peculiaridades aplicadas al método FDTD.

En FDTD, al ser posible utilizar una fuente de campo electromagnético Gaussiana con un determinado ancho de banda, el cálculo consiste en acumular la transformada de Fourier de los campos eléctricos y magnéticos durante la simulación y, a continuación, realizar la integral del vector de Poynting en la superficie de tal transformada para obtener directamente la respuesta en frecuencia [84]:

$$W = \Re \iint \vec{E}_\omega^* \times \vec{H}_\omega dS \quad (74)$$

Espectros de reflectancia

La reflectancia (R), se calcula como el cociente entre la energía reflejada (W_R) por la estructura y la radiación incidente (W_I). En un medio no absorbente:

$$R = \frac{W_R}{W_I} \quad (75)$$

Típicamente, para una interfaz o sustrato nanoestructurado como es el caso de esta tesis, la energía electromagnética se calcula aplicando la ecuación (74) en superficies situadas antes y después de la estructura según se indica en la Figura 3.3A, pues sólo es de interés la dirección de propagación de la onda, considerando que la estructura es periódica en las otras dos dimensiones. La energía incidente se calcula en la superficie posterior a la estructura en una celda computacional vacía, es decir, sin estructura, tal que:

$$W_I = \Re \iint \vec{E}_{\omega,0}^* \times \vec{H}_{\omega,0} dS \quad (76)$$

En el caso de la energía reflejada, en un segundo cálculo con la estructura incorporada, se realiza la integral en la superficie previa, siendo necesario restar los campos incidentes:

$$W_R = \Re \iint \left(\vec{E}_{\omega} - \vec{E}_{\omega,0} \right)^* \times \left(\vec{H}_{\omega} - \vec{H}_{\omega,0} \right) dS \quad (77)$$

Secciones eficaces en partículas aisladas

El cálculo de las secciones eficaces de extinción, dispersión y absorción de una partícula aislada es, en realidad, el mismo proceso descrito anteriormente, teniendo en cuenta que la dispersión de dicha estructura equivale a la reflexión de una interfaz o superficie.

En este caso, al tratarse de una estructura finita en las 3 dimensiones espaciales, la partícula se rodea por completo de superficies en las que se realiza la integral de la ecuación (74), según se describe en la Figura 3.3B.

La sección eficaz de extinción (ecuaciones (28) y (29)), que representa la fracción de energía de la radiación incidente (W_I) atenuada por la estructura, se calcula como la suma de las secciones eficaces de absorción (C_{abs}) y dispersión (C_{sca}) en un medio no absorbente [39]:

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} = \frac{W_{abs} + W_{sca}}{W_I}. \quad (78)$$

Para el cálculo de la reflectancia eran necesarias dos simulaciones para calcular la energía incidente y la reflejada pero en este caso son necesarias

Figura 3.3: Superficies de integración para una interfaz o superficie (A) y para una partícula aislada (B) en FDTD.

tres. En primer lugar, un cálculo sin estructura para obtener la energía incidente:

$$W_I = \Re \iint \vec{E}_{\omega,0}^* \times \vec{H}_{\omega,0} dS \quad (79)$$

En segundo lugar, un cálculo con estructura restando los campos incidentes para obtener la energía dispersada:

$$W_{sca} = \Re \iint \left(\vec{E}_{\omega} - \vec{E}_{\omega,0} \right)^* \times \left(\vec{H}_{\omega} - \vec{H}_{\omega,0} \right) dS \quad (80)$$

Y, por último, un cálculo con estructura sin restar los campos incidentes para obtener la energía absorbida en la partícula:

$$W_{abs} = \Re \iint \vec{E}_{\omega}^* \times \vec{H}_{\omega} dS \quad (81)$$

Además, es posible calcular la sección diferencial de dispersión (ecuación (31)), que representa la distribución angular de la luz dispersada por la estructura, es decir, la luz dispersada en una dirección dada por ángulo sólido. En FDTD, se calcula como [82, 88]:

$$DSCS = r^2 \frac{I_{sca}(r, \theta, \phi)}{W_I}. \quad (82)$$

En la ecuación (82) $I_{sca}(r, \theta, \phi)$ representa la intensidad de la luz dispersada calculada a una distancia r y en la dirección de los ángulos de dispersión polar (ϕ) y azimutal (θ). Los campos eléctricos ($\vec{E} = \vec{E}(r, \theta, \phi)$) y magnéticos ($\vec{H} = \vec{H}(r, \theta, \phi)$) se calculan a una distancia arbitraria de la estructura ($r \gg \lambda$), que en realidad se encuentra fuera de la celda computacional, mediante una transformada de campo cercano a campo lejano[82]. Conocido el valor de los campos, la intensidad dispersada se calcula como el valor promedio del vector de Poynting.

4 IRRADIACIÓN DE NANOVARILLAS EN DISOLUCIÓN

En la Introducción y en el Capítulo 2 se ha descrito como la irradiación con pulsos ultracortos permite modificar la forma de nanovarillas de oro en disolución [28–38] y cómo la dinámica fotón-electrón-fonón del plasmón tiene lugar también en la misma escala temporal [28, 33, 34, 37, 38, 59–69].

En aquellos primeros experimentos se observó que la energía depositada en una nanovarilla cambia su forma dando lugar a una mezcla de estructuras entre las que se encuentran nanovarillas más pequeñas o de menor relación de aspecto, nanovarillas ϕ , nanoesferas, e incluso nanovarillas dobladas. Esto demuestra el gran potencial que presentan los pulsos láser ultracortos para modificar las nanopartículas en disolución, pero también muestra que es un proceso difícil de controlar debido a su rápida dinámica. En términos generales, el proceso de transformación de una nanovarilla puede clasificarse en función de su energía: para una energía baja la nanovarilla conserva su forma, para un rango de mayor energía se transforma en una nanovarilla ϕ y para energías aún mayores se obtiene directamente una nanoesfera [89, 90]. La Figura 4.1 recoge esquemáticamente este proceso. Tal absorción de energía por una nanopartícula conlleva una difusión de átomos superficiales y la posible generación de defectos, donde comienza la fusión de la nanopartícula [32].

En este Capítulo se utilizan pulsos láser ultracortos como herramienta para modificar nanovarillas en disolución, con dos objetivos principales: reducir su dispersión de relación de aspecto y maximizar la generación de nanovarillas ϕ . Para ello, se han identificado dos regímenes de funcionamiento óptimos para cada aplicación, que son un régimen a baja fluencia y otro a alta fluencia, respectivamente. A continuación se describen ambos regímenes junto con los principales objetivos y características particulares de cada uno.

Irradiación a baja fluencia

El objetivo de la irradiación a baja fluencia es la modificación o moldeado de las nanovarillas para reducir la dispersión de su relación de aspecto, conservando la forma de las nanovarillas y evitando la aparición de

Figura 4.1: Representación esquemática de la transformación observada para una nanovarilla en función de la energía absorbida. La forma se mantiene para bajas energías mientras que para altas energías la nanovarilla se transforma directamente en una esfera. El intervalo energético entre E_0 y E_1 corresponde a la ventana de energías entre las cuales se produce la formación de una nanovarilla ϕ .

defectos. La dispersión, tanto en forma como en tamaño, es una consecuencia inevitable e inherente a la síntesis de nanopartículas por métodos coloidales y afecta a las propiedades de la disolución, si se compara con el comportamiento ideal de una muestra de dispersión nula [91]. Entre los numerosos efectos que produce la dispersión se pueden destacar el empeoramiento de las propiedades ópticas [92], el aumento de las pérdidas por conductividad [93], la disminución de la actividad catalítica [94] o la pérdida de propiedades magnéticas [95]. En el caso de nanopartículas plasmónicas, la dispersión afecta principalmente a su respuesta óptica, aumentando el ancho de banda de la resonancia del plasmón [96] y disminuyendo simultáneamente su intensidad, lo que se traduce en una pérdida de la eficiencia de absorción de la disolución coloidal. Por tanto, esta pérdida de eficiencia compromete su utilidad en aquellas aplicaciones donde sea necesario que la longitud de onda de la luz de excitación y la resonancia del plasmón estén perfectamente acopladas [76, 97, 98].

En la Introducción se muestra como la relación de aspecto afecta a la respuesta óptica de las nanovarillas, concretamente a la posición de su modo longitudinal. Es por ello que uno de los principales objetivos en su síntesis es el desarrollo de métodos para reducir la dispersión de la relación de aspecto y así obtener bandas de absorción lo más estrechas posibles

[99–101]. A modo ilustrativo, la Figura 4.2 muestra la eficiencia de extinción (Figura 4.2A) de un agregado de nanovarillas de oro cuya relación de aspecto sigue una distribución normal con una media de 3.53 y varios valores de desviación estándar, junto con su función de densidad de probabilidad correspondiente (Figura 4.2B). Con este simple ejemplo resulta evidente que una distribución con mayor desviación estándar produce una respuesta óptica con mayor ancho de banda y menor intensidad. Al disminuir paulatinamente la anchura de la distribución el ancho de banda se reduce y su intensidad aumenta considerablemente. Estos cálculos se han realizado considerando una geometría esferoidal, que reproduce correctamente la respuesta óptica de una nanovarilla, mediante el método T-matrix [78–80].

Figura 4.2: Eficiencia de extinción (A) de una distribución normal (B) de un agregado de nanovarillas de oro con un radio equivalente de 13.3 nm y una relación de aspecto media de 3.53 en función de la desviación estándar. La disminución de la desviación se traduce en espectros con menor ancho de banda y mayor amplitud.

Desde el punto de vista de síntesis coloidal de nanovarillas metálicas, el método de crecimiento con semilla (*seeded-growth*) [102, 103] es el más efectivo para disminuir la dispersión. Este método consiste en la reducción de sales de oro sobre semillas prefabricadas (pequeñas nanopartículas de oro) en el que se utilizan moléculas surfactantes, como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), o iones de plata, que actúan como agentes estabilizadores y moldeadores del crecimiento [104, 105]. El uso de otros aditivos orgánicos permite reducir aún más la dispersión del método, reduciéndola de un 25-30% a un 10-15% [106, 107].

En este régimen de irradiación se demostrará cómo el uso de pulsos láser

ultracortos puede optimizarse para generar una disolución coloidal con una dispersión de la relación de aspecto extremadamente pequeña. El resultado experimental se acompaña de resultados teóricos basados en dinámica molecular (DM) y técnicas de Montecarlo (MC). La combinación de los resultados teóricos con los experimentales permite explicar el fenómeno físico-químico responsable del proceso de moldeo, y que puede resumirse como el control de un balance entre la energía depositada en una nanovarilla, a través de la energía del pulso incidente, y la posterior transferencia de dicha energía al medio, a través del entorno coloidal de la partícula.

Irradiación a alta fluencia

El estudio del régimen de irradiación a alta fluencia se centra en maximizar la producción de nanovarillas ϕ . El principal interés en este tipo de estructura reside en su condición como un intermedio estable en la transformación de nanovarilla a nanoesfera. La estructura de tipo ϕ fue observada por primera vez en las investigaciones sobre el cambio de forma de nanovarillas de oro irradiados con láser llevadas a cabo independientemente por Link *et al.* [28–30, 32] y por Chang *et al.* [31]. Sin embargo, el análisis de este tipo de partículas no ha sido muy profundo.

Por ello, en este capítulo se describirá la irradiación de nanovarillas de oro intentando maximizar la producción de nanovarillas ϕ y se caracterizarán geométrica y estadísticamente en función de las condiciones de irradiación. Su respuesta óptica será estudiada en el campo cercano y lejano mediante FDTD, comparando los resultados teóricos con las medidas experimentales de absorción. Finalmente, mediante DM, se calcularán las condiciones energéticas requeridas para la transformación directa de nanovarilla a nanovarilla ϕ , evitando la transformación a una esfera o esferoide (Figura 4.1).

4.1 Procedimientos

En este apartado se describen los métodos y condiciones experimentales, así como las técnicas computacionales aplicadas en este capítulo.

4.1.1 Síntesis coloidal

Para los experimentos se han utilizado nanovarillas de oro con una LSPR longitudinal centrada en 770, 800 y 880 nm preparados mediante el método de crecimiento sobre semilla. Esta síntesis se describe en [108] y ha sido realizada por el Dr. Guillermo González Rubio. En primer lugar, las semillas se preparan mediante la reducción de ácido cloroaúrico (HAuCl_4) con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y borohidrato de sodio (NaBH_4). Para ello se añade un volumen de 25 μL con una concentración de 0.05 M de HAuCl_4 a 4.7 mL de CTAB 0.1 M y a continuación se añaden 300 μL de NaBH_4 0.01 M manteniendo la disolución en agitación alta. El exceso de NaBH_4 se consume manteniendo la disolución a temperatura ambiente durante 30 minutos.

Para la síntesis de 50 mL de nanovarillas con la LSPR centrada a 800 nm se realiza el siguiente procedimiento. A una disolución de 50 mL de CTAB 0.05 M se añaden 45 mg de ácido bromosalicílico (BrSal) y se mantiene la mezcla bajo agitación suave durante 15 minutos para disolver completamente el ácido. A continuación, se añaden 480 μL de nitrato de plata (AgNO_3) 0.01 M, 200 μL de ácido ascórbico 0.1 M y 500 μL de HAuCl_4 . La disolución se mantiene a 25°C durante 2 horas, que es el tiempo necesario para la reducción total del Au(III) a Au(I). Esta reducción se puede monitorizar midiendo la absorción de la disolución, pues se forma un complejo Au(III)CTAB que presenta un modo de absorción a 390 nm cuya intensidad va disminuyendo con la reducción de Au(III) a Au(I). Tras estas 2 horas se añaden 50 μL de ácido ascórbico 0.1 M con agitación fuerte, seguido de 80 μL de la disolución de semillas. La disolución final se mantiene a temperatura ambiente durante dos horas, sin agitación. Las nanovarillas sintetizadas en estas condiciones muestran una resonancia entre 820 y 890 nm que se ajusta exactamente a 800 nm (longitud de onda del láser) por sobrecrecimiento mediante ácido ascórbico de la disolución original. La cantidad necesaria de ascórbico se obtiene sobrecreciendo pequeñas alícuotas. Para sintonizar la resonancia a 800 nm se deben añadir entre 0.3 y 0.6 μL de ácido ascórbico por mL de disolución. Finalmente, los 50 mL de disolución se centrifugan a 8000 rpm durante 30 minutos y el precipitado se redispersa en 50 mL de CTAB 2 mM. Esta centrifugación se repite dos veces y finalmente las partículas se redispersan en 5 mL de CTAB 1 mM.

Para la preparación de nanovarillas con la LSPR longitudinal centrada a 880 y 770 nm se realiza una síntesis similar a la descrita en el párrafo anterior con algunas modificaciones. Para las nanovarillas con la LSPR centrada a 880 nm se utiliza un volumen de semillas de 280 μL y no es necesario realizar el sobrecrecimiento posterior. Esta disolución se mantiene a temperatura ambiente durante dos horas y los 50 mL se centrifugan durante 30 minutos a 9000 rpm dos veces, redispersando el precipitado en 50 mL de CTAB 2 mM. Tras el último centrifugado las partículas se redispersan finalmente en 5 mL de CTAB 1 mM. Las nanovarillas con la LSPR centrada a 770 nm se obtienen del sobrenadante, que contiene pequeñas nanovarillas y Au(I) sin reaccionar. A este sobrenadante se añade ácido ascórbico para el sobrecrecimiento de las especies hasta ajustar la posición del plasmón. La cantidad de ascórbico necesaria, obtenida sobrecreciendo pequeñas alícuotas, es de entre 0.6 y 1.3 μL por mL de disolución. Esta disolución se mantiene durante 4 horas a temperatura ambiente sin agitar y, finalmente, se centrifuga y redispersa como se ha explicado anteriormente.

Para los experimentos de irradiación, las nanovarillas se redispersan en CTAB a concentraciones de entre 0.5 y 50 mM (1 mM corresponde a la concentración micelar crítica, cmc, del CTAB).

4.1.2 Experimentos de irradiación y medida de la densidad óptica

La irradiación de las nanovarillas en disolución con pulsos láser ultracortos y la medida *in-situ* de la absorción o densidad óptica de la disolución se ha realizado según el montaje experimental representado en la Figura 4.3.

Figura 4.3: Representación esquemática del montaje experimental para la irradiación láser y medida de la densidad óptica simultánea de partículas en disolución.

Las muestras se irradian en cubetas de cuarzo con todas sus caras pul-

idas, un paso óptico de 1 cm y un volumen total de 4 mL. Al tener todas las caras pulidas, se pueden realizar simultáneamente la irradiación de la muestra y la medida de la evolución de la densidad óptica durante la irradiación. Se utilizan pulsos láser de 800 nm y 50 fs generados en un sistema láser amplificado de Ti:Zafiro (Spectra Physics) a 1 kHz de frecuencia de repetición. Los pulsos láser a 750 nm se generan mediante un amplificador óptico paramétrico automatizado (TOPAS Prime, Light Conversion). Para la medida de la densidad óptica, las muestras se iluminan con la luz blanca generada en una fuente de luz halógena (DH-2000, Ocean Optics). La luz generada se guía con una fibra óptica de sílice y 200 μm de diámetro hacia una lente de sílice para generar un haz paralelo, que atraviesa la muestra y se recoge con una lente similar, que a su vez enfoca la luz en otra fibra óptica de sílice de 1 mm de diámetro. Esta fibra traslada la luz a un espectrómetro compacto (USB2000+, Ocean Optics) configurado con un detector multicanal para medir el espectro de luz completo en el rango 400-1000 nm con una resolución espectral menor de 1 nm. El tiempo de integración utilizado es de 1 segundo y el tiempo de irradiación depende de cada experimento.

La fluencia láser aplicada se incrementa de 3.2 a 33.1 J/m² usando una rueda atenuadora de densidad óptica neutra variable. Cada muestra irradiada, previamente centrifugada y evaporada sobre rejillas de cobre con recubrimiento de carbono, se caracteriza mediante TEM (JEOL JEM-2100), operando a 200 kV. Para el análisis de las imágenes de microscopía se utiliza el programa de análisis de imágenes ImageJ [109].

4.1.3 Análisis geométrico de las nanovarillas ϕ

El análisis geométrico de las nanovarillas ϕ es algo más complejo que el de las nanovarillas simples. Se realiza en función de sus principales parámetros, como son: longitud (L), diámetro interno (D_{in}) y diámetro externo (D_{out}). Idealmente, una nanovarilla ϕ se construye como un cilindro de extremos hemisféricos y una esfera concéntrica, que da forma al abultamiento central, siendo $D_{out} \geq D_{in}$ (la igualdad es necesaria para considerar una AuNR no modificada). En la Figura 4.4 se representa esquemáticamente la geometría descrita junto con su identificación en una imagen de TEM.

Figura 4.4: Representación geométrica de una nanovarilla ϕ con sus principales parámetros (A) y ejemplo de microscopía en una imagen de TEM (B).

La caracterización estadística de las nanovarillas se realiza en función de un parámetro denominado fracción volumétrica (V_f), que se define como el cociente entre el volumen que corresponde a la región hinchada y el volumen total de la nanovarilla ϕ . Como volumen de la región hinchada se considera el volumen externo (V_{out}), es decir, el volumen que rodea a una nanovarilla de longitud L y diámetro D_{in} . Geométricamente, se calcula como el denominado *problema del servilletero*. La expresión final para la fracción volumétrica se expresa como:

$$V_f = \frac{V_{out}}{V_{total}} = \frac{\frac{\pi}{6} \cdot h^3}{\frac{\pi}{4} D_{in}^2 \cdot (L - D_{in}) + \frac{\pi}{6} \cdot D_{in}^3 + \frac{\pi}{6} \cdot h^3}. \quad (83)$$

4.1.4 Ajuste de las medidas de la densidad óptica

La evolución de la distribución de relación de aspecto de las partículas irradiadas se obtiene ajustando las medidas *in-situ* de la densidad óptica. Se aplica en la irradiación a baja fluencia.

La respuesta óptica de una nanovarilla se calcula generalmente como una geometría idealizada que consiste en un cilindro con extremos hemisféricos. Esta es una geometría que reproduce correctamente la forma de las nanovarillas fabricadas por síntesis coloidal para este capítulo. El cálculo de este tipo de estructuras y de otras geometrías arbitrarias debe hacerse por técnicas computacionalmente exigentes como la aproximación por dipolos discretos (DDA) [81] o FDTD [82]. Sin embargo, el alto coste computacional de estos métodos hace que estos no resulten prácticos

para realizar ajustes de agregados de partículas debido al gran número de cálculos necesarios. Para evitar este problema, la solución adoptada consiste en simular el comportamiento de las nanovarillas como esferoides prolatos, geometría que reproduce correctamente el comportamiento físico de una nanovarilla y, por tanto, su respuesta óptica. Se ha utilizado el método T-matrix [78–80], cuyo coste computacional es mucho menor, reduciendo considerablemente el tiempo de cálculo, con respecto a los métodos FDTD o DDA. A pesar de las similitudes en la respuesta óptica entre esta geometría idealizada y la geometría real de una nanovarilla, la posición del LSPR para la geometría esferoidal se encuentra desplazada hacia longitudes de onda más cortas para una relación de aspecto dada [26, 27], debido a factores como la geometría de las puntas o su rugosidad. La dependencia lineal entre la posición del LSPR, la relación de aspecto y el índice de refracción del medio permite solucionar este problema aplicando un índice de refracción ficticio, ligeramente mayor que el índice real del medio, en este caso mayor que el índice de refracción del CTAB, reportado en 1.435 [110]. Mediante una comparación entre el análisis por TEM de las partículas, las medidas de densidad óptica y los espectros calculados por T-matrix se determinó que un índice de refracción ficticio de 1.48 calibra correctamente los espectros calculados para que los ajustes a las medidas experimentales den como resultado una distribución de relación de aspecto que reproduzca los resultados experimentales [89]. El volumen de la partícula también afecta a su respuesta óptica pero como el ensanchamiento y posición del plasmón se debe principalmente a la dispersión de la relación de aspecto, se considera un tamaño constante y se utiliza el valor medio obtenido del análisis de las imágenes de TEM. El procedimiento para realizar el ajuste de los espectros es el siguiente [111, 112]:

$$\langle OD \rangle = \log(e)CL\langle C_{ext} \rangle, \quad (84)$$

$$\langle C_{ext} \rangle = \int_{\rho_{min}}^{\rho_{max}} n(\rho)C_{ext}(R_v, \rho)d\rho = \sum_{i=1}^M u_i n(\rho_i)C_{ext}(R_v, \rho_i), \quad (85)$$

donde C representa la concentración de nanovarillas por unidad de volumen, L el paso óptico, $\langle C_{ext} \rangle$ la sección eficaz de extinción del conjunto

de nanopartículas, R_v el radio equivalente (radio de una esfera del mismo volumen) y ρ la relación de aspecto. En la ecuación (85), ρ_i y u_i representan la discretización y los pesos de la fórmula de cuadratura aplicada en el intervalo $[\rho_{min}, \rho_{max}]$ y M es el número de puntos para resolver la integral. Se considera una distribución normal de relación de aspecto donde los parámetros a ajustar son su valor medio, ρ_n , y la desviación estándar, σ_n . Para la optimización se minimiza la función χ^2 aplicando el método L-BFGS-B [113]:

$$\chi^2 = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{(\langle OD \rangle^i(\lambda_i, \rho_n, C_n) - OD_{exp}^i)^2}{OD_{exp}^i}, \quad (86)$$

donde M es el número de puntos utilizados para el ajuste y OD_{exp}^i el valor de la densidad óptica en esos puntos.

4.1.5 Simulaciones DM

El proceso de deformación que tiene lugar en las nanovarillas de oro irradiadas con pulsos láser ultracortos se ha estudiado y analizado por medio de simulaciones de DM clásica utilizando el código LAMMPS [114]. Las simulaciones de DM han sido realizadas por el Dr. Alejandro Prada.

En el cálculo de DM se elige como potencial interatómico un EAM (*embedded atom model*) [115], que reproduce el comportamiento del oro a altas temperaturas y su recristalización. Se implementan nanovarillas de oro (estructura cristalina fcc con un parámetro de red de 0.4078 nm) con relaciones de aspecto entre 3.0 y 4.0, que contienen del orden de $6.0 \cdot 10^5$ átomos. El proceso de relajación de los átomos se lleva a cabo elevando su temperatura de 0 a 800 K en 10 ps, manteniéndola a 800 K durante otros 10 ps, reduciéndola a 300 K en 10 ps y, finalmente, manteniéndola a 300 K durante 10 ps para termalizar el material. En este caso el efecto sobre la nanovarilla se estudia hasta 0.5 eV/átomo.

Las simulaciones de DM no consideran la transferencia de energía del pulso láser al sistema electrónico de la partícula, ni la transferencia de esta energía a los átomos de su red cristalina. Las condiciones iniciales de una nanovarilla se establecen mediante la imposición de una energía cinética promedio en los átomos, porque dicha transferencia tiene lugar en tiempos muy cortos (10 ps) [33–35, 116]. La evolución de la nanovarilla se

estudia para energías desde 0 a 0.5 eV/átomo. Para simular el enfriamiento rápido de la partícula se impone un tiempo característico de caída de la temperatura, τ , es decir, el tiempo en el cual la energía de la partícula se disipa al medio. Este parámetro se implementa como un término de fricción de Langevin [117]. El valor numérico de τ depende de las condiciones coloidales en las que se encuentren las partículas, es decir, de cómo se encuentra separada del agua. Por tanto, se han considerado dos valores de τ que corresponden a una nanovarilla inmersa en agua ($\tau=60$ ps) [118] o rodeada de CTAB ($\tau=350$ ps) [69]. Es decir, una partícula rodeada por CTAB mantendrá su temperatura alta durante más tiempo que si estuviese libre de surfactante, en cuyo caso el enfriamiento será más rápido.

4.1.6 Simulaciones MC

La DM permite estudiar el proceso de deformación o moldeado de una partícula a la que se le suministra una energía dada, pero presenta el inconveniente de que no puede considerar la transferencia de energía del pulso láser a los electrones de la banda de conducción, ni la posterior transferencia de esta energía a la partícula, por lo que su relación con las condiciones experimentales no es directa. Para resolver este problema se ha desarrollado un código de MC que calcula la energía absorbida por cada partícula al nivel electrónico y aplica una deformación a cada nanovarilla en función de esa energía siguiendo una ecuación de deformación explícita. Esto permite reproducir los resultados experimentales, obtener la ecuación de deformación de las partículas que mejor ajuste los resultados experimentales y complementar los resultados de DM para comprender la transferencia de energía de los electrones a la red atómica. Esta técnica se ha aplicado al régimen de baja fluencia, porque la conservación de la forma es un requisito clave para esta aproximación.

El código de MC desarrollado genera una población inicial de nanovarillas con una relación de aspecto calculada a partir de la función de densidad de probabilidad de las nanovarillas sin irradiar. Esta distribución es modificada por cada pulso láser a través de una ecuación de deformación dependiente de la energía absorbida (E_{abs}) por cada partícula, tal que: $\Delta\rho(E_{abs}) = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0 - 1}$. Se aplica un algoritmo T-matrix [78–80] para calcular la energía absorbida y dispersada por cada partícula y así tener en cuenta la

orientación de cada nanovarilla respecto a la dirección de polarización de la luz incidente, que, como se verá más adelante, resulta fundamental porque las nanovarillas en disolución están orientadas arbitrariamente. La Figura 4.5 recoge un diagrama de flujo de la implementación básica del código.

Se considera una muestra inicial (N) de $\sim 10^6$ nanovarillas. De esta muestra total, sólo la fracción iluminada por el *spot* del láser es afectada. La fracción de nanovarillas irradiadas por pulso (N_{irr}) se calcula en función del área total de muestra y el área afectada por el láser según la ecuación:

$$N_{irr} = \frac{\pi R^2}{WH} N, \quad (87)$$

donde $R \approx 0.5$ representa el radio del pulso láser, y $W = 1$ cm y $H = 2.5$ cm representan el ancho y altura de la muestra. El área irradiada correspondiente a esta muestra se calcula según la ecuación:

$$A_{irr} = \frac{N_{irr}}{CL}, \quad (88)$$

donde C representa la concentración de partículas por unidad de volumen y tiene un valor de $\sim 10^{11}$ AuNRs/cm³ y L representa el paso óptico de la cubeta, 1 cm.

Para tener en cuenta la atenuación del láser a lo largo del paso óptico se ha incluido una discretización lineal (Figura 4.6). Para ello, la muestra de nanovarillas considerada se discretiza en un número total de Z celdas computacionales de modo que cada celda contiene $N_z = N_{irr}/Z$ nanovarillas.

El método itera sobre M pulsos láser, sobre las Z celdas por cada pulso y sobre las N_z nanovarillas dentro de cada celda. La energía absorbida y dispersada ($E_{abs}^{i,j,m}$ y $E_{sca}^{i,j,m}$) por cada nanovarilla, i , en una celda, j , para un pulso láser, m , se calcula de nuevo aplicando el algoritmo T-matrix [78–80] para esferoides. El método T-matrix necesita como datos de entrada la relación de aspecto de las partículas, su radio equivalente y los ángulos de Euler (α y β). Estos ángulos son de especial importancia porque definen la orientación de la partícula en el sistema de referencia y, por tanto, su orientación respecto a la dirección de polarización de la luz incidente. La orientación de la partícula determina la energía que esta absorbe y dispersa debido a la dependencia que existe entre las secciones eficaces y los ángulos α y β (véase la Figura 4.7).

Figura 4.5: Diagrama de flujo del código de MC desarrollado.

Figura 4.6: Discretización utilizada en el código de MC para un pulso láser.

Figura 4.7: Sección eficaz de absorción (A y B) y de dispersión (C y D) a 800 nm de una nanovarilla de oro. En (A) y (C) se representa la sección eficaz de una nanovarilla con una relación de aspecto de 3.53 y radio equivalente de 13.3 nm en función de los ángulos de Euler (α y β). En (B) y (D) se representa la sección eficaz de una nanovarilla de oro en función de la relación de aspecto y del ángulo efectivo, definido como $\delta = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$.

En esta dependencia de la sección eficaz con los ángulos de Euler existe una simetría evidente (Figuras 4.7A y 4.7C). Sus valores en función de α y β se repiten a partir de la mitad del ángulo y, además, se observa una simetría circular alrededor del origen definido como $\alpha=\beta=0^\circ$, donde el eje mayor de la partícula es paralelo a la dirección de polarización del láser y, por tanto, es el punto de mayor absorción de energía. Esto permite simplificar el método expresando la sección eficaz en función de un sólo ángulo, denominado ángulo efectivo, que se define como:

$$\delta = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}. \quad (89)$$

Esta simplificación aumenta considerablemente la velocidad de ejecución

del código, porque en vez de realizar el cálculo de la sección eficaz en cada iteración para un número tan elevado de partículas, los mapas de sección eficaz se generan previamente y se utilizan como datos de entrada del código (Figuras 4.7B y 4.7D). Para cada nanovarilla de cada celda y en cada pulso se genera un par de ángulos aleatorios con una distribución de probabilidad uniforme entre 0° y 90° . Luego se utiliza la ecuación (89) para calcular su ángulo efectivo y sus secciones eficaces correspondientes se calculan a partir de los mapas anteriores. La energía absorbida y dispersada por cada nanovarilla se calcula, por tanto, como:

$$E_{abs}^{i,j,m} = C_{abs}^{j,m} F_{j,m}. \quad (90)$$

$$E_{sca}^{i,j,m} = C_{sca}^{j,m} F_{j,m}. \quad (91)$$

En las ecuaciones (90) y (91), $F_{j,m}$ representa la fluencia de entrada a la celda j para el pulso láser m . A continuación, la nueva relación de aspecto de cada partícula para el siguiente pulso láser se calcula con la función de deformación $\Delta\rho(E_{abs}) = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0 - 1}$, tal que:

$$\rho_{i,j,m+1} = \rho_{i,j,m} - \Delta\rho(E_{abs}^{i,j,m}) (\rho_{i,j,m} - 1) \quad (92)$$

Una vez modificadas las nanovarillas dentro de una celda se atenúa el pulso láser debido a su absorción y dispersión con partículas contenidas en la celda:

$$E_{ext}^{j,m} = \sum_{i=0}^{N_z-1} (E_{abs}^{i,j,m} + E_{sca}^{i,j,m}) \quad (93)$$

Finalmente, la fluencia de salida de la celda j ($F_{j+1,m}$) se calcula como:

$$F_{j+1,m} = F_{j,m} - \frac{E_{ext}^{j,m}}{A_{irr}} \quad (94)$$

Para la primera celda ($j = 0$) la fluencia de entrada corresponde a la fluencia experimental y para el resto de las celdas a la fluencia de salida de la celda anterior. Una vez se ha realizado el cálculo para todas las celdas, la posición de cada nanovarilla se modifica aleatoriamente y se generan nuevos ángulos para simular la agitación experimental antes del siguiente pulso láser. Este proceso se repite para el número de pulsos considerado.

4.1.7 Simulaciones FDTD

La respuesta óptica de una nanovarilla ϕ individual se estudia mediante el método FDTD, implementado en el código MEEP [84]. En este apartado se describirá el modelo implementado para el caso particular de una nanovarilla ϕ .

Para la simulación, la estructura se construye idealmente como un cilindro de extremos hemisféricos con una longitud inicial (L) de 57.5 nm y un diámetro interno (D_{in}) de 16.5 nm. La región hinchada se incorpora como una esfera de diámetro externo variable (D_{out}), concéntrica a dicho cilindro. El volumen de esta esfera se modifica progresivamente manteniendo constante el volumen total y así analizar cómo la fracción hinchada afecta a la respuesta óptica. El valor del diámetro exterior se incrementa desde 16.5 nm hasta 26.5 nm, lo que corresponde a una disminución de la longitud de la nanovarilla desde los 57.5 nm hasta ~ 36 nm (el diámetro interior se considera constante). Esta modificación en radio y diámetro equivale a un aumento en la fracción volumétrica de 0 a 0.5 aproximadamente, caso en el que la mitad del volumen total de la partícula se encuentra en la zona hinchada.

La Figura 4.8 representa esquemáticamente la celda computacional utilizada en el modelo FDTD para el cálculo de los campos cercanos y secciones eficaces o eficiencias (Figura 4.8A) y de los campos lejanos o sección eficaz diferencial de dispersión (DSCS, Figura 4.8B). Este segundo caso incluye el modelo de la Figura 4.8A pues los campos lejanos ($\vec{E}(r, \theta, \phi)$ y $\vec{H}(r, \theta, \phi)$) se calculan fuera de la celda computacional, a una distancia $r \gg \lambda$.

El tamaño total de la celda se implementa en función del tamaño de la partícula simulada, con dimensiones $4L \times 4D_{out} \times 4D_{out}$ nm³ y una resolución espacial de 0.5 nm, rodeada de PMLs (representados por el área gris en la Figura 4.8A) con un espesor de $2D_{out}$ para absorber las ondas dispersadas. La estructura se sitúa en el centro de la celda. La fuente gaussiana de campo electromagnético (con un ancho de banda de 400 a 1000 nm) se sitúa en la parte superior de la celda, entre el PML superior y el medio que rodea a la estructura, permitiendo que la onda se propague a lo largo del eje Z . El cálculo se realiza para las dos polarizaciones: longitudinal (E_x) y transversal (E_y). Los campos evolucionan y la simulación

Figura 4.8: Celda computacional implementada en FDTD para el cálculo del campo cercano y las secciones eficaces (A) y para el campo del campo lejano o DSCS (B).

se detiene cuando el valor de $|\vec{E}|/|\vec{E}_0|$ decae por debajo de 10^{-8} en la parte inferior de la celda (punto negro en la Figura 4.8A). La línea verde discontinua en la Figura 4.8A representa el área donde se integra el vector de Poynting para calcular la energía absorbida y dispersada por la estructura. La línea magenta discontinua, de un modo similar a la verde, representa el área en la que se integra el vector de Poynting para calcular la energía de la onda incidente. La línea verde en la Figura 4.8B representa los campos cercanos que sirven de referencia para la transformación de campo cercano a campo lejano.

El campo lejano se evalúa mediante la eficiencia de extinción y la sección diferencial de dispersión. Los detalles para su cálculo se encuentran recogidos en el Capítulo 3

El campo cercano se evalúa con el aumento de campo ($|\vec{E}|/|\vec{E}_0|$). Cada componente del campo eléctrico (E_x , E_y y E_z) se guarda para cada paso de tiempo y cada punto del espacio de la celda computacional. Una vez acumulados los campos, que son de la forma $\vec{E} = \vec{E}(x, y, z, t)$, durante una simulación completa se realiza su transformada de Fourier para obtener su espectro en el dominio de la frecuencia, $\vec{E} = \vec{E}(x, y, z, \omega)$ en todo el espacio simulado. Este cálculo se debe realizar dos veces: con la estructura para obtener el campo eléctrico dispersado ($|\vec{E}|$) y sin la estructura para obtener los campos incidentes ($|\vec{E}_0|$) y normalizar el resultado anterior.

4.2 Resultados y discusión

4.2.1 Irradiación a baja fluencia: moldeado de nanovarillas

El resultado de la irradiación de una disolución de nanovarillas de oro redispersadas a la cmc del CTAB (1 mM) con la LSPR longitudinal centrada a 800 nm, sintetizadas según el método descrito en el apartado 4.1.1, con una fluencia láser de 3.2 J/m^2 a 800 nm durante una hora se recoge en la Figura 4.9. Como puede observarse, la densidad óptica (Figura 4.9A) sufre una importante evolución: la posición de la banda longitudinal se traslada $\sim 70 \text{ nm}$ hacia el azul, su anchura (FWHM) se reduce de 123 a 38 nm y, simultáneamente, su amplitud aumenta hasta una densidad óptica de ~ 1.5 . Esta espectacular modificación de la densidad óptica se explica debido al moldeado de las partículas bajo la acción del láser. La Figura 4.9B muestra las distribuciones de la relación de aspecto de las partículas antes y después de la irradiación, obtenidas a partir de los ajustes de los espectros ópticos. Como puede verse, las partículas son modificadas reduciendo el valor medio de la relación de aspecto de ~ 3.6 a ~ 3.0 y la desviación estándar de 0.5 a 0.05, efecto que se traduce en la reducción de la dispersión de la muestra hasta un 3%. Ha de destacarse que este valor es significativamente más bajo que el reportado para nanovarillas fabricadas coloidalmente mediante el método de crecimiento con semilla [106, 107]. Estos resultados son similares a los obtenidos de las imágenes de TEM antes y después de irradiar (Figuras 4.9C y 4.9D, respectivamente). Además, como se observa en las imágenes de TEM, es importante enfatizar que la irradiación no genera ningún cambio en la morfología de las partículas ni se generan defectos aparentes.

Se ha analizado el efecto de las condiciones experimentales sobre las nanovarillas irradiadas. Por un lado, se ha aumentado la fluencia láser a 5.1 J/m^2 manteniendo la concentración de CTAB en la cmc (1 mM) y, por otro, se han modificado las condiciones coloidales variando la concentración de CTAB de 0.5 a 50 mM, manteniendo la fluencia en 3.2 J/m^2 . Los resultados de estos experimentos se recogen en la Figura 4.10. Tanto el aumento de la fluencia (Figuras 4.10A y 4.10C) como la variación de la concentración de CTAB, ya sea por debajo o por encima de la cmc (Figuras 4.10B y 4.10D), hacen que el moldeado de las partículas no tenga resultados satisfactorios, como indican los espectros ópticos y las imágenes de TEM.

Figura 4.9: Moldeado de nanovarillas de oro con la LSPR longitudinal centrada a 800 nm dispersadas en 1 mM CTAB (cmc) por irradiación con pulsos láser de 50 fs y 800 nm a 3.2 J/m² durante 60 minutos. (A) Evolución de la densidad óptica (los puntos representan la medida experimental y la línea continua el ajuste). (B) Evolución de la distribución de la relación de aspecto de las nanovarillas obtenida de los ajustes a la densidad óptica. (C y D) Imágenes de TEM de las partículas no irradiadas e irradiadas, respectivamente.

Para una fluencia láser de 5.1 J/m² y con sólo 10 minutos de irradiación, la energía absorbida por las nanovarillas que se encuentran en resonancia con el láser es demasiado alta. En los espectros de densidad óptica (Figura 4.10A) se genera un “agujero” en la zona de incidencia espectral del láser y la imagen de TEM muestra como aparecen otras morfologías como esferas, nanovarillas ϕ o nanovarillas en ángulo (Figura 4.10C). Esta modificación drástica ocurre de inmediato, indicando que la transformación de esas partículas es producida por un único pulso. La variación de la concentración de CTAB también tiene un efecto importante sobre el moldeado. Visto este efecto, a partir de 5.1 J/m² se puede considerar que comienza el régimen de irradiación a alta fluencia.

En cuanto a la concentración de CTAB, para variaciones alrededor de la cmc (± 0.5 mM) el proceso pierde eficiencia pues el desplazamiento de

Figura 4.10: Moldeado de nanovarillas de oro con la LSPR longitudinal centrada a 800 nm por irradiación con pulsos láser de 50 fs y 800 nm. Comparación de la modificación a fluencias láser superiores (A) y a diversas concentraciones de CTAB (B). Imágenes de TEM de nanovarillas irradiadas a 5.1 J/m² y 1 mM CTAB (C) y a 3.2 J/m² y 5 mM CTAB (D).

la banda es ligeramente menor y su intensidad no es tan alta como para la cmc. Aún así, la banda longitudinal es considerablemente más estrecha que la del coloide no irradiado. Cuando la concentración de CTAB aumenta (> 5 mM) aparecen varias bandas, lo que indica que el moldeado de las partículas no es uniforme (Figura 4.10B). También se generan diversas morfologías como muestra la imagen de TEM correspondiente (Figura 4.10D). Una alta concentración de CTAB indica una alta cobertura superficial, por lo que una partícula en tales condiciones dispone de poca superficie en contacto con el agua [89]. Este motivo explica por qué en trabajos previos de irradiación de nanovarillas no se obtuvo resultados similares, pues probablemente las nanovarillas eran irradiadas en las condiciones coloidales de síntesis [30, 101, 119].

Una vez encontradas las condiciones experimentales para un moldeado óptimo de las nanovarillas en disolución, es importante intentar comprender el fenómeno físico-químico que rige esa transformación y buscar una

relación entra la energía depositada y la deformación de una partícula. Para ello se aplica el método de MC desarrollado junto con simulaciones de DM clásica.

Para una fluencia láser constante, la energía absorbida por una nanovarilla depende principalmente de la sección eficaz de absorción a la longitud de onda del láser que, a su vez, depende de su relación de aspecto y de su orientación respecto a la dirección de polarización del láser (véase la Figura 4.7). Encontrar una ecuación explícita para la variación de la relación de aspecto resulta demasiado complejo debido a la dispersión presente en las muestras irradiadas y a la aleatoriedad de la orientación de las nanovarillas en disolución con respecto a la dirección de polarización del láser. Estas condiciones experimentales se traducen en que cada una de las partículas que interactúa con el láser tiene un valor diferente de sección eficaz y, por tanto, la energía depositada en cada una de ellas es diferente. La aplicación del código de MC desarrollado en este trabajo resuelve este problema pues permite calcular la energía depositada en cada nanovarilla en disolución. Por tanto, la única función desconocida para simular la evolución de la distribución de relación de aspecto es su propia variación en función de la energía absorbida. Esta variación depende de la relación de aspecto inicial, ρ_0 , debido a que partículas con menor anisotropía, es decir, más cercanas a la esfera, son termodinámicamente más estables [60]. Debido a ello, se normaliza la variación de la relación de aspecto con respecto a su valor inicial, suponiendo que esta cantidad sólo depende de la energía depositada: $\Delta\rho(E_{abs}) = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0 - 1}$.

En primer lugar se realizan ajustes de la densidad óptica para las fluencias de 3.2 y 5.1 J/m² y diferentes tiempos de irradiación (Figuras 4.11B y 4.11C), es decir, para diferente número de pulsos y de ahí se extrae la evolución de la distribución de la relación de aspecto de las partículas (Figuras 4.11D y 4.11E). Aplicando el código de MC descrito en el apartado anterior, es posible derivar una curva de variación que reproduzca los resultados experimentales. Los histogramas normalizados de las Figuras 4.11F y 4.11G representan la evolución de la relación de aspecto de la población de nanovarillas ($\sim 10^6$ partículas) consideradas en el cálculo de MC. Se observa como los resultados teóricos obtenidos al aplicar la curva de deformación normalizada representada en Figura 4.11A reproducen correctamente los resultados experimentales, sobre todo para el caso óptimo (3.2

Figura 4.11: Función de deformación normalizada (A) que mejor ajusta las distribuciones de relación de aspecto entre los cálculos de MC y los resultados experimentales. (B y C) Evolución de la densidad óptica durante la irradiación a 1 mM CTAB (los círculos representan la medida experimental y la línea continua los ajustes) para 3.2 y 5.1 J/m² respectivamente. Comparación de las distribuciones de relación de aspecto obtenidas con los ajustes de la densidad óptica para 3.2 y 5.2 J/m² (D y E) y los histogramas normalizados de los resultados de las simulaciones de MC (F y G) aplicando la función de deformación normalizada recogida en (A).

J/m²). Para una fluencia más alta (5.1 J/m²), también se reproducen los principales efectos de la irradiación, dando lugar a dos poblaciones diferenciadas, debido a la rápida modificación de las partículas cuya relación de aspecto se encuentra en resonancia con el láser. Las diferencias que se observan para este caso derivan sobre todo de las variaciones en la forma de las partículas (Figure 4.10C), efecto que no está incluido en el código. Otras diferencias se deben a que tampoco se ha considerado la anchura espectral del láser. Aún así, la coincidencia con los resultados experimentales es lo suficientemente buena como para poder comprender el proceso.

Atendiendo al efecto de la fluencia sobre la evolución de la relación de aspecto y la forma de la curva, resulta evidente la existencia de dos

regiones bien diferenciadas. Por un lado, la transformación completa a 3.2 J/m^2 tiene lugar tras una hora de irradiación ($3.6 \cdot 10^6$ pulsos) mientras que a 5.1 J/m^2 en apenas 10 minutos ($6 \cdot 10^5$ pulsos) se ha modificado gran parte de la muestra. Esto significa que por debajo de cierta energía absorbida la modificación producida por un pulso es prácticamente nula pero el efecto acumulativo de un gran número de pulsos moldea la partícula. Estas condiciones, es decir, una variación lenta y suave producida por varios pulsos, son las óptimas para moldear de forma controlada las partículas en disolución. Por encima de cierta energía la variación de la relación de aspecto aumenta enormemente bajo la acción de un sólo pulso, arruinando el resultado final. La energía límite que no se debe superar en este sistema es de $\sim 0.48 \text{ eV/átomo}$.

Por tanto, la variación suave del moldeo se basa en dos efectos: (a) la dependencia de la energía absorbida por una nanovarilla con su relación de aspecto y (b) la menor estabilidad termodinámica de las nanovarillas con mayor relación de aspecto. Las partículas en resonancia con el láser absorben más energía y, en consecuencia, varían su relación de aspecto de forma que su sección eficaz se reduce paulatinamente hasta que la energía depositada no es suficiente para continuar con el moldeo (véase la Figura 4.7). A este efecto, se suma que las partículas con mayor relación de aspecto sufren una modificación mayor debido a su menor estabilidad termodinámica. La sinergia entre estos dos efectos hace que el moldeo incremente la población de partículas con valores similares de la relación de aspecto. Para estas nanovarillas, la relación de aspecto final es ~ 3.0 , cuando la sección eficaz de absorción es demasiado baja y no se absorbe suficiente energía para seguir modificando las partículas (Figura 4.7).

Para reproducir matemáticamente ambas regiones se ha optado por una función compuesta por un término lineal con una pendiente muy pequeña para simular la modificación multipulso a bajas energías ($< 0.4 \text{ eV/átomo}$) y una función logística, que es un tipo de función sigmoideal, para reproducir el aumento brusco de la deformación a altas energías ($> 0.4 \text{ eV/átomo}$).

$$\Delta\rho(E_{abs}) = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0 - 1} = mE_{abs} + \frac{A}{1 + e^{-k(E_{abs} - E_0)}}. \quad (95)$$

En la ecuación (95), m representa la pendiente del término lineal y A , k y E_0 representan, respectivamente, la deformación máxima, la pendiente de

la curva, y el punto de inflexión de la función logística. Los valores de estos parámetros de la curva que mejor reproducen los resultados experimentales son $m = 0.002$, $A = 100$, $k = 130$ átomos/eV y $E_0 = 0.525$ eV/átomo.

La deformación de una nanovarilla también se ha analizado mediante simulaciones de DM clásica. La simulación con DM permite comprender la evolución de una partícula individual una vez que se ha depositado la energía. Se han considerado nanovarillas con una relación de aspecto 3.25, 3.53 y 3.87 y energías de hasta ~ 0.5 eV/átomo. La transferencia de energía del pulso láser a la partícula ocurre en tiempos muy cortos (~ 10 ps) [68] mientras que su posterior transferencia desde la partícula al medio, que depende de las condiciones coloidales que la rodean, es más lenta [69, 118]. Esta diferencia entre el tiempo de calentamiento y el tiempo de enfriamiento hace que el incremento de temperatura de la nanovarilla sea prácticamente adiabático. Además, es probable que el CTAB que rodea a la partícula en ese momento se descomponga debido a la alta temperatura que se alcanza (por ejemplo, 1900 K para 0.5 eV/átomo y $\sim 6.0 \cdot 10^5$ átomos [89]) y sea reemplazado por moléculas nuevas, que se encuentran en equilibrio coloidal en la disolución [120]. El enfriamiento, al contrario, depende fuertemente del medio coloidal (60 ps para agua y 350 ps para CTAB [69, 118]). La presencia de CTAB actúa, por tanto, como una barrera térmica que reduce el contacto de la superficie de la partícula con las moléculas de agua, aislándola [89] y reduciendo la transferencia de calor.

Los resultados de DM se recogen en la Figura 4.12. Si la transferencia de energía de la partícula al medio tiene lugar en ausencia de surfactante ($\tau=60$ ps, Figura 4.12B), la variación de la partícula apenas es perceptible. Además, si se reduce demasiado la concentración de surfactante se compromete la estabilidad coloidal de las partículas. Por ello, la presencia de CTAB en concentraciones ~ 1 mM (cmc, $\tau=350$ ps, Figuras 4.12B y 4.12C) es necesaria para un correcto moldeo. Se observa que para energías menores de 0.3 eV/átomo la variación es prácticamente imperceptible, propia del proceso a varios pulsos. La partícula se calienta y el moldeo se produce por difusión atómica. Para energías mayores la partícula se deforma con un único pulso y puede llegar a convertirse directamente en una esfera a partir de 0.45 eV/átomo. Este resultado no debe sorprender, pues a partir de 0.3 eV/átomo se alcanza la temperatura fusión del Au (~ 1337 K) [89]. Además, las geometrías resultantes reproducen las

Figura 4.12: Resultados de las simulaciones de DM de nanovarillas de oro bajo irradiación con pulsos láser de femtosegundos. (A) Modificación normalizada de la relación de aspecto en función de la energía depositada en la partícula para varias relaciones de aspecto iniciales con un tiempo de decaimiento de la temperatura de 350 ps. (B) Evolución de una nanovarilla de relación de aspecto inicial 3.87 para la misma energía absorbida y distintos tiempos de decaimiento. (C) Evolución de una nanovarilla de relación de aspecto inicial 3.53 para distintas energías absorbidas y un tiempo de decaimiento de la temperatura de 350 ps.

observadas en las imágenes de TEM para la fluencia de 5.1 J/m^2 (Figuras 4.12C y 4.10C). También se ha visto que un aumento de la concentración de CTAB genera morfologías similares a las obtenidas para alta fluencia (Figuras 4.10D). Esto indica que un alto contenido en CTAB aísla aún más a la partícula, modificando la parte de la curva de la Figura 4.12A para energías menores de 0.3 eV/átomo .

La variación de la relación de aspecto obtenida en las simulaciones de DM mostrada en la Figura 4.12A sigue la misma tendencia que la obtenida experimentalmente de los cálculos de MC (Figura 4.11A). En la Figura 4.13 se comparan las curvas obtenidas por ambos métodos. La forma de las curvas es similar, pero la curva obtenida por DM se encuentra desplazada

Figura 4.13: Comparación de la función de deformación normalizada obtenida con el cálculo de MC (línea continua azul) y la obtenida con los cálculos de DM (puntos). La línea discontinua verde ajusta la deformación obtenida por MC a la DM considerando un rendimiento de transferencia de energía de los electrones a la partícula del 75%.

hacia menores energías. Este desplazamiento tiene un motivo físico. La energía en los cálculos de MC es la energía que ha absorbido el plasmón, es decir, absorbida por los electrones, mientras que la DM trabaja con la energía depositada en la red atómica. El proceso de transferencia de energía de los electrones a la red tiene lugar por procesos de relajación electrón-fonón [68, 121]. Pero en este proceso de transferencia parte de la energía de la nube electrónica no se transfiere a la red, sino que es parcialmente transferida al medio en forma de portadores de carga calientes durante la deposición de energía [73]. En modelos clásicos, esta fracción de energía se considera pequeña [122]. Sin embargo, resultados experimentales y teóricos publicados recientemente confirman que esa fracción de la energía total puede alcanzar hasta el 20% [70, 71] en ciertos sistemas plasmónicos, y es especialmente importante en nanopartículas de pequeño tamaño [73], como es nuestro caso. Estos motivos explican la diferencia entre las dos curvas de la Figura 4.13. Considerando un rendimiento de transferencia de energía del plasmón a la red atómica de $\sim 75\%$, las dos curvas coinciden, lo que indica una fracción de energía en los electrones calientes de $\sim 25\%$.

Por último, se ha comprobado la versatilidad y potencial del método para modificar partículas previamente moldeadas o muestras con una gran dispersión de tamaños y de relación de aspecto. La Figura 4.14 muestra un proceso de moldeo en dos etapas. En primer lugar, se realiza el moldeo

Figura 4.14: Versatilidad del método: irradiación en dos etapas de nanovarillas de oro dispersadas en 1 mM CTAB. En una primera etapa se irradia con pulsos láser de 50 fs y 800 nm a 3.2 J/m^2 durante una hora. En una segunda etapa se desplazan las nanovarillas moldeadas re-irradiando con pulsos láser de 50 fs y 750 nm a 3.2 J/m^2 durante otra hora hasta centrar la disolución en aproximadamente 700 nm. La densidad óptica (A) resume ambas etapas. (B) representa la imagen de TEM de las nanovarillas a 700 nm tras ambas irradiaciones.

óptimo ya descrito irradiando con pulsos de 800 nm y 3.2 J/m^2 durante 60 minutos. Esta muestra es irradiada a continuación con pulsos láser a 750 nm y 3.2 J/m^2 durante 60 minutos. En este caso la irradiación consigue desplazar aún más la posición de la banda, hasta $\sim 700 \text{ nm}$ sin modificar el ancho del pico (Figura 4.14A). La geometría de las partículas tras la segunda irradiación (Figura 4.14B) se mantiene invariable. Este experimento permite demostrar que el moldeo es posible a otras longitudes de onda.

También se ha irradiado una mezcla de nanovarillas con el plasmón centrado a 770 y 880 nm (Figura 4.15B y 4.15C, respectivamente). La densidad óptica de la mezcla es una banda de absorción muy ancha, con forma de meseta (Figura 4.15B). La irradiación en las condiciones optimizadas moldea la mayor parte de la muestra correctamente, sin embargo, una pequeña fracción de partículas no han sido modificadas porque se encuentran muy alejadas de la resonancia y, por tanto, no absorben la energía suficiente para moldearse, como se puede deducir de la pequeña banda centrada a $\sim 920 \text{ nm}$ que permanece después de la irradiación. La eliminación de esta banda se consigue aumentando la energía del láser a 3.8 J/m^2 e irradiando durante otra hora, lo que finalmente desplaza y aumenta la intensidad de la banda. La Figura 4.15D muestra la imagen de TEM de la

Figura 4.15: Versatilidad del método: irradiación en dos etapas de una mezcla de nanovarillas de oro (con LSPR centradas en 770 y 880 nm) dispersadas en 1 mM CTAB. En una primera etapa se irradia con pulsos láser de 50 fs y 800 nm a 3.2 J/m^2 durante una hora. En una segunda etapa se aumenta la fluencia a 3.8 J/m^2 durante otra hora para modificar casi por completo la cola de nanovarillas. La densidad óptica (A) resume ambas etapas. (B) y (C) Imágenes de TEM de las nanovarillas con LSPR centradas a 770 y 880 nm, respectivamente, sin irradiar. (D) Imágenes de TEM de la mezcla de nanovarillas irradiadas en las dos etapas mencionadas.

mezcla irradiada. Es interesante observar como la dispersión de tamaños no afecta considerablemente a la respuesta óptica, sino que, al tener una pequeña dispersión de la relación de aspecto, se obtiene una excelente respuesta.

Con estos últimos experimentos se ha demostrado que el método de moldeado a baja fluencia puede aplicarse a otras longitudes de onda y que la disolución coloidal inicial no necesita tener una alta calidad, pues muestras con una dispersión muy alta pueden moldearse adecuadamente ajustando los parámetros de irradiación.

4.2.2 Irradiación a alta fluencia: generación de nanovarillas ϕ

La irradiación a alta fluencia se considera a partir de 5.1 J/m^2 , cuando la morfología de las partículas irradiadas se modifica. Los resultados experimentales se encuentran recogidos en las Figuras 4.16 y 4.17. La Figura 4.16 muestra la absorción de las nanovarillas no irradiadas junto con el espectro correspondiente a cada fluencia aplicada tras 10 minutos de irradiación, además de las imágenes de TEM de cada muestra. La Figura 4.17 muestra los resultados del análisis estadístico realizado a dichas imágenes.

Figura 4.16: (A) Espectros de absorción óptica antes y después de la irradiación a diferentes fluencias. La franja vertical roja representa el ancho espectral de los pulsos láser. Imágenes de microscopía electrónica de las AuNRs antes (B) y tras ser irradiados con una fluencia de 5.1 (C), 7.6 (D), 10.2 (E), 12.7 (F) y 33.1 (G) J/m^2 .

En la Figura 4.16A se observa que la densidad óptica sufre un desplaza-

miento hacia el azul y una reducción de intensidad debido al aumento de la dispersión geométrica y la disminución de la relación de aspecto de las nanovarillas. A partir de las imágenes de TEM, es evidente que las partículas no conservan su forma ni siquiera para la menor fluencia aplicada, de 5.1 J/m^2 . Aún así, para esta primera fluencia, se observa una pequeña banda centrada a $\sim 870 \text{ nm}$, de lo que se deduce que la muestra original no se modifica por completo. Esto se explica debido a la dispersión de la relación de aspecto de la muestra original y a la orientación aleatoria de las nanovarillas en disolución respecto a la dirección de polarización del láser, que implica que la energía absorbida por cada nanovarilla no es idéntica y, por lo tanto, su modificación es diferente (véase el apartado previo y la descripción del método de MC). Para una completa modificación de la muestra original es necesario aumentar la fluencia por encima de 7.6 J/m^2 .

Los resultados del análisis estadístico se resumen en la Figura 4.17. Un aumento de la fluencia genera un incremento en la fracción de nanovarillas ϕ generadas hasta un máximo de $\sim 25\%$ para la fluencia de 12.7 J/m^2 . Para mayores fluencias se produce una disminución de la fracción, pues la energía es demasiado alta y las nanovarillas se transforman preferencialmente en esferas (Figura 4.17A). En un análisis más detallado se estudia la geometría de las nanovarillas ϕ según la fracción volumétrica (parámetro definido previamente) medida en las imágenes de TEM. Como se observa en las distribuciones de las Figuras 4.17C-G, la fracción volumétrica máxima que alcanza una nanovarilla es de ~ 0.5 hasta 12.7 J/m^2 y de ~ 0.6 para 33.1 J/m^2 . El valor medio y la desviación estándar de estas distribuciones se incluye en la Figura 4.17B y se mantiene en un valor de ~ 0.25 en el rango $5.1\text{-}12.7 \text{ J/m}^2$ y aumenta hasta ~ 0.35 para la mayor fluencia, 33.1 J/m^2 . La desviación estándar, representada como la barra de error, se mantiene alrededor de 0.1 en todo caso.

El moldeado de nanovarillas [89] requiere unas condiciones muy específicas de trabajo, como el uso de una baja fluencia que da lugar a un proceso a varios pulsos, como se ha visto anteriormente. En este caso, la transición de una nanovarilla a una nanovarilla ϕ tiene lugar a energías superiores y como resultado de un único pulso [30–32]. Para encontrar las condiciones energéticas a las que se forman, se simula la evolución de nanovarillas de oro con relaciones de aspecto de entre 3.0 y 4.0 y energías

Figura 4.17: Análisis estadístico de las nanovarillas ϕ : (A) fracción producida en función de la fluencia láser, (B) fracción volumétrica media y (C) distribución estadística de la fracción volumétrica para una fluencia de 5.1 (C), 7.6 (D), 10.2 (E), 12.7 (F) y 33.1 (G) J/m².

desde 0.35 a 0.5 eV/átomo.

Los resultados de las simulaciones de DM se resumen en la Figura 4.18. Esta figura muestra la fracción volumétrica que se genera en función de la energía absorbida por la nanovarilla (Figura 4.18A) y un ejemplo de la evolución de una nanovarilla con una relación de aspecto inicial de 3.0 bajo diversas energías (Figura 4.18B). Analizando en primer lugar la evolución de la nanovarilla, se hace evidente que esta se modifica hinchando su zona central y reduciendo su longitud debido a la formación de defectos y a la difusión de átomos superficiales. Este proceso reproduce la transición experimental observada previamente por Link [32]. Analizando la evolución de la geometría de las nanovarilla para todas las relaciones de aspecto y energías calculadas, se puede encontrar el rango de energía que da lugar a la formación preferencial de estructuras tipo ϕ . Esta región resulta ser una estrecha ventana entre 0.38 y 0.41 eV/átomo (líneas rojas verticales discontinuas en la Figura 4.18A), y es independiente de la relación de aspecto inicial. A energías menores la nanovarilla conserva su forma y a energías mayores se convierte directamente en una esfera o esferoide.

Figura 4.18: Resultados de las simulaciones de DM de nanovarillas de oro en CTAB ($\tau=350$ ps). (A) Fracción volumétrica de la partícula en función de la energía absorbida. Las líneas rojas discontinuas representan el intervalo de energía en el que se produce la formación de una nanovarilla de tipo ϕ . (B) Evolución de la estructura de una nanovarilla con una relación de aspecto inicial de 3.0 en función de la energía absorbida. La estructura tipo ϕ se identifica entre 0.38 y 0.41 eV/átomo.

La respuesta óptica una nanovarilla de tipo ϕ en el campo lejano y cercano se estudia para fracciones volumétricas de 0 (que corresponde a una partícula no modificada) a ~ 0.5 (que corresponde a una nanovarilla con la mitad de su volumen en la zona hinchada). La Figura 4.19 resume los resultados para el campo lejano y las Figuras 4.20 y 4.21 muestran los resultados para el campo cercano con polarización longitudinal y transversal, respectivamente.

La Figura 4.19 incluye como análisis del campo lejano la evolución de la eficiencia de extinción (Figura 4.19A) y la DSCS para polarización longitudinal en los planos XZ e YZ (Figuras 4.19B y 4.19C), y polarización transversal en dichos planos (Figuras 4.19D y 4.19E). La resonancia longitudinal de una nanovarilla de tipo ϕ evoluciona hacia el azul y disminuye su intensidad al aumentar la fracción volumétrica. Para el modo transversal ocurre lo contrario: su intensidad aumenta y se desplaza hacia longitudes de onda mayores. Cuando la fracción volumétrica alcanza el valor de 0.5, ambas bandas prácticamente se solapan, generando un modo de absorción ancho entre 500 y 600 nm. Este es un caso extremo, en el que la geometría

Figura 4.19: Evolución de la eficiencia de extinción de una nanovarilla de tipo ϕ en función de su fracción volumétrica (A) y su DSCS para polarización longitudinal en los planos XZ (B) e YZ (C) y polarización transversal en dichos planos (D y E respectivamente)

de la partícula es más parecida a una esfera con dos abultamientos que a una nanovarilla con la parte central hinchada. La evolución de la extinción se ajusta cualitativamente a los resultados de absorción óptica obtenidos experimentalmente. La evolución de la DSCS sigue la misma tendencia que la observada en los espectros de extinción: disminuye su intensidad para polarización longitudinal y aumenta para polarización transversal al crecer la fracción volumétrica. La razón principal de este comportamiento es la reducción de la relación de aspecto de la nanovarilla y la aparición de la zona esférica central de forma simultánea. La polarización longitudinal básicamente interactúa con una nanovarilla que disminuye su relación de aspecto y la transversal con la zona hinchada (esférica en el caso ideal), que aumenta su volumen.

Como en el caso anterior, la evolución del campo cercano sigue, de nuevo, la misma tendencia que la observada para el campo lejano. Para la polarización longitudinal (Figura 4.20), se representa el espectro del aumento de campo eléctrico máximo (localizado en las puntas de la nanovarilla, punto “p” en la Figura 4.20A) y los mapas del aumento del campo eléctrico alrededor de una partícula con fracciones volumétricas de 0, 0.12 y

Figura 4.20: (A) Aumento del campo eléctrico (en el punto “p”, localizado a una distancia de ~ 0.5 nm desde el extremo de la nanovarilla) para una nanovarilla de tipo ϕ en función de su fracción volumétrica y polarización longitudinal. A la derecha se muestran mapas de distribución del aumento del campo eléctrico alrededor de la nanopartícula con una fracción volumétrica de 0 (B), 0.12 (C) y 0.52 (D).

Figura 4.21: (A) Aumento del campo eléctrico (en el punto “p”, localizado a una distancia de ~ 0.5 nm desde el lateral de la zona hinchada de la nanovarilla) para una nanovarilla de tipo ϕ en función de su fracción volumétrica y polarización transversal. A la derecha se muestran mapas de distribución del aumento del campo eléctrico alrededor de la nanopartícula con una fracción volumétrica de 0 (B), 0.12 (C) y 0.52 (D).

0.52 (Figuras 4.20B, 4.20C, y 4.20D, respectivamente). El valor máximo del campo se desplaza hacia el azul, pero su intensidad aumenta ligeramente para fracciones volumétricas pequeñas aunque luego vuelve a disminuir. Es interesante observar la distribución del campo eléctrico alrededor de la partícula. La zona central hinchada impide que este se extienda a lo largo del lateral de la nanovarilla (Figuras 4.20C y 4.20D), cosa que sí ocurre para una nanovarilla no deformada (Figura 4.20B). Cuando la polarización es transversal (Figura 4.21), el efecto en el campo eléctrico es, de nuevo, el contrario. Un aumento de la fracción volumétrica desplaza espectralmente su valor máximo hacia el rojo, aumenta su intensidad y ancho de banda, y genera un incremento del campo en la zona lateral de la nanovarilla (Figuras 4.21B, 4.21C y 4.21D).

4.3 Conclusiones

En este capítulo se ha demostrado que la irradiación con pulsos láser ultracortos permite modificar la morfología de nanovarillas. El proceso puede ajustarse para fabricar disoluciones con muy baja dispersión de la relación de aspecto o para generar nuevas estructuras como son las nanovarillas de tipo ϕ . Estos dos tipos de cinéticas se obtienen en un régimen de irradiación a baja y a alta fluencia, respectivamente.

El régimen de irradiación a baja fluencia es el óptimo para la reducción de la dispersión de la relación de aspecto. Se caracteriza por una modificación lenta y suave de las nanovarillas bajo la acción de múltiples pulsos, que en conjunción con la dependencia de la sección eficaz y la estabilidad termodinámica de las nanovarillas más anisótropas, permite una variación paulatina de la relación de aspecto de modo que una muestra con una alta dispersión inicial converge al mismo valor de relación de aspecto. Además, la combinación de las simulaciones de MC y DM ha permitido estimar la fracción de energía que se transmite al medio en forma de portadores de carga calientes. El control del moldeado se realiza por medio de la energía depositada en las partículas y por la transmisión posterior de esa energía al medio que la rodea. La energía depositada se controla por medio de la fluencia láser mientras que el enfriamiento de la partícula se controla manteniendo la concentración de CTAB en su cmc (1 mM), es decir, controlando su entorno químico. Además, se ha demostrado que es un método

rápido, sencillo, escalable y versátil, que permite su aplicación con diferentes longitudes de onda y para partículas de diferentes tamaños.

En cuanto a la irradiación a alta fluencia, el estudio se ha centrado en la generación y caracterización de nanovarillas ϕ . Se ha generado una fracción de nanovarillas ϕ de aproximadamente un 25%. Es una fracción razonable considerando que la energía de formación necesaria se ha calculado en un estrecho rango entre 0.38 y 0.41 eV/átomo. Esto limita su producción pues el control de la energía absorbida por cada partícula en disolución es complicado debido a su orientación aleatoria respecto a la polarización del láser. El valor medio de la fracción volumétrica de las nanovarillas generadas está alrededor de 0.25 y puede ajustarse variando la energía absorbida por la partícula. Finalmente, se ha analizado como la fracción volumétrica afecta a la respuesta óptica de una nanovarilla ϕ , encontrando un interesante comportamiento híbrido entre la nanovarilla y la nanoesfera. Para valores bajos de la fracción volumétrica la respuesta es similar a la de una nanovarilla, con un modo longitudinal dominante. Sin embargo, su aumento hace que el modo transversal cobre importancia, por ejemplo, aumentando el campo cercano respecto a la respuesta transversal de una nanovarilla no modificada, pero manteniendo una respuesta longitudinal similar a la de una nanovarilla.

5 ANÁLISIS DEL CAMPO CERCANO EN NANOCOLUMNAS DE ORO

En los capítulos anteriores se estudió la respuesta óptica y la modificación bajo pulsos láser ultracortos de nanovarillas de oro en disolución coloidal. En este capítulo se estudia un tipo de estructura plasmónica diferente: nanocolumnas de oro depositadas en sustratos.

Existe una amplia diversidad de métodos para fabricar nanoestructuras soportadas en sustratos. Entre ellos destacan técnicas como el autoensamblado de partículas coloidales [123–127], la litografía [128–130] o los métodos de deposición física en fase vapor (PVD, del inglés *physical vapor deposition*). La pulverización catódica por magnetrón [131, 132] es una técnica tipo PVD que presenta varias ventajas por su simplicidad, bajo coste y escalabilidad para fabricar sustratos en áreas grandes y con tiempos cortos de fabricación. Aunque las técnicas de PVD se aplican típicamente para fabricar películas delgadas continuas, su configuración se puede modificar para que el flujo de iones incida sobre el sustrato con un cierto ángulo respecto a su dirección normal (Figura 5.1). Estas condiciones de fabricación reciben el nombre de deposición con ángulo oblicuo (OAD, del inglés *oblique angle deposition*, o GLAD, del inglés *glancing angle deposition*) y permiten fabricar películas rugosas y/o porosas con una morfología nanoestructurada, generalmente en forma de nanovarillas o nanocolumnas inclinadas, debido al denominado efecto de sombra [133–137].

Esta morfología tiene un comportamiento plasmónico y, como resultado de la localización del plasmón en las rugosidades y en los huecos entre las columnas, confina la luz en volúmenes nanométricos. En estos huecos, denominados “puntos calientes” (*hot spots* en inglés), se amplifica considerablemente el campo eléctrico [46–49] por lo que estas estructuras son muy prometedoras para utilizarlas en técnicas espectroscópicas amplificadas por superficie como SERS [17–19], SEIRA [20] o SEF [21, 22]. Por este motivo, se encuentran numerosos ejemplos en la literatura científica basados en diferentes tipos de sustratos fabricados por OAD o GLAD, especialmente de películas nanocolumnares de Ag, pero también estructuras más complejas como nanoestructuras en forma de L, zig-zag, helicoidales

e, incluso nanopartículas metálicas entre nanocolumnas semiconductoras [138–148].

Debido al creciente interés en este tipo de estructuras, este capítulo recoge el estudio de la respuesta óptica de sustratos nanoestructurados de Au fabricados mediante pulverización catódica por magnetrón aplicando la deposición con ángulo oblicuo [149–151]. La morfología de las muestras fabricadas se ha caracterizado por microscopía electrónica de barrido (SEM), se ha estudiado el efecto del tiempo de crecimiento sobre la dispersión de las muestras y se ha analizado como la morfología afecta a la respuesta óptica, combinando medidas experimentales y simulaciones, realizadas con FDTD. Se ha analizado la reflectancia de las muestras y su aplicación como sustratos para SERS en el rango visible-IR con longitudes de onda de excitación de 532, 633 y 785 nm. Además, la señal de campo cercano se ha caracterizado directamente mediante microscopía óptica de campo cercano de dispersión (s-SNOM), técnica que permite visualizar la distribución de los puntos calientes entre las nanocolumnas.

5.1 Procedimientos

5.1.1 Fabricación de los sustratos y caracterización morfológica

Las muestras nanoestructuradas de Au se han fabricado por deposición catódica con magnetrón en una cámara de ultra-alto vacío y configuración de ángulo oblicuo [134], con un ángulo de inclinación, σ , de 85° . La Figura 5.1 muestra una representación esquemática del sistema de fabricación.

Se aplicó una potencia de 100 W y la presión de Ar se mantuvo a 0.15 Pa, que es el mínimo valor que permite obtener un plasma estable, para favorecer el régimen balístico y los efectos de sombra necesarios para el crecimiento de las nanoestructuras [149, 150]. Se crecieron dos tipos de muestras, con tiempos de depósito de 10 y 20 minutos, denominadas Au10 y Au20 respectivamente. Se usó un blanco de oro con un diámetro de 3.8 cm y una distancia entre el blanco y el sustrato de 19 cm. Las muestras se fabricaron sobre obleas de Si(100) con óxido nativo previamente cortadas en trozos de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ y lavadas con acetona en un baño de ultrasonidos. Previamente, se depositó una capa de Ti de 3 nm utilizando la configuración estándar para mejorar la adhesión entre el Au y el Si. Los principales

Tabla 1: Principales parámetros de fabricación de las muestras

Muestra	Parámetros de fabricación			
	σ (°)	P (W)	P_{Ar} (Pa)	T (min)
Au10	85	100	0.15	10
Au20	85	100	0.15	20

parámetros de fabricación se recogen en la Tabla 1. Las muestras fueron fabricadas por el Dr. José Miguel García Martín y la Dra. María Ujué González.

Figura 5.1: Representación esquemática del sistema de fabricación de las muestras nanoestructuradas donde σ representa el ángulo entre el sustrato y la dirección normal al blanco. También se incluye una representación esquemática de la morfología de la nanoestructura fabricada con sus principales parámetros geométricos: la longitud (L), diámetro (D) y ángulo con el sustrato (θ) de las columnas y el espesor de la película (h).

La morfología de las muestras se ha caracterizado por SEM (FEI Verios 460). La medida de los principales parámetros geométricos de las muestras, que son el ángulo de las columnas con el sustrato (θ), su longitud (L), su diámetro (D) y el espesor de la película (h), se ha realizado con el programa ImageJ [109], considerando alrededor de 500 nanocolumnas por muestra.

5.1.2 Medidas de reflectancia

La reflectancia de las muestras se ha medido en un microscopio óptico de diseño propio. En este equipo, la luz blanca generada con una lámpara halógena (Ocean Optics D-H 2000) se conduce con una fibra óptica de

SiO₂ de 200 μm de diámetro hacia una lente de sílice, para obtener un haz de luz colineal. Este haz se dirige con un divisor de haz 50:50 a un objetivo (10x) y se enfoca sobre la muestra. La luz reflejada se colecta con el mismo objetivo y con el divisor de haz se lleva a otra lente de sílice para enfocar la luz en una fibra óptica de sílice de 1 mm de diámetro. Esta fibra óptica lleva la luz hasta un espectrómetro compacto (Ocean Optics USB 2000+) configurado para medir simultáneamente el espectro de luz en el rango 400-900 nm con una resolución espectral menor de 1 nm. Para las medidas se ha utilizado un tiempo de integración de 10 segundos.

5.1.3 Medidas de SERS

Las medidas de SERS se han realizado en un microscopio Raman confocal (Renishaw inVia Reflex) con longitudes de onda de excitación de 532, 633 y 785 nm para comprobar su respuesta en el rango de luz visible-IR. Para las medidas de SERS los sustratos se incuban durante 15 minutos en ~ 1 mL de disolución acuosa a 1 μM de violeta cristal (CV). Se sacan al aire durante varias horas antes de medir los espectros de SERS. Para las longitudes de onda de 532 y 633 nm se utiliza una red de difracción de 1800 líneas/mm mientras que para 785 nm se utiliza una red de difracción de 1200 líneas/mm. En todos los casos se utiliza una cámara CCD iluminada frontalmente con 1024x512 píxeles. Los espectros se miden utilizando un objetivo de 50x con un tiempo de integración de 10 segundos en modo extendido, para medir el mismo rango espectral ($150\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$) en todas las longitudes de onda de excitación. Cada espectro se mide en diferentes puntos del sustrato para comprobar su homogeneidad. Los mapas SERS se miden con una longitud de onda de 633 nm y un tiempo de integración de 2 segundos.

5.1.4 Medidas de campo cercano

Las medidas experimentales del campo cercano de las nanoestructuras fabricadas se han realizado en un equipo s-SNOM (Neaspec GmbH), que permite obtener simultáneamente la topografía y la intensidad de campo cercano (Figura 5.2A). Para realizar las medidas, se utilizan puntas de AFM con recubrimiento metálico de Pt/Ir con una frecuencia de resonancia de $\Omega \approx 285\text{ kHz}$ (Arrow tip, NanoWorld). La amplitud de oscilación de

la punta se mantiene aproximadamente a 50 nm. Como luz de excitación se utiliza un láser de He-Ne a 633 nm. Mediante un divisor de haz 50:50, parte de la luz se enfoca en la punta utilizando un espejo parabólico y el resto del haz sirve como línea de referencia para el interferómetro de Michaelson con detección pseudo-heterodina. La luz dispersada por la muestra se recoge con el mismo espejo parabólico y se recombina con el haz de referencia en el interferómetro. La medida de campo cercano sin señal de fondo se obtiene demodulando la señal del detector a armónicos superiores de la frecuencia de resonancia de la punta, $n\Omega$ ($n \geq 3$). Las medidas se han realizado para luz incidente con polarización p y s (véase las Figuras 5.2B y 5.2C). El uso de luz con polarización p excita el dipolo entre la superficie de la muestra y la punta de modo que la señal de campo cercano está compuesta por el campo cercano excitado más una contribución superficial. Para el caso de luz con polarización s , únicamente se excita la señal de campo cercano generada por la muestra porque los componentes del campo eléctrico están todos en el mismo plano. La Figura 5.2 muestra una representación esquemática del sistema s-SNOM.

Figura 5.2: (A) Representación esquemática del sistema de s-SNOM para medir simultáneamente la topografía de la muestra y la señal de campo cercano e incidencia de la luz sobre la muestra y la punta de AFM para polarizaciones (B) p y (C) s .

5.1.5 Simulaciones de FDTD

La respuesta óptica de la estructura se ha estudiado teóricamente mediante simulaciones de FDTD realizadas con el código MEEP [84]. En este

apartado se describe el modelo implementado para este caso particular. La Figura 5.3 representa la celda computacional implementada en MEEP.

La estructura se construye como cilindros con extremos hemisféricos, cada uno representando una nanocolumna, aleatoriamente distribuidos sobre el sustrato y con su eje longitudinal paralelo al eje X, formando un ángulo θ con la horizontal. Se han simulado dos tipos de estructuras, cada una representando a uno de los dos tipos de muestra. Los valores geométricos se han obtenido del análisis de TEM. El ángulo de las columnas con el sustrato (θ) se considera constante para las dos estructuras con un valor de 28° [149]. La longitud (L), también constante, se fija en ~ 100 nm para la muestra de 10 minutos de depósito y ~ 200 nm para la muestra de 20 minutos. El diámetro de las columnas (D), al contrario que la longitud y el ángulo, se considera variable en función de la distribución estadística de tamaños obtenida de las imágenes de SEM. La celda computacional definida tiene unas dimensiones de $10^3 \times 10^3 \times 7h$ nm³ con simetría periódica traslacional en las direcciones X e Y, así como PMLs (área gris en la Figura 5.3) de espesor $2h$ en la dirección Z para absorber la onda reflejada y transmitida, donde h representa el espesor de la capa nanoestructurada. La resolución espacial aplicada es de 4 nm. La estructura se sitúa en el centro de la celda computacional. Como fuente de luz se utiliza una onda gaussiana (400-900 nm) situada en la parte superior de la celda. La onda electromagnética se propaga a lo largo de la dirección Z. El cálculo se realiza dos veces para cada muestra, aplicando polarización longitudinal (E_x) y polarización transversal (E_y) a las columnas. Los campos evolucionan hasta que el valor de $|\vec{E}|^2/|\vec{E}_{max}|^2$ decae por debajo de 10^{-6} en la parte inferior de la celda (punto negro en la Figura 5.3).

La respuesta óptica en el campo lejano se analiza por medio de la reflectancia (R), según se indica en el capítulo 3 y se compara con la medida experimental.

Por último, la respuesta en el campo cercano se estudia mediante el aumento de campo ($|\vec{E}|/|\vec{E}_0|$). Cada componente del campo eléctrico (E_x , E_y y E_z) se almacena para cada paso de tiempo y en cada punto del espacio de la celda computacional. Una vez acumulados los campos, de la forma $\vec{E} = \vec{E}(x, y, z, t)$, durante una simulación completa se realiza su transformada de Fourier para obtener su espectro en el dominio de la frecuencia, $\vec{E} = \vec{E}(x, y, z, \omega)$ en todo el espacio simulado. Este cálculo

se realiza dos veces: con la estructura para obtener el campo eléctrico dispersado, $|\vec{E}|$, y sin la estructura para obtener los campos incidentes, $|\vec{E}_0|$, y normalizar el resultado anterior.

Figura 5.3: Representación esquemática de la celda computacional implementada en FDTD para el cálculo de la reflectancia teórica y del campo cercano de las muestras fabricadas por GLAD. Las líneas rojas discontinuas representan las superficies donde se integra el vector de Poynting. La simulación se realiza dos veces con polarización longitudinal (E_x) y transversal (E_y) y la onda se propaga en la dirección Z. La simulación se detiene una vez que los campos, monitorizados en el punto negro, hayan decaído suficientemente.

5.2 Resultados y discusión

5.2.1 Análisis de la morfología y reflectancia de las muestras

Los sustratos fabricados presentan una distribución de nanocolumnas inclinadas en posiciones aleatorias, con una alta rugosidad superficial y porosidad, muy similar a las muestras fabricadas en otros trabajos [149–151]. Los principales parámetros morfológicos extraídos del análisis de microscopía se recogen en la Tabla 2 y en la Figura 5.4 junto con las medidas de reflectancia experimental y teórica.

Tabla 2: Principales parámetros morfológicos de las muestras fabricadas

Muestra	Parámetros morfológicos		
	h (nm)	θ (°)	D (nm)
Au10	50	28	36.1 ± 6.3
Au20	100	28	44.2 ± 13.9

El espesor obtenido es de ~ 50 y ~ 100 nm para las muestras Au10 y Au20, respectivamente. Sin embargo, el tiempo de crecimiento no parece afectar significativamente al ángulo de las columnas con el sustrato, que es aproximadamente el mismo para ambas muestras, con un valor de $\sim 28^\circ$ [149]. La característica morfológica más interesante es la distribución de diámetros de las columnas. Para 10 minutos, el diámetro de las columnas es menor y sigue una distribución normal con un valor de 31.6 ± 6.3 nm. El aumento del tiempo de fabricación hace que su tamaño aumente y que la distribución evolucione hacia una log-normal con una mayor desviación estándar: 44.2 ± 13.9 nm (Figuras 5.4A-5.4D). Esta diferencia afecta a la respuesta óptica, como se puede observar en las Figuras 5.4E y 5.4F. En principio, se podría esperar una mayor reflectancia para la muestra con un mayor tiempo de depósito (Au20) debido a que contiene más oro y menor reflectancia para la otra muestra (Au10). Sin embargo, experimentalmente se observa el efecto contrario. El aumento de la dispersión puede explicar este resultado, pues aumenta la reflectancia difusa de los sustratos y, en consecuencia, disminuye la intensidad de la medida de reflectancia especular. Este fenómeno afectará también al resto de la caracterización óptica y, especialmente, a las medidas de s-SNOM.

La reflectancia teórica calculada por FDTD se representa junto con la medida experimental en las Figuras 5.4E y 5.4F. Los parámetros geométricos obtenidos de las imágenes de SEM (el espesor de la capa, el ángulo de las columnas y su distribución de tamaños) se aplican para construir la estructura a simular. Para poder reproducir correctamente los resultados experimentales es de especial importancia generar una población de nanocolumnas que siga la distribución medida experimentalmente. Para ello se ha aplicado la función de densidad de probabilidad correspondiente (línea amarilla continua en las Figuras 5.4C y 5.4D) para generar las poblaciones de tamaño adecuadas. Las simulaciones se realizan para el modo longitudinal de las columnas (E_x) y para el modo transversal (E_y). La reflectancia es mayor para el modo longitudinal en ambos casos. El valor promedio de ambos cálculos representa la reflectancia para luz no polarizada y es similar a la que se mide experimentalmente. Esta similitud permite validar el modelo computacional y aplicarlo para el cálculo del campo cercano.

Figura 5.4: Imágenes de SEM (la escala representa 300 nm) de las muestras Au10 (A) y Au20 (B) junto a su análisis estadístico (C y D) y la reflectancia experimental y teórica (E y F). En (C) y (D) los histogramas azules representan el resultado del análisis estadístico de las imágenes de SEM, los valores corresponden al valor medio y la desviación estándar de la distribución y las líneas amarillas representan la función de densidad de probabilidad calculada con los valores anteriores para una distribución normal (C) y una distribución log-normal (D). En (E) y (F) las líneas azul y verde representan la reflectancia teórica calculada por FDTD para una polarización longitudinal (E_x) y transversal (E_y), las líneas rojas representan la reflectancia para luz no polarizada calculada como el promedio de las curvas anteriores y las líneas púrpura la reflectancia experimental.

5.2.2 Caracterización del campo cercano: s-SNOM, FDTD y SERS

La caracterización y medida experimental directa de los puntos calientes se realiza mediante s-SNOM, utilizando una longitud de onda de excitación de 633 nm. Las Figuras 5.5 y 5.6 resumen los resultados obtenidos de las muestras Au10 y Au20 respectivamente. En ambas Figuras se muestra la topografía (izquierda) de un área de 500×500 nm² junto con su respectivo mapa de campo cercano (centro) y los perfiles extraídos de ambos mapas en el punto máximo del campo cercano (derecha), indicados por la línea blanca en los mapas. La polarización de la luz incidente, indicada también en las Figuras, es p para los paneles A-C y s para los paneles D-I.

Figura 5.5: Medidas de s-SNOM para la muestra Au10 para luz polarizada p (A-C) o s (D-I). (A), (D) y (G) representan la topografía de la muestra junto con sus correspondientes medidas de campo cercano (B), (E) y (H) y perfiles extraídos (C, F y J) indicados por la línea blanca. La escala representa 200 nm.

En las imágenes obtenidas de la muestra Au10, en la Figura 5.5, se

aprecia claramente el aumento del campo electromagnético en los huecos entre las columnas para ambas polarizaciones. Además, los puntos calientes excitados son perpendiculares a la dirección de polarización de la luz incidente. Para la polarización p , el dipolo entre la punta y la muestra genera una mayor aportación a la señal de fondo del campo cercano proveniente de la superficie. Este efecto no se observa para la polarización s , porque únicamente se excitan las componentes horizontales del campo eléctrico que se encuentran en el plano (componentes E_x y E_y , Figuras 5.5E y 5.5F). Esta combinación de medidas, con ambas polarizaciones, permite afirmar que estamos excitando los puntos calientes en el espacio entre las estructuras individuales.

Figura 5.6: Medidas de s-SNOM para la muestra Au20 para luz polarizada p (A-C) o s (D-I). (A), (D) y (G) representan la topografía de la muestra junto con sus correspondientes medidas de campo cercano (B), (E) y (H) y perfiles extraídos (C, F y J) indicados por la línea blanca. La escala representa 200 nm.

Para la muestra Au20 el resultado es similar, sin embargo, las medidas con polarización s presentan una mayor señal de fondo, independien-

temente del armónico utilizado (Figuras 5.6E y 5.6H). Esta diferencia se puede explicar de nuevo debido a la reflexión difusa provocada por la gran dispersión morfológica de la muestra, pues este efecto no se observa en las medidas equivalentes de la muestra Au10 (Figuras 5.5E y 5.5H). En este caso, en los mapas se observa únicamente el campo electromagnético entre las estructuras.

Para confirmar la dependencia entre la topografía y la señal de campo cercano se ha extraído un perfil en cada medida, a lo largo del punto caliente de mayor intensidad (Figuras 5.5C, 5.5F, 5.5I, 5.6C, 5.6F y 5.6I). Estos perfiles confirman que la excitación de los puntos calientes tiene lugar en los huecos entre partículas, donde se confina la luz. Además, el valor máximo de la señal de campo cercano coincide con un valor mínimo en la topografía.

Figura 5.7: Resultados teóricos de campo cercano para polarización longitudinal (E_x). (A) y (B) representan el máximo del campo cercano en función de la profundidad de la muestra y de la longitud de onda para Au10 y Au20 respectivamente. (C) y (D) representan el máximo extraído de dichos mapas para 532, 633 y 785 nm. (E), (G) e (I) representan la distribución del campo eléctrico en la superficie de la muestra Au10 para 532, 633 y 785 nm respectivamente. (F), (H) y (J) representan la distribución del campo eléctrico en la superficie de la muestra Au20 para 532, 633 y 785 nm respectivamente. La escala representa 200 nm.

Los resultados de las simulaciones de FDTD para el aumento del campo electromagnético se presentan en las Figuras 5.7 y 5.8 para polarización

longitudinal (E_x) y transversal (E_y), respectivamente. En ambas figuras se muestra el valor máximo del aumento de campo eléctrico ($|\vec{E}|/|\vec{E}_0|$) en función de la longitud de onda y de la profundidad o posición vertical de cada muestra (paneles A y B para Au10 y Au20, respectivamente) y este mismo valor extraído para 532, 633 y 785 nm (paneles C y D para Au10 y Au20, respectivamente). También se incluye la distribución espacial de $|\vec{E}|/|\vec{E}_0|$ en la superficie de cada muestra (paneles E, G y H para Au10 y F, H y J para Au20) para 532 (paneles E y F), 633 (paneles G y H) y 785 nm (paneles I y J).

Figura 5.8: Resultados teóricos de campo cercano para polarización transversal (E_y). (A) y (B) representan el máximo del campo cercano en función de la profundidad de la muestra y de la longitud de onda para Au10 y Au20 respectivamente. (C) y (D) representan el máximo extraído de dichos mapas para 532, 633 y 785 nm. (E), (G) e (I) representan la distribución del campo eléctrico en la superficie de la muestra Au10 para 532, 633 y 785 nm respectivamente. (F), (H) y (J) representan la distribución del campo eléctrico en la superficie de la muestra Au20 para 532, 633 y 785 nm respectivamente. La escala representa 200 nm.

En primer lugar, el efecto de la longitud de onda es evidente y similar en ambas polarizaciones, los valores más altos aparecen para longitudes de onda por encima de 600 nm y hasta el infrarrojo cercano. Por debajo de 600 nm los valores de $|\vec{E}|/|\vec{E}_0|$ son hasta cinco veces más bajos que para longitudes de onda mayores. Todos los mapas de campo ilustran este efecto. Por ejemplo, para la polarización longitudinal y 532 nm el aumento

de campo se encuentra en el rango 1-5, pero para 633 y 785 nm el valor máximo aumenta hasta 30. Lo mismo ocurre para la polarización transversal. La razón de este desplazamiento del aumento del campo eléctrico hacia longitudes de onda rojas e infrarrojas se debe al fuerte acoplamiento de las estructuras individuales, que hace que la LSPR se ensanche y desplace hacia longitudes de onda mayores [54, 55]. La dirección de polarización de la luz afecta sobre todo a la distribución espacial del aumento de campo. En una nanocolumna aislada la polarización longitudinal concentra el aumento del campo eléctrico en sus extremos y la polarización transversal en el lateral de la partícula, siendo generalmente más intenso el primero. En este caso se observa la misma distribución geométrica que para una partícula aislada, pero con una intensidad similar, debido de nuevo al acoplamiento de múltiples partículas. Esta dependencia con la polarización es un resultado similar al observado experimentalmente en las medidas s-SNOM.

Los espectros SERS de CV se muestran en la Figura 5.9 para longitudes de onda de excitación de 532, 633 y 785 nm (5.9A para la muestra Au10 y 5.9B para la muestra Au20). El uso de estas longitudes de onda permite comprobar su funcionamiento en el espectro de frecuencias visible-NIR. El espectro SERS del CV se detecta en todos los sustratos (no se ha detectado señal de SERS en sustratos de Si preparados siguiendo la misma metodología) para todas las longitudes de onda de excitación, lo que indica que los sustratos se comportan como un sensor de banda ancha en la mayor parte del espectro visible-NIR. Sin embargo, los modos vibracionales de la molécula se resuelven mejor para longitudes de onda mayores. Esto podría indicar que el máximo del campo cercano se desplaza hacia longitudes de onda rojas e infrarrojas, en consonancia con los resultados de FDTD pues, además, la sección diferencial Raman a 532 nm es ligeramente superior que para longitudes de onda superiores a 600 nm [152]. Sin embargo, es complicado cuantificar este efecto debido a la presencia de una señal de fondo que acompaña a la señal SERS y que proviene del aumento de la fluorescencia de la molécula. La fluorescencia amplificada por superficie depende de la proximidad de la molécula a la superficie del metal, que afecta a los procesos de decaimiento radiativos y no radiativos, por lo que en ciertos casos la desactivación de la fluorescencia tiene lugar sólo a nivel parcial y parte de la señal Raman queda oculta bajo la alta fluorescencia [152–157]. Este fenómeno es probablemente el que tiene lugar en los espectros SERS

a 532 nm. Aún así, el comportamiento de los sustratos es bastante bueno para propósitos generales.

Figura 5.9: Espectros Raman de las muestras fabricadas para la muestra Au10 (A) y Au20 (B) y longitudes de onda de excitación de 532 (0.14 mW), 633 (0.08 mW) y 785 nm (2.35 mW). El fondo de los espectros ha sido sustraído. La escala en vertical representa 1000 cuentas.

Para comprobar la homogeneidad espacial de los sustratos, también se realizan mapas SERS, cuyos resultados se recogen en la Figura 5.10. Los mapas recogen la intensidad del primer modo del CV ($\sim 205 \text{ cm}^{-1}$) con un tiempo de integración de 2 segundos y una potencia de $\sim 1 \text{ mW}$. Las Figuras 5.10A y 5.10B representan los mapas de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ con una resolución espacial de $5 \mu\text{m}$ para las muestras Au10 y Au20, respectivamente. La homogeneidad de los sustratos es evidente, como se demuestra también en el histograma de intensidades de la Figura 5.10C, que representa el valor medio y la desviación estándar de la señal de los mapas anteriores.

Finalmente, resulta de interés comparar el comportamiento de estas muestras nanocolumnares con sustratos similares fabricados con la misma técnica o por medio de litografía. Morfológicamente, la principal diferencia entre sustratos fabricados por litografía [129, 158–163] y sustratos fabricados con la técnica aquí aplicada es la posibilidad de fabricar estructuras periódicas ordenadas que ofrece la primera técnica. Esto da una mayor flexibilidad para sintonizar la absorción de los sustratos y, por tanto, obtener una mayor sensibilidad para ciertas longitudes de onda. Sin em-

Figura 5.10: Mapas SERS de los sustratos del modo a $\sim 205 \text{ cm}^{-1}$ del CV, medidos a 633 nm con un tiempo de integración de 2 segundos y una potencia de $\sim 1 \text{ mW}$. Se recogen mapas de $100 \times 100 \text{ } \mu\text{m}^2$ con una resolución espacial de $5 \text{ } \mu\text{m}$ (A y B) y su correspondiente análisis estadístico (C).

bargo, numerosos parámetros como la fluencia láser y su longitud de onda, la concentración de analito o la adsorción del analito en el sustrato, entre otros, también afectan a la intensidad final de la señal. Por ello, se puede afirmar que las muestras estudiadas en este capítulo se comportan de manera similar a muestras fabricadas por litografía de sensibilidad media. Además, la pulverización catódica por magnetrón presenta numerosas ventajas frente a los métodos litográficos, porque es una técnica escalable que permite fabricar sustratos en área grande con un coste mucho menor y bajos tiempos de fabricación. También su aplicación es mucho más sencilla si se compara con la complejidad de los métodos litográficos, que involucran diversos pasos y requieren del uso de diversas sustancias químicas como resinas. También debe mencionarse que es posible fabricar estructuras por GLAD con mayor sensibilidad pero a expensas de modificar de modificar el sistema para manteniendo los sustratos a muy bajas temperaturas ($\sim 140^\circ\text{C}$) [164, 165], lo que, de todas formas, conlleva de nuevo a una fabricación más complicada.

5.3 Conclusiones

En este capítulo se ha caracterizado el campo cercano para sustratos de oro nanoestructurados, fabricados mediante pulverización catódica por magnetrón en configuración oblicua. La morfología resultante consiste en nanocolumnas inclinadas, típica del método aplicado. El estudio del campo

cercano se ha realizado combinando medidas experimentales y simulaciones computacionales. Se ha caracterizado la distribución espacial del campo eléctrico y se ha comprobado su utilidad como sustratos de banda ancha para espectroscopía amplificada por superficie, con resultados similares a los que se obtienen con muestras fabricadas mediante técnicas más complejas, como la litografía. La pulverización catódica por magnetrón es una técnica implantada a nivel industrial y, por tanto, apropiada para la fabricación a gran escala de sustratos nanoestructurados a bajo coste y en tiempos de fabricación cortos, al contrario que las técnicas litográficas, más caras y complejas.

6 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Tras presentar en los dos capítulos previos los resultados obtenidos en esta Tesis, en este último Capítulo se presenta un resumen de las principales conclusiones extraídas, así como posibles vías de evolución de las líneas de investigación realizadas.

6.1 Conclusiones

El estudio y análisis de las estructuras plasmónicas, principalmente nanovarillas en disolución y su equivalente sobre un sustrato, nanocolumnas de oro, ha considerado la dispersión morfológica y de tamaño. Mediante la irradiación en disolución de tales estructuras con pulsos láser ultracortos se ha conseguido reducir la dispersión de tal modo que una disolución de nanovarillas se comporta prácticamente como si todas las partículas fueran idénticas. La irradiación láser también se ha utilizado para fabricar nanovarillas ϕ . Finalmente, se ha estudiado en profundidad la distribución de campo cercano en sustratos nanocolumnares de oro, tanto espacial como espectralmente para muestras con diferente dispersión. A continuación se resumen las principales conclusiones obtenidas:

En cuanto a la irradiación con pulsos láser ultracortos para moldear y reducir la dispersión de nanovarillas de oro en disolución:

- La irradiación con pulsos láser ultracortos es una herramienta sencilla que permite reducir la dispersión de la relación de aspecto de las nanovarillas de oro en disolución, de tal modo que la muestra irradiada se comporta prácticamente como si todas las partículas tuvieran la misma relación de aspecto.
- La disminución de la dispersión se basa en una disminución paulatina o moldeado de la relación de aspecto de las nanovarillas en un régimen de irradiación con múltiples pulsos, caracterizado por una muy baja fluencia, de tal modo que la forma y volumen de cada partícula se mantienen casi constantes durante el proceso de moldeado.
- Para el moldeado óptimo de las partículas no sólo se requiere una irradiación multipulso a baja fluencia. La tasa de disipación de energía

de la partícula al medio es también de fundamental importancia: un enfriamiento rápido prácticamente no afecta a la morfología mientras que un enfriamiento lento la modifica drásticamente.

- Existe un balance óptimo entre la energía absorbida por la partícula y su disipación al medio, que se controla mediante la fluencia del láser y la concentración de surfactante alrededor de la partícula, respectivamente.
- Se ha demostrado que este es un método versátil, aplicable a partículas con diferente volumen e irradiando a diferentes longitudes de onda. También se ha demostrado que es posible un moldeo partiendo de muestras con una alta dispersión de tamaños y de relación de aspecto.

En cuanto a la irradiación con pulsos láser ultracortos para fabricar nanovarillas ϕ de oro, que se definen como una forma metaestable en la transformación de nanovarilla a nanoesfera:

- La formación de nanovarillas ϕ de oro ocurre para fluencias superiores a las determinadas para la reducción de la dispersión. En este régimen de irradiación la modificación de la partícula tiene lugar con un único pulso.
- La ventana de energías para la generación de una nanovarilla ϕ es un estrecho rango entre 0.38 y 0.41 eV/átomo. Para energías menores, la forma de la nanovarilla se mantiene constante y para energías mayores la partícula se transforma directamente en una esfera.
- La estrecha ventana de energías limita su producción, generando una fracción de $\sim 25\%$ de nanovarillas ϕ por disolución.
- Un análisis en profundidad de sus propiedades ópticas revela una respuesta híbrida entre la de una nanovarilla y la de una nanoesfera, con contribuciones relativas que dependen la fracción volumétrica.

Por último, en cuanto al estudio del campo cercano generado en sustratos nanocolumnares de oro fabricados por deposición catódica de vapor con magnetron e incidencia oblicua:

- El tiempo de crecimiento, considerando el resto de parámetros constantes, afecta directamente a la dispersión morfológica de las muestras fabricadas. A menor tiempo, las estructuras son de menor volumen y con una distribución de diámetros normal y más estrecha. Un mayor tiempo aumenta su volumen y dispersión, con una distribución de diámetros log-normal.
- Esta distribución afecta a su comportamiento óptico. En el campo lejano, una mayor dispersión reduce la reflectancia de las muestras debido a que incrementa la reflectancia difusa.
- En cuanto al campo cercano, este tipo de muestras contienen una alta densidad de puntos calientes en el espacio entre las columnas. Aunque su distribución es aleatoria, presentan un alto nivel de homogeneidad, por lo que son muy apropiadas para aplicaciones de detección ampliada por superficie.
- Las muestras se han probado con éxito como sustratos de SERS en el rango de longitud de onda visible-IR. El acoplamiento entre las distintas estructuras individuales ensancha y desplaza la absorción hacia el rojo, lo que hace que estas muestras tengan una buena señal de SERS en dicho rango. Además, presentan una alta homogeneidad.
- Debido al método de fabricación, las estructuras nanocolumnares presentan importantes ventajas sobre aquellas obtenidas por medio de otros métodos debido su sencillez, escalabilidad, implantación industrial y fabricación de grandes áreas en poco tiempo.

6.2 Trabajo futuro

A partir de las líneas de investigación llevadas a cabo en esta Tesis, se pueden plantear trabajos futuros de importancia científica y tecnológica relacionados con la irradiación y modificación de nanopartículas con pulsos láser y con las aplicaciones de sustratos nanoestructurados.

Dentro de la irradiación de nanopartículas en disolución:

- Irradiación de nanopartículas bimetálicas para obtener nanopartículas aleadas. La combinación de otros metales con el oro para generar

aleaciones Au:Metal(Ag, Pt, Pd, Ni) puede aplicarse para mejorar las propiedades ópticas, catalíticas o incluso magnéticas de las nanopartículas plasmónicas.

- Irradiación de clústeres de nanovarilla-esfera bimetálicas para obtener nuevas estructuras por soldado. El acoplamiento a la superficie de una nanovarilla de otros metales (Ag, Pt, Pd, Ni) en forma de nanoesferas puede ser útil para mejorar sus propiedades catalíticas, ópticas o magnéticas.
- Irradiación de partículas para obtener nuevas estructuras como nanoesferas huecas. En este caso, la generación de nanopartículas huecas podría ser útil para acumular en su interior gases como el hidrógeno y su posterior liberación.

En cuanto a los sustratos plasmónicos nanoestructurados:

- Fabricación de estructuras plasmónicas con otros metales: cobre, plata, platino, aleaciones. Diferentes metales pueden ser útiles para mejorar la sensibilidad de los sustratos a otras longitudes de onda o para su uso en diferentes aplicaciones.
- Implementación de estas estructuras en otro tipo de aplicaciones diferentes: catálisis, fotovoltaica, generación de hidrógeno, etc.

PUBLICACIONES, CONFERENCIAS Y ESTADÍSTICAS

Publicaciones recogidas en esta Tesis:

1. G. González-Rubio, P. Díaz-Núñez, A. Rivera, A. Prada, et al. “Femtosecond laser reshaping yields gold nanorods with ultranarrow surface plasmon resonances”. *Science* 358, 6363 (2017), 640–644.
2. P. Díaz-Núñez, G. González-Rubio, A. Prada, J. González-Izquierdo, et al. “Using Femtosecond Laser Irradiation to Grow the Belly of Gold Nanorods”. *The Journal of Physical Chemistry C* 122, 34 (2018), 19816–19822.
3. P. Díaz-Núñez, J. M. García-Martín, M. Ujué-González, R. González-Arrabal, et al. “On the large near-field enhancement produced on nanocolumnar gold substrates”. *Scientific Reports*. Enviado.

Otras publicaciones no recogidas en esta Tesis:

4. O. Peña-Rodríguez, M. L. Crespillo, P. Díaz-Núñez, J. M. Perlado, et al. “In situ monitoring the optical properties of dielectric materials during ion irradiation”. *Optical Materials Express* 6 (2016), 734–742.
5. O. Peña-Rodríguez, P. Díaz-Núñez, V. Rodríguez-Iglesias, L. Montaña-Priede, et al. “Near- and far-field optical response of eccentric nanoshells”. *Nanoscale Research Letters* 12, 1 (2017), 16.
6. P. Díaz-Núñez, J. González-Izquierdo, G. González-Rubio, A. Guerrero-Martínez, A. Rivera, J. Manuel Perlado, L. Bañares and O. Peña-Rodríguez. “Effect of Organic Stabilizers on Silver Nanoparticles Fabricated by Femtosecond Pulsed Laser Ablation”. *Applied Sciences* 7, 8 (2017), 793.
7. J. P. Coelho, J. Osío Barcina, E. Junquera, E. Aicart et al. “Supramolecular Control over the Interparticle Distance in Gold Nanoparticle Arrays by Cyclodextrin Polyrotaxanes”. *Nanomaterials* 8, 3 (2018), 168.

8. G. González-Rubio, V. Kumar, P. Llombart, P. Díaz-Núñez, et al. “Disconnecting Symmetry Breacking from Seeded Growth for Reproducible Synthesis of High Quality Gold Nanorods”. *ACS Nano*. Aceptado, abril 2019.
9. U. Pal, D. N. Castillo-López, M. G. Carcaño-Montiel, L. López Reyes, et al. “Nanoparticle Assembled Gold Microtubes built on Fungi Templates and their Outstanding Performance in SERS-based Molecular Sensing”. *ACS Applied Nano Materials*. Aceptado, abril 2019.

Conferencias:

1. Computer Simulation of Radiation Effects in Solids (COSIRES) conference, 2014, Alicante (España), 8 al 13 de junio de 2014: Optical properties of silica irradiated with swift heavy ions. O. Peña-Rodríguez, P. Díaz-Núñez, A. Rivera, A. Prada, M. Crespillo, J. M. Perlado, J. Olivares. Presentación oral.
2. NanoSpain 2016 conference, 2016, Logroño (España), 15 al 18 de marzo de 2016: Effect of organic stabilizers over silver nanoparticles fabricated by femtosecond pulsed laser ablation. P. Díaz-Núñez, J. González-Izquierdo, G. González-Rubio, A. Guerrero-Martínez, A. Rivera, J. M. Perlado, L. Bañares and O. Peña-Rodríguez. Presentación oral.
3. 19th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-19), Versalles (Francia), 2 al 7 de julio de 2017: In situ monitoring the surface density kinetics of silica irradiated with swift heavy ions. P. Díaz-Núñez, A. Rodríguez Páramo, O. Peña-Rodríguez, M. Crespillo, F. Sordo, A. Prada, J. M. Perlado, A. Rivera, J. Olivares. Presentación oral.
4. NanoSD, 2018, Madrid (España), 11 al 12 de diciembre de 2018: Fabrication of ultra-monodisperse colloidal gold nanorods by means of femtosecond laser irradiation. G. González-Rubio, P. Díaz-Núñez, A. Rivera, A. Prada, G. Tardajos, J. González-Izquierdo, L. Bañares, P. Llombart, L. G. Macdowell, M. Alcolea Palafox, L. M. Liz-Marzán, O. Peña-Rodríguez, A. Guerrero-Martínez. Presentación oral (Keynote).

Estancias realizadas:

1. Facultad de Ciencias, Universidad de Oviedo. Duración: del 1 al 28 de febrero de 2018 y del 14 de mayo al 22 de junio de 2018. Se realizaron medidas de microscopía óptica de campo cercano de dispersión en nanocolumnas metálicas depositadas es sustrato de diferentes metales. Supervisor: Dr. Pablo Alonso González.
2. CICbiomaGune, San Sebastián, del 1 de marzo al 1 de mayo de 2018. Se realizaron medidad de espectrocopía Raman amplificada por superficie de los mismos sustratos. Supervisor: Prof. Luis M. Liz-Marzán.

REFERENCIAS

- [1] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, and C. Higgitt. “The Lycurgus Cup — A Roman Nanotechnology”. *Gold Bulletin* 40, 4 (2007), 270–277.
- [2] D. Barchiesi. “Lycurgus Cup: Inverse Problem using Photographs for Characterization of Matter”. *J. Opt. Soc. Am. A* 32, 8 (2015), 1544–1555.
- [3] M. Faraday. “X. The Bakerian Lecture. Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light”. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 147 (1857), 145–181.
- [4] G. Mie. “Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell Kolloidaler Metallösungen”. *Annalen der Physik* 330, 3 (1908), 377–445.
- [5] P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed. “Au Nanoparticles Target Cancer”. *Nano Today* 2, 1 (2007), 18–29.
- [6] P. Alivisatos. “The Use of Nanocrystals in Biological Detection”. *Nature Biotechnology* 22 (2003), 47–52.
- [7] P. Ghosh, G. Han, M. De, C. K. Kim, et al. “Gold Nanoparticles in Delivery Applications”. *Advanced Drug Delivery Reviews* 60, 11 (2008), 1307–1315.
- [8] I. H. El-Sayed, X. Huang, and M. A. El-Sayed. “Surface Plasmon Resonance Scattering and Absorption of anti-EGFR Antibody Conjugated Gold Nanoparticles in Cancer Diagnostics: Applications in Oral Cancer”. *Nano Letters* 5, 5 (2005), 829–834.
- [9] R. Ahijado-Guzmán, G. González-Rubio, J. G. Izquierdo, L. Bañares, et al. “Intracellular pH-Induced Tip-to-Tip Assembly of Gold Nanorods for Enhanced Plasmonic Photothermal Therapy”. *ACS Omega* 1, 3 (2016), 388–395.
- [10] P. Wang, B. Huang, Y. Dai, and M.-H. Whangbo. “Plasmonic Photocatalysts: Harvesting Visible Light with Noble Metal Nanoparticles”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012), 9813–9825.
- [11] Y. Negrín-Montecelo, M. Comesaña-Hermo, X.-T. Kong, B. Rodríguez-González, et al. “Traveling Hot Spots in Plasmonic Photocatalysis: Manipulating Interparticle Spacing for Real-Time Control of Electron Injection”. *ChemCatChem* 10, 7 (2018), 1561–1565.
- [12] F. Shaik, I. Peer, P. K. Jain, and L. Amirav. “Plasmon-Enhanced Multicarrier Photocatalysis”. *Nano Letters* 18, 7 (2018), 4370–4376.
- [13] H. A. Atwater and A. Polman. “Plasmonics for Improved Photovoltaic Devices”. *Nature Materials* 9, 3 (2010), 205–213.
- [14] J. R. Cole and N. J. Halas. “Optimized Plasmonic Nanoparticle Distributions for Solar Spectrum Harvesting”. *Applied Physics Letters* 89, 15 (2006), 153120.
- [15] C. Clavero. “Plasmon-induced Hot-electron Generation at Nanoparticle/Metal-oxide Interfaces for Photovoltaic and Photocatalytic Devices”. *Nature Photonics* 8 (2014), 95–103.

- [16] S. Mubeen, J. Lee, N. Singh, S. Krämer, et al. “An Autonomous Photosynthetic Device in which all Charge Carriers Derive from Surface Plasmons”. *Nature Nanotechnology* 8 (2013), 247–251.
- [17] P. A. Mosier-Boss and P. A. Mosier-Boss. “Review of SERS Substrates for Chemical Sensing”. *Nanomaterials* 7, 6 (2017), 142.
- [18] D. Cialla, A. März, R. Böhme, F. Theil, et al. “Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): progress and trends”. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 403, 1 (2012), 27–54.
- [19] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan. “Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode”. *Chemical Physics Letters* 26, 2 (1974), 163–166.
- [20] R. F. Aroca, D. J. Ross, and C. Domingo. “Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy”. *Applied Spectroscopy* 58, 11 (2004), 324A–338A.
- [21] J. R. Lakowicz. “Plasmonics in Biology and Plasmon-Controlled Fluorescence”. *Plasmonics* 1, 1 (2006), 5–33.
- [22] E. Fort and S. Grésillon. “Surface Enhanced Fluorescence”. *Journal of Physics D: Applied Physics* 41, 1 (2007), 013001.
- [23] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz. “The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment”. *The Journal of Physical Chemistry B* 107, 3 (2003), 668–677.
- [24] L. M. Liz-Marzán. “Nanometals: Formation and Color”. *Materials Today* 7, 2 (2004), 26–31.
- [25] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed. “Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes”. *Chemical Reviews* 105, 4 (2005), 1025–1102.
- [26] K.-S. Lee and M. A. El-Sayed. “Dependence of the Enhanced Optical Scattering Efficiency Relative to That of Absorption for Gold Metal Nanorods on Aspect Ratio, Size, End-Cap Shape, and Medium Refractive Index”. *The Journal of Physical Chemistry B* 109, 43 (2005), 20331–20338.
- [27] C. Pecharromán, J. Pérez-Juste, G. Mata-Osoro, L. M. Liz-Marzán, et al. “Redshift of Surface Plasmon Modes of Small Gold Rods due to their Atomic Roughness and End-Cap Geometry”. *Phys. Rev. B* 77 (2008), 035418.
- [28] S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht, and M. A. El-Sayed. “How Long Does it Take to Melt a Gold Nanorod?: A Femtosecond Pump–Probe Absorption Spectroscopic Study”. *Chemical Physics Letters* 315, 1 (1999), 12–18.
- [29] S. Link, C. Burda, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, et al. “Laser Photothermal Melting and Fragmentation of Gold Nanorods: Energy and Laser Pulse-Width Dependence”. *The Journal of Physical Chemistry A* 103, 9 (1999), 1165–1170.
- [30] S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht, and M. A. El-Sayed. “Laser-Induced Shape Changes of Colloidal Gold Nanorods Using Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses”. *The Journal of Physical Chemistry B* 104, 26 (2000), 6152–6163.

-
- [31] S.-S. Chang, C.-W. Shih, C.-D. Chen, W.-C. Lai, et al. “The Shape Transition of Gold Nanorods”. *Langmuir* 15, 3 (1999), 701–709.
 - [32] S. Link, Z. L. Wang, and M. A. El-Sayed. “How Does a Gold Nanorod Melt?” *The Journal of Physical Chemistry B* 104, 33 (2000), 7867–7870.
 - [33] T. S. Ahmadi, S. L. Logunov, and M. A. El-Sayed. “Picosecond Dynamics of Colloidal Gold Nanoparticles”. *The Journal of Physical Chemistry* 100, 20 (1996), 8053–8056.
 - [34] S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed, J. T. Khoury, et al. “Electron Dynamics of Passivated Gold Nanocrystals Probed by Subpicosecond Transient Absorption Spectroscopy”. *The Journal of Physical Chemistry B* 101, 19 (1997), 3713–3719.
 - [35] D. Werner, A. Furube, T. Okamoto, and S. Hashimoto. “Femtosecond Laser-Induced Size Reduction of Aqueous Gold Nanoparticles: In Situ and Pump-Probe Spectroscopy Investigations Revealing Coulomb Explosion”. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 17 (2011), 8503–8512.
 - [36] S. Link, C. Burda, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, et al. “Femtosecond Transient-Absorption Dynamics of Colloidal Gold Nanorods: Shape Independence of the Electron-Phonon Relaxation Time”. *Phys. Rev. B* 61 (2000), 6086–6090.
 - [37] M. B. Mohamed, T. S. Ahmadi, S. Link, M. Braun, et al. “Hot Electron and Phonon Dynamics of Gold Nanoparticles Embedded in a Gel Matrix”. *Chemical Physics Letters* 343, 1 (2001), 55–63.
 - [38] S. Link, A. Furube, M. B. Mohamed, T. Asahi, et al. “Hot Electron Relaxation Dynamics of Gold Nanoparticles Embedded in MgSO_4 Powder Compared to Solution: The Effect of the Surrounding Medium”. *The Journal of Physical Chemistry B* 106, 5 (2002), 945–955.
 - [39] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998.
 - [40] S. A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer US, 2007.
 - [41] J. Jackson. *Classical electrodynamics*. Wiley, 1999.
 - [42] F. Wooten. *Optical Properties of Solids*. Academic Press, 1972.
 - [43] A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, and M. L. Majewski. “Optical Properties of Metallic Films for Vertical-Cavity Optoelectronic Devices”. *Appl. Opt.* 37, 22 (1998), 5271–5283.
 - [44] P. B. Johnson and R. W. Christy. “Optical Constants of the Noble Metals”. *Phys. Rev. B* 6 (1972), 4370–4379.
 - [45] A. Derkachova, K. Kolwas, and I. Demchenko. “Dielectric Function for Gold in Plasmonics Applications: Size Dependence of Plasmon Resonance Frequencies and Damping Rates for Nanospheres”. *Plasmonics* 11, 3 (2016), 941–951.

- [46] M. Moskovits. “Surface Roughness and the Enhanced Intensity of Raman Scattering by Molecules Adsorbed on Metals”. *The Journal of Chemical Physics* 69, 9 (1978), 4159–4161.
- [47] S. L. Kleinman, R. R. Frontiera, A.-I. Henry, J. A. Dieringer, et al. “Creating, Characterizing, and Controlling Chemistry with SERS Hot Spots”. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, 1 (2012), 21–36.
- [48] Y. Huang, Q. Zhou, M. Hou, L. Ma, et al. “Nanogap Effects on Near- and Far-field Plasmonic Behaviors of Metallic Nanoparticle Dimers”. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17, 43 (2015), 29293–29298.
- [49] G. Macias, M. Alba, L. F. Marsal, and A. Mihi. “Surface Roughness Boosts the SERS Performance of Imprinted Plasmonic Architectures”. *Journal of Materials Chemistry C* 4, 18 (2016), 3970–3975.
- [50] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, et al. “Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers”. *Nano Letters* 4, 5 (2004), 899–903.
- [51] E. Prodan and P. Nordlander. “Plasmon hybridization in spherical nanoparticles”. *The Journal of Chemical Physics* 120, 11 (2004), 5444–5454.
- [52] Y. Wu and P. Nordlander. “Plasmon hybridization in nanoshells with a nonconcentric core”. *The Journal of Chemical Physics* 125, 12 (2006), 124708.
- [53] K. Bao, H. Sobhani, and P. Nordlander. “Plasmon hybridization for real metals”. *Chinese Science Bulletin* 55, 24 (2010), 2629–2634.
- [54] P. K. Jain and M. A. El-Sayed. “Plasmonic Coupling in Noble Metal Nanostructures”. *Chemical Physics Letters* 487, 4 (2010), 153–164.
- [55] C. Hanske, M. Tebbe, C. Kuttner, V. Bieber, et al. “Strongly Coupled Plasmonic Modes on Macroscopic Areas via Template-Assisted Colloidal Self-Assembly”. *Nano Letters* 14, 12 (2014), 6863–6871.
- [56] O. Peña-Rodríguez, P. Díaz-Núñez, V. Rodríguez-Iglesias, L. Montaña-Priede, et al. “Near- and Far-Field Optical Response of Eccentric Nanoshells”. *Nanoscale Research Letters* 12, 1 (2017), 16.
- [57] S. Simoncelli, Y. Li, E. Cortés, and S. A. Maier. “Imaging Plasmon Hybridization of Fano Resonances via Hot-Electron-Mediated Absorption Mapping”. *Nano Letters* 18, 6 (2018), 3400–3406.
- [58] C. Rulliere. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*. Springer, 2005.
- [59] C.-K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, et al. “Femtosecond-Tunable Measurement of Electron Thermalization in Gold”. *Phys. Rev. B* 50 (1994), 15337–15348.
- [60] S. Link and a. M. A. El-Sayed. “Optical Properties and Ultrafast Dynamics of Metallic Nanocrystals”. *Annual Review of Physical Chemistry* 54, 1 (2003), 331–366.

-
- [61] H. E. Elsayed-Ali, T. Juhasz, G. O. Smith, and W. E. Bron. “Femtosecond Thermorefectivity and Thermotransmissivity of Polycrystalline and Single-Crystalline Gold Films”. *Phys. Rev. B* 43 (1991), 4488–4491.
- [62] E. J. Heilweil and R. M. Hochstrasser. “Nonlinear Spectroscopy and Picosecond Transient Grating Study of Colloidal Gold”. *The Journal of Chemical Physics* 82, 11 (1985), 4762–4770.
- [63] T. Inagaki, K. Kagami, and E. T. Arakawa. “Photoacoustic Study of Surface Plasmons in Metals”. *Appl. Opt.* 21, 5 (1982), 949–954.
- [64] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, and J. Bokor. “Direct Measurement of Nonequilibrium Electron-Energy Distributions in Subpicosecond Laser-Heated Gold Films”. *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), 2834–2837.
- [65] C.-K. Sun, F. Vallée, L. Acioli, E. P. Ippen, et al. “Femtosecond Investigation of Electron Thermalization in Gold”. *Phys. Rev. B* 48 (1993), 12365–12368.
- [66] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, J. G. Fujimoto, and G. L. Eesley. “Femtosecond Studies of Nonequilibrium Electronic Processes in Metals”. *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), 1680–1683.
- [67] S. D. Brorson, A. Kazeroonian, J. S. Moodera, D. W. Face, et al. “Femtosecond Room-Temperature Measurement of the Electron-Phonon Coupling Constant γ in Metallic Superconductors”. *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990), 2172–2175.
- [68] O. Ekici, R. K. Harrison, N. J. Durr, D. S. Eversole, et al. “Thermal Analysis of Gold Nanorods Heated with Femtosecond Laser Pulses”. *Journal of Physics D: Applied Physics* 41, 18 (2008), 185501.
- [69] S. C. Nguyen, Q. Zhang, K. Manthiram, X. Ye, et al. “Study of Heat Transfer Dynamics from Gold Nanorods to the Environment via Time-Resolved Infrared Spectroscopy”. *ACS Nano* 10, 2 (2016), 2144–2151.
- [70] K. Wu, J. Chen, J. R. McBride, and T. Lian. “Efficient Hot-Electron Transfer by a Plasmon-Induced Interfacial Charge-Transfer Transition”. *Science* 349, 6248 (2015), 632–635.
- [71] C. Boerigter, U. Aslam, and S. Linic. “Mechanism of Charge Transfer from Plasmonic Nanostructures to Chemically Attached Materials”. *ACS Nano* 10, 6 (2016), 6108–6115.
- [72] M. L. Brongersma, N. J. Halas, and P. Nordlander. “Plasmon-induced hot carrier science and technology”. *Nature Nanotechnology* 10, 1 (2015), 25–34.
- [73] A. O. Govorov, H. Zhang, and Y. K. Gun’ko. “Theory of Photoinjection of Hot Plasmonic Carriers from Metal Nanostructures into Semiconductors and Surface Molecules”. *The Journal of Physical Chemistry C* 117, 32 (2013), 16616–16631.
- [74] L. Zhou, D. F. Swearer, C. Zhang, H. Robatjazi, et al. “Quantifying Hot Carrier and Thermal Contributions in Plasmonic Photocatalysis”. *Science* 362, 6410 (2018), 69–72.

- [75] M. Gordel, J. Olesiak-Banska, K. Matczyszyn, C. Nogues, et al. “Post-Synthesis Reshaping of Gold Nanorods Using a Femtosecond Laser”. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 1 (2013), 71–78.
- [76] G. González-Rubio, J. González-Izquierdo, L. Bañares, G. Tardajos, et al. “Femtosecond Laser-Controlled Tip-to-Tip Assembly and Welding of Gold Nanorods”. *Nano Letters* 15, 12 (2015), 8282–8288.
- [77] P. C. Waterman. “Symmetry, Unitarity, and Geometry in Electromagnetic Scattering”. *Phys. Rev. D* 3 (1971), 825–839.
- [78] M. I. Mishchenko. “Light Scattering by Randomly Oriented Axially Symmetric Particles”. *J. Opt. Soc. Am. A* 8, 6 (1991), 871–882.
- [79] M. I. Mishchenko and L. D. Travis. “T-matrix Computations of Light Scattering by Large Spheroidal Particles”. *Optics Communications* 109, 1 (1994), 16–21.
- [80] M. I. Mishchenko, L. D. Travis, and A. A. Lacis. *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles*. Cambridge University Press, 2002.
- [81] B. T. Draine and P. J. Flatau. “Discrete-Dipole Approximation for Scattering Calculations”. *J. Opt. Soc. Am. A* 11, 4 (1994), 1491–1499.
- [82] A. Taflove and S. C. Hagness. *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method*. Artech House, 2005.
- [83] A. Taflove, A. F. Oskooi, and S. G. Johnson. *Advances in FDTD Computational Electrodynamics: Photonics and Nanotechnology*. Artech House, 2013.
- [84] A. F. Oskooi, D. Roundy, M. Ibanescu, P. Bermel, et al. “Meep: A Flexible Free-Software Package for Electromagnetic Simulations by the FDTD Method”. *Computer Physics Communications* 181, 3 (2010), 687–702.
- [85] K. Yee. “Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell’s Equations in Isotropic Media”. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* 14, 3 (1966), 302–307.
- [86] R. Courant, K. Friedrichs, and H. Lewy. “On the Partial Difference Equations of Mathematical Physics”. *IBM Journal of Research and Development* 11, 2 (1967), 215–234.
- [87] J.-P. Berenger. “A Perfectly Matched Layer for the Absorption of Electromagnetic Waves”. *Journal of Computational Physics* 114, 2 (1994), 185–200.
- [88] Z. Chen, X. Li, A. Taflove, and V. Backman. “Backscattering Enhancement of Light by Nanoparticles Positioned in Localized Optical Intensity Peaks”. *Applied Optics* 45, 4 (2006), 633–638.
- [89] G. González-Rubio, P. Díaz-Núñez, A. Rivera, A. Prada, et al. “Femtosecond Laser Reshaping Yields Gold Nanorods with Ultranarrow Surface Plasmon Resonances”. *Science* 358, 6363 (2017), 640–644.
- [90] P. Díaz-Núñez, G. González-Rubio, A. Prada, J. González Izquierdo, et al. “Using Femtosecond Laser Irradiation To Grow the Belly of Gold Nanorods”. *The Journal of Physical Chemistry C* 122, 34 (2018), 19816–19822.

-
- [91] M. P. Pileni. “Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies”. *Langmuir* 13, 13 (1997), 3266–3276.
- [92] D. V. Talapin, A. L. Rogach, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, et al. “Dynamic Distribution of Growth Rates within the Ensembles of Colloidal II-VI and III-V Semiconductor Nanocrystals as a Factor Governing Their Photoluminescence Efficiency”. *Journal of the American Chemical Society* 124, 20 (2002), 5782–5790.
- [93] D. Zhitomirsky, I. J. Kramer, A. J. Labelle, A. Fischer, et al. “Colloidal Quantum Dot Photovoltaics: The Effect of Polydispersity”. *Nano Letters* 12, 2 (2012), 1007–1012.
- [94] M. Cargnello, V. V. T. Doan-Nguyen, T. R. Gordon, R. E. Diaz, et al. “Control of Metal Nanocrystal Size Reveals Metal-Support Interface Role for Ceria Catalysts”. *Science* 341, 6147 (2013), 771–773.
- [95] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, et al. “Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices”. *Science* 287, 5460 (2000), 1989–1992.
- [96] V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, et al. “Modelling the Optical Response of Gold Nanoparticles”. *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008), 1792–1805.
- [97] M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, R. Bakker, et al. “Demonstration of a Spaser-Based Nanolaser”. *Nature* 460 (2009), 1110–1112.
- [98] X. Fu, B. Chen, J. Tang, M. T. Hassan, et al. “Imaging Rotational Dynamics of Nanoparticles in Liquid by 4D Electron Microscopy”. *Science* 355, 6324 (2017), 494–498.
- [99] R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, et al. “Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms”. *Science* 294, 5548 (2001), 1901–1903.
- [100] Y. Sun and Y. Xia. “Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles”. *Science* 298, 5601 (2002), 2176–2179.
- [101] L. Scarabelli, A. Sánchez-Iglesias, J. Pérez-Juste, and L. M. Liz-Marzán. “A “Tips and Tricks” Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods”. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6, 21 (2015), 4270–4279.
- [102] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy. “Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods”. *The Journal of Physical Chemistry B* 105, 19 (2001), 4065–4067.
- [103] B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed. “Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method”. *Chemistry of Materials* 15, 10 (2003), 1957–1962.
- [104] J. Gao, C. M. Bender, and C. J. Murphy. “Dependence of the Gold Nanorod Aspect Ratio on the Nature of the Directing Surfactant in Aqueous Solution”. *Langmuir* 19, 21 (2003), 9065–9070.

- [105] C. J. Murphy, L. B. Thompson, A. M. Alkilany, P. N. Sisco, et al. “The Many Faces of Gold Nanorods”. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1, 19 (2010), 2867–2875.
- [106] X. Ye, L. Jin, H. Caglayan, J. Chen, et al. “Improved Size-Tunable Synthesis of Monodisperse Gold Nanorods through the Use of Aromatic Additives”. *ACS Nano* 6, 3 (2012), 2804–2817.
- [107] X. Ye, C. Zheng, J. Chen, Y. Gao, et al. “Using Binary Surfactant Mixtures to Simultaneously Improve the Dimensional Tunability and Monodispersity in the Seeded Growth of Gold Nanorods”. *Nano Letters* 13, 2 (2013), 765–771.
- [108] L. Scarabelli, M. Grzelczak, and L. M. Liz-Marzán. “Tuning Gold Nanorod Synthesis through Prereduction with Salicylic Acid”. *Chemistry of Materials* 25, 21 (2013), 4232–4238.
- [109] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri. “NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis”. *Nature Methods* 9 (2012), 671–675.
- [110] P. Kekicheff and O. Spalla. “Refractive Index of Thin Aqueous Films Confined between Two Hydrophobic Surfaces”. *Langmuir* 10, 5 (1994), 1584–1591.
- [111] O. P. Rodríguez, L. Rodríguez-Fernández, V. Rodríguez-Iglesias, G. Kellermann, et al. “Determination of the Size Distribution of Metallic Nanoparticles by Optical Extinction Spectroscopy”. *Appl. Opt.* 48, 3 (2009), 566–572.
- [112] V. Rodríguez-Iglesias, O. Peña-Rodríguez, H. G. Silva-Pereyra, L. Rodríguez-Fernández, et al. “Elongated Gold Nanoparticles Obtained by Ion Implantation in Silica: Characterization and T-Matrix Simulations”. *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 2 (2010), 746–751.
- [113] R. Byrd, P. Lu, J. Nocedal, and C. Zhu. “A Limited Memory Algorithm for Bound Constrained Optimization”. *SIAM Journal on Scientific Computing* 16, 5 (1995), 1190–1208.
- [114] S. Plimpton. “Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics”. *Journal of Computational Physics* 117, 1 (1995), 1–19.
- [115] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw. “Embedded-Atom-Method Functions for the Fcc Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their Alloys”. *Physical Review B* 33, 12 (1986), 7983–7991.
- [116] H. Kurita, A. Takami, and S. Koda. “Size Reduction of Gold Particles in Aqueous Solution by Pulsed Laser Irradiation”. *Applied Physics Letters* 72, 7 (1998), 789–791.
- [117] T. Schneider and E. Stoll. “Molecular-Dynamics Study of a Three-Dimensional One-Component Model for Distortive Phase Transitions”. *Physical Review B* 17, 3 (1978), 1302–1322.
- [118] J. Lombard, T. Biben, and S. Merabia. “Nanobubbles Around Plasmonic Nanoparticles: Thermodynamic Analysis”. *Phys. Rev. E* 91 (2015), 043007.

-
- [119] Y. Horiguchi, K. Honda, Y. Kato, N. Nakashima, et al. “Photothermal Reshaping of Gold Nanorods Depends on the Passivating Layers of the Nanorod Surfaces”. *Langmuir* 24, 20 (2008), 12026–12031.
- [120] S. Gómez-Graña, F. Hubert, F. Testard, A. Guerrero-Martínez, et al. “Surfactant (Bi)Layers on Gold Nanorods”. *Langmuir* 28, 2 (2012), 1453–1459.
- [121] Y. Li, Z. Jiang, X.-M. Lin, H. Wen, et al. “Femtosecond Laser Pulse Driven Melting in Gold Nanorod Aqueous Colloidal Suspension: Identification of a Transition from Stretched to Exponential Kinetics”. *Scientific Reports* 5 (2015), 8146.
- [122] Y. Zhang, C. Yam, and G. C. Schatz. “Fundamental Limitations to Plasmonic Hot-Carrier Solar Cells”. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7, 10 (2016), 1852–1858.
- [123] R. G. Freeman, K. C. Grabar, K. J. Allison, R. M. Bright, et al. “Self-Assembled Metal Colloid Monolayers: An Approach to SERS Substrates”. *Science* 267, 5204 (1995), 1629–1632.
- [124] K. Volk, J. P. S. Fitzgerald, P. Ruckdeschel, M. Retsch, et al. “Reversible Tuning of Visible Wavelength Surface Lattice Resonances in Self-Assembled Hybrid Monolayers”. *Advanced Optical Materials* 5, 9 (2017), 1600971.
- [125] N. J. Greybush, I. Liberal, L. Malassis, J. M. Kikkawa, et al. “Plasmon Resonances in Self-Assembled Two-Dimensional Au Nanocrystal Metamolecules”. *ACS Nano* 11, 3 (2017), 2917–2927.
- [126] J. Paulo Coelho, J. Osío Barcina, E. Junquera, E. Aicart, et al. “Supramolecular Control over the Interparticle Distance in Gold Nanoparticle Arrays by Cyclodextrin Polyrotaxanes”. *Nanomaterials* 8, 3 (2018), 168.
- [127] C. Matricardi, C. Hanske, J. L. Garcia-Pomar, J. Langer, et al. “Gold Nanoparticle Plasmonic Superlattices as Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates”. *ACS Nano* 12, 8 (2018), 8531–8539.
- [128] N. A. Abu Hatab, J. M. Oran, and M. J. Sepaniak. “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates Created via Electron Beam Lithography and Nanotransfer Printing”. *ACS Nano* 2, 2 (2008), 377–385.
- [129] A. Gopinath, S. V. Boriskina, W. R. Premasiri, L. Ziegler, et al. “Plasmonic Nanogalaxies: Multiscale Aperiodic Arrays for Surface-Enhanced Raman Sensing”. *Nano Letters* 9, 11 (2009), 3922–3929.
- [130] Z. Xie, W. Yu, T. Wang, H. Zhang, et al. “Plasmonic Nanolithography: A Review”. *Plasmonics* 6, 3 (2011), 565.
- [131] P. Kelly and R. Arnell. “Magnetron Sputtering: a Review of Recent developments and Applications”. *Vacuum* 56, 3 (2000), 159–172.
- [132] U. Helmersson, M. Lättemann, J. Bohlmark, A. P. Ehiasarian, et al. “Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications”. *Thin Solid Films* 513, 1 (2006), 1–24.

- [133] L. Abelmann and C. Lodder. “Oblique Evaporation and Surface Diffusion”. *Thin Solid Films* 305, 1 (1997), 1–21.
- [134] J. C. Sit, D. Vick, K. Robbie, and M. J. Brett. “Thin Film Microstructure Control Using Glancing Angle Deposition by Sputtering”. *Journal of Materials Research* 14, 4 (1999), 1197–1199.
- [135] K. Robbie, J. C. Sit, and M. J. Brett. “Advanced Techniques for Glancing Angle Deposition”. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 16, 3 (1998), 1115–1122.
- [136] Y. He and Y. Zhao. “Advanced Multi-Component Nanostructures Designed by Dynamic Shadowing Growth”. *Nanoscale* 3, 6 (2011), 2361–2375.
- [137] A. Barranco, A. Borrás, A. R. González-Elipe, and A. Palmero. “Perspectives on Oblique Angle Deposition of Thin Films: from Fundamentals to Devices”. *Progress in Materials Science* 76 (2016), 59–153.
- [138] J. L. Martínez, Y. Gao, and T. López-Ríos. “Surface-Enhanced Raman Scattering of Obliquely Evaporated Ag Films”. *Physical Review B* 33, 8 (1986), 5917–5919.
- [139] J. L. Martínez, Y. Gao, T. López-Ríos, and A. Wirgin. “Anisotropic Surface-Enhanced Raman Scattering at Obliquely Evaporated Ag Films”. *Physical Review B* 35, 18 (1987), 9481–9488.
- [140] Y.-P. Zhao, D.-X. Ye, G.-C. Wang, and T.-M. Lu. “Novel Nano-Column and Nano-Flower Arrays by Glancing Angle Deposition”. *Nano Letters* 2, 4 (2002), 351–354.
- [141] S. B. Chaney, S. Shanmukh, R. A. Dluhy, and Y.-P. Zhao. “Aligned silver Nanorod Arrays Produce High Sensitivity Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates”. *Applied Physics Letters* 87, 3 (2005), 031908.
- [142] D. A. Gish, F. Nsiah, M. T. McDermott, and M. J. Brett. “Localized Surface Plasmon Resonance Biosensor Using Silver Nanostructures Fabricated by Glancing Angle Deposition”. *Analytical Chemistry* 79, 11 (2007), 4228–4232.
- [143] Y. He, Z. Zhang, C. Hoffmann, and Y. Zhao. “Embedding Ag Nanoparticles into MgF₂ Nanorod Arrays”. *Advanced Functional Materials* 18, 11 (2008), 1676–1684.
- [144] J. Fu and Y. Zhao. “Au Nanoparticle based Localized Surface Plasmon Resonance Substrates Fabricated by Dynamic Shadowing Growth”. *Nanotechnology* 21, 17 (2010), 175303.
- [145] Q. Zhou, Y. He, J. Abell, Z. Zhang, et al. “Optical Properties and Surface Enhanced Raman Scattering of L-Shaped Silver Nanorod Arrays”. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 29 (2011), 14131–14140.
- [146] Q. Zhou, Y. He, J. Abell, Z. Zhang, et al. “Surface-Enhanced Raman Scattering from Helical Silver Nanorod Arrays”. *Chemical Communications* 47, 15 (2011), 4466–4468.

-
- [147] X. Zhang, Q. Zhou, W. Wang, L. Shen, et al. "Latticing Vertically Aligned Ag Nanorods to Enhance its SERS Sensitivity". *Materials Research Bulletin* 47, 3 (2012), 921–924.
- [148] M. Keating, S. Song, G. Wei, D. Graham, et al. "Ordered Silver and Copper Nanorod Arrays for Enhanced Raman Scattering Created via Guided Oblique Angle Deposition on Polymer". *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 9 (2014), 4878–4884.
- [149] J. M. García-Martín, R. Alvarez, P. Romero-Gómez, A. Cebollada, et al. "Tilt Angle Control of Nanocolumns Grown by Glancing Angle Sputtering at Variable Argon Pressures". *Applied Physics Letters* 97, 17 (2010), 173103.
- [150] R. Alvarez, J. M. García-Martín, M. Macías-Montero, L. Gonzalez-Garcia, et al. "Growth Regimes of Porous Gold Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering at Oblique Incidence: from Compact to Columnar Microstructures". *Nanotechnology* 24, 4 (2013), 045604.
- [151] A. Vitrey, R. Alvarez, A. Palmero, M. U. González, et al. "Fabrication of Black-Gold Coatings by Glancing Angle Deposition with Sputtering". *Beilstein Journal of Nanotechnology* 8 (2017), 434–439.
- [152] S. A. Meyer, E. C. L. Ru, and P. G. Etchegoin. "Quantifying Resonant Raman Cross Sections with SERS". *The Journal of Physical Chemistry A* 114, 17 (2010), 5515–5519.
- [153] E. C. L. Ru and P. G. Etchegoin. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2009.
- [154] H. Xu, X.-H. Wang, M. P. Persson, H. Q. Xu, et al. "Unified Treatment of Fluorescence and Raman Scattering Processes near Metal Surfaces". *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), 243002.
- [155] P. Bharadwaj and L. Novotny. "Spectral Dependence of Single Molecule Fluorescence Enhancement". *Opt. Express* 15, 21 (2007), 14266–14274.
- [156] E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin, J. Grand, N. Féridj, et al. "Mechanisms of Spectral Profile Modification in Surface-Enhanced Fluorescence". *The Journal of Physical Chemistry C* 111, 44 (2007), 16076–16079.
- [157] C. M. Galloway, P. G. Etchegoin, and E. C. Le Ru. "Ultrafast Nonradiative Decay Rates on Metallic Surfaces by Comparing Surface-Raman and Signals Single Molecules". *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009), 063003.
- [158] Q. Yu, P. Guan, D. Qin, G. Golden, et al. "Inverted Size-Dependence of Surface-Enhanced Raman Scattering on Gold Nanohole and Nanodisk Arrays". *Nano Letters* 8, 7 (2008), 1923–1928.
- [159] K. Li, L. Clime, B. Cui, and T. Veres. "Surface Enhanced Raman Scattering on Long-Range Ordered Noble-Metal Nanocrescent Arrays". *Nanotechnology* 19, 14 (2008), 145305.

- [160] J. Beermann, S. M. Novikov, K. Leosson, and S. I. Bozhevolnyi. “Surface Enhanced Raman Imaging: Periodic Arrays and Individual Metal Nanoparticles”. *Opt. Express* 17, 15 (2009), 12698–12705.
- [161] R. Stosch, F. Yaghobian, T. Weimann, R. J. C. Brown, et al. “Lithographical Gap-Size Engineered Nanoarrays for Surface-Enhanced Raman Probing of Biomarkers”. *Nanotechnology* 22, 10 (2011), 105303.
- [162] W. Yue, Z. Wang, Y. Yang, L. Chen, et al. “Electron-Beam Lithography of Gold Nanostructures for Surface-Enhanced Raman Scattering”. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 22, 12 (2012), 125007.
- [163] A. M. Jubb, Y. Jiao, G. Eres, S. T. Retterer, et al. “Elevated Gold Ellipse Nanoantenna Dimers as Sensitive and Tunable Surface Enhanced Raman Spectroscopy Substrates”. *Nanoscale* 8, 10 (2016), 5641–5648.
- [164] Y.-J. Jen, S. Chan, J.-W. Huang, C.-Y. Jheng, et al. “Self-Shadowing Deposited Pure Metal Nanohelix Arrays and SERS Application”. *Nanoscale Research Letters* 10, 1 (2015), 498.
- [165] Y.-J. Jen, J.-W. Huang, W.-C. Liu, S. Chan, et al. “Glancing Angle Deposited Gold Nanohelix Arrays on Smooth Glass as Three-Dimensional SERS Substrates”. *Opt. Mater. Express* 6, 3 (2016), 697–704.