



***Facultad
de
Ciencias***

**SIMULACIÓN DE PLASMONES EN
NANOPARTÍCULAS DE ORO**
(Simulation of plasmons in gold nanoparticles)

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autor: Sergio Portilla Martínez

Director: Pablo García Fernández

Co-Directora: Yael Gutiérrez Vela

Junio - 2021

ABSTRACT. Metallic nanoparticles have an extraordinary ability to convert electromagnetic energy into heat. Their fine optical properties have created much interest in the scientific community, leading to a full new topic called Thermoplasmonics [B, 18]. In this document we study the plasmons on gold nanoparticles. Historically, it has been arduous to characterize the optical properties of nanoparticles smaller than 10 nm due to the lack of accurate experimental measures and solid quantum models. Here we try to simulate gold nanoparticles *ab initio*, using first [S, 02] and second [GI, 16] principles methods that take into account the quantum nature of light-matter interactions. Moreover, we revisit the classical take on the problem: Mie's Theory. We split our work in three sections: I) classical theory, II) simulation of optical properties of bulk gold using first principles and III) simulation of optical properties of gold nanoparticles using second principles.

KEY WORDS: Gold nanoparticles, plasmonics, optical properties, first principles, second principles.

RESUMEN. Las nanopartículas metálicas poseen una capacidad extraordinaria para transformar energía electromagnética en calor. Sus buenas propiedades ópticas han atraído el interés de la comunidad científica, incluso originando un nuevo campo: la Termoplasmonia [B, 18]. Dedicamos este trabajo al estudio de los plasmones sobre nanopartículas de oro. Históricamente, la caracterización de las propiedades ópticas de las nanopartículas más pequeñas que 10 nm ha sido problemática, debido a la escasez de medidas experimentales precisas y modelos cuánticos consistentes. En este trabajo proponemos simular nanopartículas de oro *ab initio*, con técnicas de primeros [S, 02] y segundos [GI, 16] principios, respetando la naturaleza cuántica de la interacción luz-materia. Además, revisamos el enfoque clásico al problema: la Teoría de Mie. Dividimos el trabajo en tres secciones: I) teoría clásica, II) simulación de las propiedades ópticas del oro sólido con primeros principios y III) simulación de las propiedades ópticas de nanopartículas de oro con segundos principios.

PALABRAS CLAVE: Nanopartículas de oro, plasmónica, propiedades ópticas, primeros principios, segundos principios.

Índice

| | |
|--|-----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Motivación del trabajo | 1 |
| 1.2. Revisión del proyecto | 3 |
| 1.3. Aplicaciones tecnológicas | 4 |
| 2. Teoría clásica | 6 |
| 2.1. Primeros pasos | 6 |
| 2.2. Teoría de Mie | 7 |
| 2.3. Límite partícula pequeña | 10 |
| 3. Métodos computacionales | 12 |
| 3.1. Aproximación adiabática y de Born-Oppenheimer | 12 |
| 3.2. Hartree-Fock | 13 |
| 3.3. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) | 15 |
| 3.4. Segundos principios | 16 |
| 3.5. Evolución temporal | 19 |
| 3.6. Espectroscopía en TD-SPDFIT | 20 |
| 3.7. Relaciones de Kramers-Kronig | 21 |
| 3.8. Construcción del modelo | 22 |
| 3.9. Modelo de enlace fuerte | 22 |
| 3.10. Programas usados | 23 |
| 4. Resultados y análisis | 25 |
| 4.1. Primeros principios | 25 |
| 4.1.1. Bandas del oro | 26 |
| 4.1.2. Propiedades ópticas | 29 |
| 4.2. Obtención del modelo de segundos principios | 31 |
| 4.2.1. Wannierización | 31 |
| 4.2.2. Enlace fuerte | 32 |
| 4.3. Nanopartículas: teoría clásica | 36 |
| 4.4. Nanopartículas: segundos principios | 38 |
| 4.4.1. Construcción del modelo | 38 |
| 4.4.2. Propiedades ópticas | 39 |
| 5. Conclusiones | 41 |
| A. Códigos | 43 |
| A.1. Secciones eficaces clásicas | 43 |
| A.2. Generador de modelos | 46 |
| Bibliografía | 52 |

CAPÍTULO 1

Introducción



1.1. Motivación del trabajo

En el año 1959, el célebre físico Richard Feynman expuso una conferencia titulada *There's Plenty of Room at the Bottom*, en defensa del potencial de la nanotecnología [F, 59]. Feynman consideraba que la manipulación individualizada de los átomos abriría la puerta a todo un nuevo mundo tecnológico, cuya única limitación sería la propia imaginación. Esta breve obra, que en su momento rozaba la ciencia ficción, pasó inadvertida durante las décadas siguientes y fue recuperada en los años 80 por los adeptos de la nanotecnología, como base de credibilidad científica. Sesenta años más tarde: un microchip contiene hasta 50.000 millones de transistores y la nanotecnología está a la orden del día.

En esta campaña juegan un papel crucial las nanopartículas. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define nanopartícula como «partícula cuyas dimensiones se encuentran entre 1 y 100 nm» [VDH, 12]. En esta escala, las propiedades de la materia difieren extraordinariamente de lo que vemos en el mundo macroscópico. Difieren incluso de aquellas partículas que, aún siendo muy pequeñas, no llegan a la escala nanométrica, como las micropartículas.

Estas propiedades extraordinarias pueden manifestarse de muchas formas: en su punto de fusión, en la conductividad eléctrica, en sus reacciones químicas, etc. Ya es casi costumbre culpar a la Mecánica Cuántica de todos los fenómenos inusuales que ocurren en el mundo de las pequeñas cosas. Sin embargo, en esta ocasión, no es la única culpable: las teorías clásicas también predicen un comportamiento peculiar de la materia en la escala nanométrica, como veremos en este trabajo.

Una de las propiedades extraordinarias de las nanopartículas es su capacidad de transformar

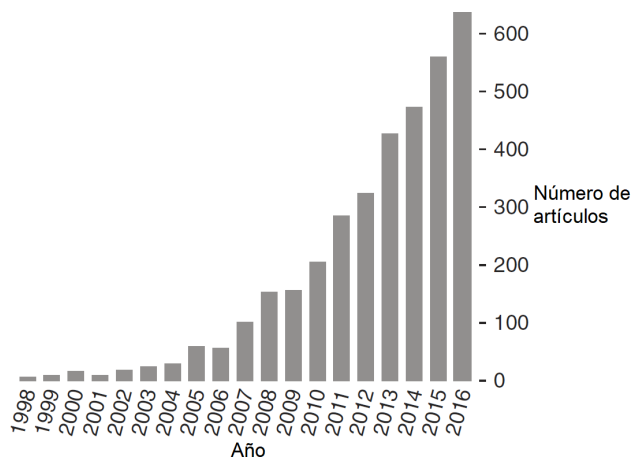


Figura 1.1: Número de artículos escritos sobre Termonanoplasmonia entre 1998 y 2016 [B, 18].

energía electromagnética en calor. En su libro *Thermoplasmonics* [B, 18], G. Baffou define a la Termoplasmónica como la extensión de la Plasmónica que estudia el calentamiento de nanopartículas metálicas con luz. La Termoplasmónica es un campo joven que crece rápidamente, como delata la Figura 1.1. El interés de la comunidad científica en este campo emergió con fuerza a principios de los años 2000, de la mano de un par de trabajos pioneros en terapia fototérmica y microscopía fototérmica. Y el futuro es aún más emocionante: las nanopartículas como nanofuentes de calor abren la puerta a todo un nuevo mundo de aplicaciones tecnológicas. En este trabajo no nos centraremos en esta faceta de las nanopartículas, aunque sí mencionamos a la Termoplasmónica como una de sus aplicaciones más prometedoras.

En Plasmónica han sido particularmente exitosas las nanopartículas de oro. Son varias las ventajas del oro frente a otros materiales [B, 18]:

- i) La ventana de absorción de las nanopartículas de oro incluye el infrarrojo cercano, rango en el que el tejido humano no absorbe.
- ii) El oro es biocompatible y poco tóxico.
- iii) La química del oro da lugar a enlaces interesantes desde el punto de vista de la funcionalidad tecnológica (por ejemplo, el enlace S-Au es un fuerte enlace covalente).
- iv) El oro es un metal noble y no se oxida.
- v) Las simulaciones numéricas clásicas de nanopartículas de oro en las que se emplea la permitividad eléctrica del oro sólido suelen dar buenos resultados (comparando con los experimentales). Esto es principalmente debido a que (i) el oro no se oxida, conservando sus propiedades químicas, y (ii) su permitividad eléctrica no depende fuertemente del grado de cristalinidad.

Otros materiales candidatos son la plata, el aluminio, el grafeno, los metales alcalinos, etc. Cada uno de ellos tiene sus ventajas e inconvenientes, e incluso rinden mejor que el oro dependiendo de la propiedad estudiada. Estos materiales han encontrado su lugar en este campo y es probable que, en el futuro, sustituyan al oro en ciertas aplicaciones. Hoy por hoy, el oro sigue siendo el material predilecto en Plasmónica, y por tanto le dedicamos este trabajo.

Para hablar del estado del arte en este campo es necesario hacer una distinción por tamaños:

- i) Nanopartículas de diámetro superior a 10 nm: sus propiedades ópticas están bien caracterizadas experimentalmente y el electromagnetismo clásico reproduce con gran precisión las medidas experimentales.
- ii) Nanopartículas de diámetro inferior a 10 nm: la caracterización experimental es más complicada y, por tanto, las medidas precisas son menos frecuentes [DKS, 12]. Además, el electromagnetismo clásico no es suficiente y son necesarios modelos cuánticos [GM, 75].

Por tanto, el conocimiento actual sobre nanopartículas más pequeñas que 10 nm es bastante limitado. Para superar este reto serán necesarios medidas experimentales más precisas y mejores modelos teóricos. En este trabajo presentamos otro enfoque: simular *ab initio* nanopartículas de oro y su interacción con la luz, respetando su naturaleza cuántica. Este nuevo enfoque es posible gracias al perfeccionamiento de las —cada vez más populares— técnicas de primeros y segundos principios.

1.2. Revisión del proyecto

Denominamos *plasmones* a las oscilaciones colectivas de los electrones libres contenidos en la superficie de un metal [B, 18]. Más concretamente, un plasmón es un *modo normal* o *estado propio* de las oscilaciones electrónicas, caracterizado por una frecuencia propia. Hasta aquí, todo funciona como si fuesen los modos normales de una cuerda. Los modos normales de una partícula son susceptibles de ser excitados si son iluminados con radiación cuya frecuencia sea suficientemente parecida a la propia del plasmón. Además, las frecuencias propias de las nanopartículas de metales nobles (para nosotros, oro) se encuentran en el rango ultravioleta-visible-infrarrojo cercano, justo como muchos compuestos orgánicos. Esta coincidencia ha dado lugar a varias aplicaciones tecnológicas de la Plasmónica.

Pese a tratarse de un campo prometedor en muchos aspectos, aún queda bastante trabajo por hacer. En su libro [B, 18], Baffou lamenta que su obra sea la primera dedicada a la Termoplasmónica, más allá de los artículos académicos. Además, las dificultades teóricas y experimentales de caracterizar las nanopartículas más allá del régimen clásico complican la evolución de este campo [DKS, 12].

En este proyecto nos planteamos simular *ab initio* nanopartículas de oro y su interacción con la luz. Naturalmente, como el problema ya es suficientemente complicado de por sí, solo trabajaremos con partículas con la geometría más sencilla: partículas esféricas. En los siguientes párrafos describimos las líneas generales del proyecto: qué vamos a hacer, cómo y para qué.

Teoría clásica

El electromagnetismo clásico inaugurará este trabajo (Capítulo 2). La teoría clásica que describe las propiedades ópticas de las partículas esféricas —de cualquier tamaño— es la Teoría de Mie, autoría del físico alemán Gustav Mie [BH, 83]. Su veredicto es tajante: las secciones eficaces vienen dadas por ciertas expresiones analíticas (en forma de sumatorios infinitos, nada que suponga un problema hoy en día). El único *input* que necesita la Teoría de Mie es el índice de refracción (o, equivalentemente, permitividad eléctrica) del material sólido o «bulk» del que esté hecho la partícula. En este documento presentamos los resultados de la Teoría de Mie, en forma de secciones eficaces, para partículas en el rango nanométrico (Sección 4.3).

Primeros principios

El segundo tercio del proyecto lo dedicamos al oro sólido. En particular, usamos técnicas de primeros principios (Secciones 3.1, 3.2 y 3.3) para calcular algunas propiedades físicas de interés (Sección 4.1): geometría, estructura de bandas, permitividad eléctrica, etc. Todo ello con el método SIESTA, que hará de piedra angular en esta parte del trabajo. Finalmente, en un proceso al que nos referiremos como «wannierización» (Secciones 3.4 y 4.2), obtenemos los parámetros del modelo que usaremos para calcular las propiedades ópticas de las nanopartículas. Este proceso consiste en: (i) cambio de base de los orbitales de Bloch a las funciones de Wannier y (ii) cálculo de los elementos de matriz en la base de Wannier. Todo ello con los métodos WANNIER90 y SIESTA. Los cálculos requeridos en esta parte del trabajo son computacionalmente muy caros, así que los correremos en el «cluster» de computación *tejo* en el que participa el grupo de Teoría de la Materia Condensada de la Universidad de Cantabria.

Segundos principios

La parte final del trabajo consiste en la construcción de las nanopartículas (Sección 3.8) y el cálculo de sus propiedades ópticas con segundos principios (Secciones 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7). En este trabajo proponemos un modelo sencillo tipo enlace fuerte, con un único orbital tipo s por cada átomo (como consecuencia, perderemos las transiciones s–d del oro). Los parámetros que definen el modelo son los elementos de matriz obtenidos en el proceso de wannierización: para cada par de átomos tenemos una interacción entre orbitales caracterizada por el elemento de matriz correspondiente. Finalmente, utilizamos el método SCALEUP para el cálculo de las propiedades ópticas de nanopartículas de tamaños hasta 2 nm (Sección 4.4).

1.3. Aplicaciones tecnológicas

Como queremos insistir en el potencial tecnológico de las nanopartículas de oro, dedicamos esta sección a algunas de sus aplicaciones más prometedoras. El contenido de esta sección ha sido elaborado en base al libro de Baffou [B, 18].

Terapia fototérmica

El uso de nanopartículas de oro en tratamientos contra el cáncer fue una de las ideas originales que atrajo el interés de la comunidad científica a la Termoplasmónica. El uso de las nanopartículas en terapias fototérmicas se propuso como estrategia para sortear los efectos secundarios adversos de otras terapias convencionales, como quimioterapia y radioterapia. La estrategia es aprovechar las buenas propiedades térmicas de las nanopartículas para inducir un aumento de temperatura en células cancerígenas. En teoría, un aumento hasta los 41 – 48°C es suficiente para inducir la muerte celular. Entonces, habría que ver cómo alojar las nanopartículas en las zonas afectadas, procurando no dañar el tejido sano circundante.

El enfoque más prometedor es introducir las nanopartículas al torrente sanguíneo por vía intravenosa. Para favorecer el alojamiento de las nanopartículas en las zonas afectadas y no en otros tejidos sanos, se recubren sus superficies con receptores, péptidos o anticuerpos que tengan una mayor afinidad (de enlace) con los receptores presentes en las membranas de las células cancerígenas. Para que esta estrategia funcione, las nanopartículas deben ser más pequeñas que 100 nm para que su permanencia en el torrente sanguíneo sea suficientemente larga y se puedan incorporar eficientemente a las zonas afectadas.

La siguiente cuestión sería cómo aprovechar las buenas propiedades de absorción de las nanopartículas, una vez alojadas en las células cancerígenas. El problema es la opacidad del cuerpo humano. La *ventana biológica* del tejido humano viene dada por los rangos 700–900 nm y 1000–1400 nm, que no contienen las frecuencias de resonancia típicas de las nanopartículas esféricas de oro. Por tanto, en terapia fototérmica suelen emplearse geometrías no esféricas para *correr al rojo* las resonancias. También se han empleado partículas esféricas no macizas con un núcleo dieléctrico. Finalmente, habría que ver como controlar los aumentos de temperatura de modo que no se extiendan al tejido sano circundante. No parece un objetivo realista alcanzar una temperatura de 41 – 48°C uniforme sobre el tejido cancerígeno sin producir un aumento de temperatura en las células sanas cercanas, menos aún si hay difusión de calor. Otras estrategias más prometedoras usan pulsos *ultracortos* para producir grandes e instantáneos aumentos de temperatura que no se extienden mucho más allá de cada nanopartícula. Estas ráfagas de aumentos de temperatura serían suficiente para lograr la muerte celular.

Transporte y suministro de fármacos

El suministro de fármacos en puntos específicos del cuerpo humano supondría un gran progreso en el tratamiento de muchas enfermedades. Un enfoque prometedor es la entrega de fármacos vía un estímulo externo, como campos electromagnéticos. Esta estrategia tiene muchas ventajas frente a los métodos pasivos de suministro de medicamentos. Aquí entra en juego la Termoplasmónica, aprovechando las buenas propiedades térmicas de las nanopartículas para el transporte fármacos, cuya entrega en un punto específico sería provocada por radiación externa. La estrategia consiste en adherir fármacos a la superficie de nanopartículas metálicas. Entonces, un aumento en la temperatura de la nanopartícula (por ejemplo, provocada por absorción de energía electromagnética) supondría un ruptura del enlace que mantiene adheridos a los fármacos, produciéndose la entrega en un punto específico del cuerpo humano.

Nanoquímica

En Química, la ecuación de Arrhenius manifiesta que el rendimiento de una reacción química es mayor cuanto mayor sea la temperatura del medio. En este contexto, *rendimiento* significa cantidad de productos generados por unidad de reactivo consumido. Entonces, pueden aumentarse los productos químicos de una reacción usando nanopartículas de oro dispersadas en el medio e iluminadas a su frecuencia de resonancia. Esta estrategia ofrece varias ventajas frente a otros métodos de calentamiento convencionales, como usar una placa calefactora: (i) al concentrar los cambios de temperatura en regiones muy pequeñas, se pueden producir variaciones de temperatura mucho más rápidas, (ii) el calentamiento en escalas micrométricas permite sobrecalentar un fluido por encima de su punto de ebullición y (iii) el uso de nanopartículas permite la manipulación de las reacciones en la escala nanométrica. Gracias a estas ventajas, que aquí presentamos muy resumidamente, las nanopartículas han encontrado su lugar en la Química, más concretamente en la *deposición química de vapor* y en la *catálisis* en gases y en líquidos.

Plasmónica

El potencial tecnológico de las nanopartículas va mucho más allá de sus buenas propiedades térmicas. Un ejemplo es la (SERS) *espectroscopia Raman ensalzada por superficie*, que aprovecha la amplificación de campos electromagnéticos mediante plasmones. En particular, se utilizan nanopartículas de oro o plata, iluminadas a sus frecuencias de resonancia para amplificar el campo electromagnético en sus cercanías. Esta amplificación se traduce en mejoras de la señal (respecto a la espectroscopia Raman tradicional) de hasta 10 órdenes de magnitud, llegando a la detección individualizada de moléculas [SFH, 12].

Otra tecnología prometedora son los *biosensores plasmónicos*, cuyo funcionamiento también se basa en la plasmónica de nanopartículas [SWB, 16]. Los biosensores plasmónicos utilizan *receptores* para ligar, de manera selectiva, moléculas a la superficie de un metal, cuya acumulación se traduce en un cambio en el índice de refracción del medio. Entonces, como las propiedades de los plasmones son muy sensibles al índice del medio, es posible detectar las moléculas a través de cambios en la frecuencia, intensidad o fase de la resonancia de la nanopartícula.

CAPÍTULO 2

Teoría clásica



2.1. Primeros pasos

Las extraordinarias propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas se deben a la respuesta de sus electrones ante un campo eléctrico externo. Los electrones libres del metal siguen las líneas del campo aplicado, acumulándose en un extremo de la nanopartícula. En términos de cargas: un costado de la partícula se carga negativamente (allí donde hay un exceso de electrones) y el otro costado se carga positivamente (allí donde hay un defecto de electrones).

Esta deformación en la densidad electrónica es descrita por el momento dipolar eléctrico \mathbf{p} que, naturalmente, es proporcional al campo aplicado: $\mathbf{p} \propto \mathbf{E}_0$ y la constante de proporcionalidad se denomina *polarizabilidad* α . Este gradiente de carga da lugar a una fuerza interna entre los extremos opuestamente cargados, que tiende a restaurar la configuración electrónica inicial. Si el campo externo desaparece súbitamente, entonces la densidad electrónica regresa a su configuración inicial. Este intercambio entre fuerzas internas y externas puede dar lugar a una resonancia si la frecuencia del campo externo es la adecuada. En ese caso, la respuesta de la nanopartícula será máxima y veremos un pico de absorción o dispersión.

La polarizabilidad de una partícula es una buena medida de cómo de intensa será su respuesta ante un campo eléctrico externo. Veremos en las siguientes secciones que, para una partícula esférica suficientemente pequeña, la magnitud de su respuesta es mayor cuanto mayor es su *factor de potenciación*:

$$\xi = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2},$$

con ε la permitividad eléctrica del material del que esté hecha la partícula. Naturalmente, en medios dispersivos la permitividad eléctrica es función de la frecuencia ω del campo aplicado. Por tanto, se producirá una resonancia cuando $|\varepsilon(\omega) + 2|$ sea mínimo, es decir $\Re[\varepsilon(\omega)] = -2$. Surgen entonces dos preguntas: (i) ¿Para el oro, existe ω_0 tal que $\Re[\varepsilon(\omega_0)] = -2$? y (ii) ¿Cuál es esa ω_0 ?

Para responder a estas preguntas recurrimos a las medidas experimentales. En este documento manejaremos dos bases de datos: la de Babar [BW, 15] y la de Palik [P, 98], aunque más frecuentemente la primera, por el mero hecho de que su muestreo es más fino. En la Figura 2.1 podemos ver que se alcanza

$\Re[\epsilon(\omega)] = -2$ en $\lambda_0 \simeq 500$ nm $\iff \omega_0 \simeq 2.5$ eV. Por tanto, para nanopartículas de oro, deberíamos observar una resonancia a 2.5 eV. Es oportuno añadir que, en general, la parte real de la permitividad eléctrica no toma valores negativos. Sí es posible en metales, y por ello son los materiales más comúnmente utilizados en plasmónica. En la Figura 2.1 incluimos también una gráfica del factor de potenciación. Se observa una resonancia en torno a $\lambda_0 \simeq 500$ nm, como habíamos anticipado.

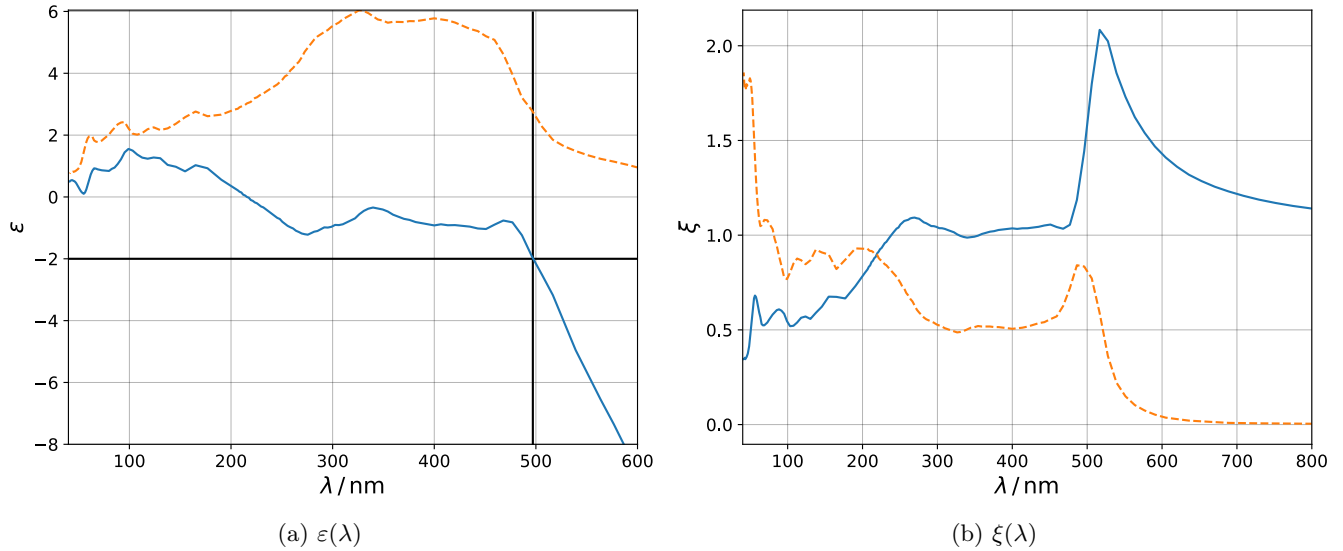


Figura 2.1: Izquierda: permitividad eléctrica del oro en función de la longitud de onda. $\Re[\epsilon]$ (—), $\Im[\epsilon]$ (---). Derecha: factor de potenciación. $|\xi|$ (—), $\arg(\xi)$ (---). Medidas de Babar [BW, 15].

Para entender la importancia del factor de potenciación, debemos remontarnos a la descripción completa de la interacción luz-partícula: la Teoría de Mie.

2.2. Teoría de Mie

Uno de los hitos más importantes de la teoría electromagnética clásica es la solución exacta al problema de absorción y dispersión por una partícula esférica. Esta hazaña suele atribuirse al físico alemán Gustav Mie. La solución a las complicadísimas ecuaciones del electromagnetismo nos ocuparía hojas enteras de cálculos, así que aquí solo presentaremos los pasos más importantes. Un desarrollo más detallado puede encontrarse en [BH, 83].

Ecuaciones de Maxwell

El punto de partida es, como no podía ser de otra forma, las ecuaciones de Maxwell para ondas electromagnéticas:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} &= 0, & \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0, & \nabla \times \mathbf{E} &= i\omega\mu\mathbf{H}, \\ \nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} &= 0, & \nabla \cdot \mathbf{H} &= 0, & \nabla \times \mathbf{H} &= -i\omega\epsilon\mathbf{E}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Es habitual *condensar* los campos vectoriales \mathbf{E} y \mathbf{H} en un único campo escalar ψ . Para ello, definimos los campos \mathbf{M} y \mathbf{N} según:

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{c}\psi), \quad \mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k}, \quad \text{para algún } \mathbf{c} \in \mathbb{R}^3. \quad (2.2)$$

Puede demostrarse que \mathbf{M} y \mathbf{N} verifican (2.1) si y solo si:

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0. \quad (2.3)$$

Es decir, si y solo si ψ verifica la ecuación de ondas, cuyas soluciones son bien conocidas: cualquier combinación lineal de ondas planas. Sin embargo, describir las soluciones como combinación de ondas planas no nos llevaría a buen puerto: nuestro problema es el de absorción y dispersión por una partícula esférica, pero la geometría de una onda plana no *encaja* con la de una partícula esférica. Por tanto, lo sensato sería resolver la ecuación de ondas en coordenadas esféricas:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{d^2 \psi}{d\phi^2} \right] + k^2 \psi = 0. \quad (2.4)$$

Resolviendo por variables separadas $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ llegamos a dos familias de soluciones:

$$\psi_{mn}^e = \cos(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr), \quad \psi_{mn}^o = \sin(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr), \quad (2.5)$$

con P_n^m los polinomios asociados de Legendre y z_n las funciones esféricas de Bessel. Sustituyendo ψ_{mn}^e y ψ_{mn}^o en (2.2) obtenemos los campos \mathbf{M}_{emn} , \mathbf{M}_{omn} , \mathbf{N}_{emn} y \mathbf{N}_{omn} que son solución de las ecuaciones de Maxwell (2.1). De aquí en adelante nos referiremos a estos campos como armónicos esféricos vectoriales o *modos normales* de la esfera.

Desarrollo de una onda plana

Consideremos ahora una onda plana polarizada en la dirección x viajando en la dirección z :

$$\mathbf{E}_i = E_0 e^{ikr \cos \theta} \mathbf{e}_x, \quad (2.6)$$

que indicamos con un subíndice i de *incidente*. Nuestro plan es describir todos los campos involucrados como combinación de armónicos esféricos vectoriales, lo cual, por supuesto, incluye al campo incidente. Como la onda es **plana** y los armónicos son **esféricos**, esto no va a ser fácil. Tenemos:

$$\mathbf{E}_i = \sum_{m,n} (B_{emn} \mathbf{M}_{emn} + B_{omn} \mathbf{M}_{omn} + A_{emn} \mathbf{N}_{emn} + A_{omn} \mathbf{N}_{omn}). \quad (2.7)$$

Y para encontrar los coeficientes B_{emn} , B_{omn} , A_{emn} , A_{omn} debemos echar mano de las relaciones de ortogonalidad de los armónicos esféricos vectoriales (igual que en un desarrollo en serie de Fourier). Las complicadísimas integrales que se deben resolver pueden verse en [BH, 83] (aunque tampoco ahí vienen resueltas en detalle). Afortunadamente, muchos de los coeficientes son nulos y al final queda:

$$\mathbf{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(\mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i \mathbf{N}_{e1n}^{(1)} \right). \quad (2.8)$$

Sustituyendo $E_n = E_0 i^n (2n+1)/[n(n+1)]$, tenemos:

$$\mathbf{E}_i = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(\mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i \mathbf{N}_{e1n}^{(1)} \right). \quad (2.9)$$

El superíndice (1) indica que las funciones de Bessel usadas para generar ψ_{mn}^e y ψ_{mn}^o en la Ec. (2.5) deben ser las de primera especie. Para no complicar más la notación, en lo que sigue omitiremos estos superíndices, por supuesto sin olvidarnos de que, en cada caso, debemos escoger la función de Bessel adecuada. La parte magnética de la onda se obtiene de (2.1): $\mathbf{H}_i = \frac{1}{i\omega\mu} \nabla \times \mathbf{E}_i$.

Campo dentro y fuera de la esfera

Consideremos ahora una partícula esférica de radio a iluminada con un campo \mathbf{E}_i según dado en (2.9). El siguiente paso es calcular los campos dentro y fuera de la esfera, que denotaremos con subíndices 1 y s respectivamente (s de *scattering*). Los armónicos esféricos que componen los campos \mathbf{E}_1 y \mathbf{E}_s deben ser, a lo sumo, aquellos que componen el campo incidente \mathbf{E}_i . El argumento es que los armónicos esféricos son ortogonales (es decir, no se *ven* entre sí), luego no puede haber más armónicos en \mathbf{E}_1 o \mathbf{E}_s de los que hay en \mathbf{E}_i , pues es el campo incidente \mathbf{E}_i el que genera los otros dos campos \mathbf{E}_1 y \mathbf{E}_s . Entonces:

$$\mathbf{E}_1 = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (c_n \mathbf{M}_{o1n} - i d_n \mathbf{N}_{e1n}), \quad (2.10)$$

$$\mathbf{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i a_n \mathbf{N}_{e1n} - b_n \mathbf{M}_{o1n}). \quad (2.11)$$

Y los coeficientes a_n , b_n , c_n y d_n se obtienen imponiendo las condiciones de contorno adecuadas. En problemas con varios medios involucrados —como es nuestro caso, que tenemos una esfera y el medio que la rodea— se debe imponer la siguiente condición de continuidad: *sobre la superficie límite que separa dos medios con distintas propiedades ópticas, las componentes tangenciales de los campos eléctrico y magnético deben ser continuas*. En lo que sigue, representaremos por \mathbf{E}^T y \mathbf{H}^T las componentes tangenciales de los campos eléctrico y magnético, respectivamente. Como los campos son tridimensionales, entonces sus componentes tangenciales son bidimensionales, luego la condición anterior da lugar a cuatro ecuaciones: dos para el campo eléctrico y dos para el magnético. Y cuatro ecuaciones son las que necesitamos para obtener los cuatro coeficientes a_n , b_n , c_n y d_n . Entonces debe cumplirse:

$$\begin{cases} \mathbf{E}_i^T(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_s^T(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_1^T(\mathbf{r}) \\ \mathbf{H}_i^T(\mathbf{r}) + \mathbf{H}_s^T(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_1^T(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (2.12)$$

para todo \mathbf{r} sobre la superficie de la partícula. Resolver estas ecuaciones no es sencillo, aunque tampoco es más complicado de lo que hemos hecho hasta ahora. Finalmente, se llega a:

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{m \Psi_n(mx) \Psi_n'(x) - \Psi_n(x) \Psi_n'(mx)}{m \Psi_n(mx) \xi_n'(x) - \xi_n(x) \Psi_n'(mx)}, \\ b_n &= \frac{\Psi_n(mx) \Psi_n'(x) - m \Psi_n(x) \Psi_n'(mx)}{\Psi_n(mx) \xi_n'(x) - m \xi_n(x) \Psi_n'(mx)}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

con $x = ka$ y m el índice de refracción de la partícula. Ψ_n y ξ_n son las funciones de Riccati-Bessel. Estas funciones son una mera redefinición de las funciones de Bessel y las introducimos por cuestión de claridad (para que las fórmulas de a_n y b_n sean más legibles). Para el problema que nos ocupa —calcular la dispersión y absorción de una esfera— es suficiente con tener el campo incidente \mathbf{E}_i y el campo de scattering \mathbf{E}_s . Por tanto, nos podemos olvidar del campo en el interior de la partícula \mathbf{E}_1 , y por ello no mostramos las fórmulas de c_n ni de d_n .

Secciones eficaces

Lo único que nos falta para terminar es la definición de sección eficaz. Naturalmente, definimos las secciones eficaces a partir de *cantidades de energía*: cantidad de energía absorbida, cantidad de energía dispersada, etc. El campo que indica la cantidad de energía electromagnética y su dirección de movimiento

es el vector de Poynting $\mathbf{S} = \frac{1}{2} \Re \mathbf{e} [\mathbf{E} \times \mathbf{H}]$. En nuestro caso, el campo total es el incidente más el dispersado por la partícula, es decir $\mathbf{E} = \mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s$ y $\mathbf{H} = \mathbf{H}_i + \mathbf{H}_s$. Por tanto, tenemos $\mathbf{S} = \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_s + \mathbf{S}_{\text{ext}}$ con:

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \Re \mathbf{e} [\mathbf{E}_i \times \mathbf{H}_i], \quad \mathbf{S}_s = \frac{1}{2} \Re \mathbf{e} [\mathbf{E}_s \times \mathbf{H}_s], \quad \mathbf{S}_{\text{ext}} = \frac{1}{2} \Re \mathbf{e} [\mathbf{E}_i \times \mathbf{H}_s + \mathbf{E}_s \times \mathbf{H}_i]. \quad (2.14)$$

Consideremos ahora una superficie imaginaria \mathcal{S} que contiene en su interior a la partícula. Podemos definir la sección eficaz de absorción como la cantidad de energía que *entra* en \mathcal{S} pero no *sale* de \mathcal{S} , es decir, la cantidad de energía que *se pierde*. Esta idea es precisamente la definición de flujo a través de una superficie (en nuestro caso, el flujo del campo \mathbf{S} a través de la superficie \mathcal{S}):

$$W_a = - \int_{\mathcal{S}} \mathbf{S} \cdot d\mathbf{A}. \quad (2.15)$$

Y como $\mathbf{S} = \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_s + \mathbf{S}_{\text{ext}}$, entonces podemos poner $W_a = W_i - W_s + W_{\text{ext}}$ con:

$$W_i = - \int_{\mathcal{S}} \mathbf{S}_i \cdot d\mathbf{A}, \quad W_s = \int_{\mathcal{S}} \mathbf{S}_s \cdot d\mathbf{A}, \quad W_{\text{ext}} = - \int_{\mathcal{S}} \mathbf{S}_{\text{ext}} \cdot d\mathbf{A}. \quad (2.16)$$

Además, si suponemos que el medio es no absorbente, todas las líneas del campo incidente que *entran* en \mathcal{S} también *salen*, luego W_i debe valer 0. Entonces, obtenemos $W_{\text{ext}} = W_a + W_s$ y podemos interpretar W_{ext} como la cantidad total de energía extinguida: la energía absorbida más la energía dispersada. Entonces, podemos definir la sección eficaz de extinción como $C_{\text{ext}} = W_{\text{ext}}/I_i$, con I_i la irradiancia del campo incidente. Análogamente, se definen las secciones eficaces de scattering y de absorción como $C_{\text{sca}} = W_s/I_i$ y $C_{\text{abs}} = W_a/I_i$. Para resolver las integrales de (2.16) podemos considerar que \mathcal{S} es una esfera —pudiendo escoger cualquier superficie, escogemos una sencilla— y entonces queda:

$$\begin{aligned} C_{\text{sca}} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \\ C_{\text{ext}} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re [a_n + b_n], \end{aligned} \quad (2.17)$$

y $C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{sca}}$. En lo que sigue también usaremos los coeficientes adimensionalizados $Q = \frac{C}{\pi a^2}$.

2.3. Límite partícula pequeña

La intención de este capítulo es resolver el problema de absorción y dispersión por una partícula esférica. Sin embargo, la sección anterior, completamente dominada por las matemáticas del problema, no nos ha aportado esa intuición que buscamos. Ciertamente, las ecuaciones (2.13) y (2.17) no son directamente comprensibles. En esta sección vamos a intentar descifrar estas ecuaciones, aportando su principal contenido físico. Para ello, asumiremos que la partícula en cuestión es suficientemente pequeña. Aquí, *pequeña* significa en comparación con la longitud de onda del campo incidente ($x \rightarrow 0$ con $x = ka$).

Afortunadamente, los desarrollos en serie de potencias de todas las funciones de Bessel son bien conocidos. Entonces, podemos transformar los coeficientes (2.13) en algo más legible. Por ejemplo, para b_1 se tiene $b_1 = -\frac{ix^5}{45}(m^2 - 1) + \mathcal{O}(x^7)$. Aplicar la misma filosofía a los 4 primeros coeficientes (a_1 , b_1 , a_2 y b_2) será suficiente. Por tanto, podemos truncar los sumatorios de (2.17) a $n = 2$ y obtendremos una descripción legible de las secciones eficaces. Con álgebra elemental, obtenemos:

$$Q_{\text{sca}} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2, \quad Q_{\text{abs}} = 4x \Im \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right]. \quad (2.18)$$

Con estas ecuaciones, ahora podemos comprender mejor el fenómeno de absorción y dispersión por una partícula esférica pequeña:

- I) Sustituyendo $m^2 = \varepsilon$ recuperamos el factor de potenciación $(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$ que habíamos introducido en la primera sección de este capítulo. Por tanto, ahora quedan justificados todos los comentarios que hicimos entonces.
- II) Sustituyendo $x = ka$ tenemos $Q_{\text{abs}} \propto a$, por lo que $C_{\text{abs}} \propto a^3$. Por tanto, la sección eficaz de absorción es proporcional al volumen de la partícula $V = \frac{4}{3}\pi a^3$.
- III) Si el factor de potenciación $(m^2 - 1)/(m^2 + 2)$ varía poco con λ entonces $Q_{\text{sca}} \propto \lambda^{-4}$ y $Q_{\text{abs}} \propto \lambda^{-1}$. Por tanto, si Q_{sca} es mucho mayor que Q_{abs} , el espectro de absorción de la partícula seguirá una ley λ^{-1} . Y si es Q_{abs} mucho mayor que Q_{sca} , se tendrá una ley λ^{-4} . En cualquier caso, la extinción es mayor para menores longitudes de onda, luego siempre se observa un *corrimiento al rojo*. Nótese que $Q_{\text{sca}} \propto \lambda^{-4}$ es precisamente la dispersión Rayleigh.

CAPÍTULO 3

Métodos computacionales



La Teoría de Mie reproduce con elevada precisión las propiedades ópticas de esferas clásicas de diámetro mayor que 10 nm. Para tamaños menores, la longitud de onda característica de los electrones del metal comienza a ser comparable a las dimensiones de la partícula, por lo que los efectos cuánticos afloran. Entonces necesitamos un modelo que respete la naturaleza cuántica de la materia y su interacción con la luz. Necesitamos, por tanto, Mecánica Cuántica. En este capítulo nos centraremos en resolver la ecuación de Schrödinger para moléculas y sólidos:

$$\mathbf{H}_{\text{tot}}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (3.1)$$

Llamamos métodos de primeros principios a aquellos cuyo *input* experimental está compuesto únicamente por constantes fundamentales de la naturaleza: c , \hbar , G , ... En este capítulo revisamos los más importantes en la Física del Estado Sólido. Comenzamos por el método Hartree-Fock, del que presentamos sus rasgos más generales, sin entrar en detalle pero sin perder rigor. Para un desarrollo en mayor profundidad, ver [J, 99].

3.1. Aproximación adiabática y de Born-Oppenheimer

En lo que sigue, representaremos con $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots\}$ las posiciones de los núcleos atómicos y con $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots\}$ las de los electrones.

Como primera aproximación, es habitual *desacoplar* el movimiento de los núcleos del de los electrones. Esta estrategia tiene sentido porque los núcleos son mucho más masivos (y, por tanto, mucho más lentos). Comenzamos por el Hamiltoniano de un sólido:

$$\mathbf{H}_{\text{tot}} = \mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} = \mathbf{T}_n + \mathbf{H}_e. \quad (3.2)$$

Donde hemos separado las energías cinética (\mathbf{T}_n y \mathbf{T}_e) y potencial (\mathbf{V}_{nn} , \mathbf{V}_{ne} y \mathbf{V}_{ee}) según a qué partículas corresponden: los núcleos, con subíndice n , los electrones, con subíndice e , o cruzados, con subíndice ne . La estrategia consiste en dividir la función de onda en sus partes electrónica y nuclear. Siguiendo esta línea, planteamos la *ecuación de Schrödinger electrónica*:

$$\mathbf{H}_e(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (3.3)$$

cuyos estados propios podemos denotar por $\{\Psi_i\}_{i=1}^{\infty}$. Entonces podemos escribir la función de onda total como un desarrollo en serie de las funciones de onda electrónicas:

$$\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_n^{(i)}(\mathbf{R}) \Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (3.4)$$

con $\Psi_n^{(i)}$ satisfaciendo:

$$(\mathbf{T}_n + E_i(\mathbf{R}))\Psi_n^{(i)}(\mathbf{R}) = E_{\text{tot}}\Psi_n^{(i)}(\mathbf{R}). \quad (3.5)$$

En realidad, (3.5) debería ser una ecuación bastante más complicada. Aquí mostramos su versión simplificada tras aplicar las aproximaciones adiabática y de Born-Oppenheimer: despreciamos los términos cruzados $\langle \Psi_i | \mathbf{T}_n | \Psi_j \rangle$ y el término diagonal $\langle \Psi_i | \mathbf{T}_n | \Psi_i \rangle$. Ambas aproximaciones son razonables y solo presentan problemas cuando dos o más soluciones de la ecuación electrónica son energéticamente similares, caso que no nos dará problemas en este trabajo. Por tanto, hemos transformado el problema (3.1) en el —ligeramente— más asequible (3.3).

3.2. Hartree-Fock

Para resolver la ecuación (3.3) aplicamos el siguiente principio variacional: *la función de onda exacta es la de menor energía de entre todas las posibles funciones de onda*. Por tanto, la función de onda exacta puede obtenerse resolviendo el problema de minimización:

$$\frac{\delta E}{\delta \Psi} = 0, \quad E[\Psi] = \langle \Psi | \mathbf{H}_e | \Psi \rangle. \quad (3.6)$$

La estrategia es la siguiente: proponemos un conjunto de funciones *objetivo*, dependientes de uno o más parámetros, y buscamos entre ellas la de menor energía. En lo que sigue, usaremos los índices 1, 2, 3, ... para representar, simultáneamente, las coordenadas espaciales y de spin. Y llamaremos *orbitales moleculares* a las funciones a un electrón $\phi_i(i)$. En cuanto a las funciones objetivo, funciones de tipo $\Phi = \phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_N(N)$ no nos llevarían a buen puerto, pues no respetan el principio de exclusión de Pauli. En su lugar, debemos considerar funciones antisimetrizadas. Lo más natural es usar *determinantes de Slater*:

$$\Phi_{DS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (3.7)$$

Entonces, la energía de un determinante de Slater resulta:

$$E[\Phi_{DS}] = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}. \quad (3.8)$$

Con h_i la energía a un electrón: energía cinética más la de interacción con la red.

$$h_i = \langle \Phi | \mathbf{h}_i | \Phi \rangle = \left\langle \Phi \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a \in \text{Red}} \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} \right| \Phi \right\rangle. \quad (3.9)$$

Los términos J_{ij} y K_{ij} contienen las interacciones electrón-electrón. J_{ij} es simplemente la interacción eléctrica clásica entre dos *nubes* de carga:

$$J_{ij} = \langle \phi_j | \mathbf{J}_i | \phi_j \rangle = \int \int |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2 |\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2 \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j. \quad (3.10)$$

Y K_{ij} es un término, sin análogo clásico, que aparece como consecuencia de la antisimetrización de Φ_{DS} . Se denomina *término de intercambio* y viene dado por:

$$K_{ij} = \langle \phi_j | \mathbf{K}_i | \phi_j \rangle = \int \int \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_i^*(\mathbf{r}_j) \phi_j(\mathbf{r}_j) \phi_j^*(\mathbf{r}_i) \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j. \quad (3.11)$$

Para construir las funciones a un electrón ϕ_i proponemos combinaciones lineales de orbitales atómicos:

$$\phi_i = \sum_{\alpha} c_i^{\alpha} \chi_{\alpha} \quad \text{con } \chi_{\alpha} \text{ orbitales atómicos.} \quad (3.12)$$

Ahora, si imponemos como condición que las funciones a un electrón $\{\phi_i\}_{i=1}^{\infty}$ formen una base ortonormal, entonces el problema (3.6) se convierte en un problema de optimización con restricciones, para cuya resolución debemos usar el método de los *multiplicadores de Lagrange*. Siguiendo por esta línea se llega a las *ecuaciones de Hartree-Fock*:

$$\sum_{\beta} F_{\alpha\beta} c_i^{\beta} = \varepsilon_i c_i^{\alpha} \quad (3.13)$$

con $F_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \mathbf{F} | \chi_{\beta} \rangle$ los elementos de matriz del *operador de Fock*:

$$\mathbf{F} = \mathbf{h} + \sum_{\text{MO}} (\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j). \quad (3.14)$$

Aquí, el acrónimo MO refiere a los orbitales moleculares ocupados. Entonces, de (3.13) obtendríamos los coeficientes c_i^{α} que resuelven el problema de minimización (3.6). Sin embargo, los operadores electrón-electrón \mathbf{J}_i y \mathbf{K}_i dependen, a su vez, de los propios coeficientes c_i^{α} . Por tanto, parecería que hemos llegado a un callejón sin salida: necesitamos c_i^{α} para obtener c_i^{α} . Este dilema se resuelve con un método de *campo autoconsistente*:

ALGORITMO: Método de campo autoconsistente (SCF).

Dar una estimación inicial para los coeficientes c_i^{α}

Dar un umbral de error ε para la diferencia entre iteraciones sucesivas

Resolver las integrales a un electrón $\langle \chi_{\alpha} | \mathbf{h} | \chi_{\beta} \rangle$ y a dos electrones $\langle \chi_{\alpha} | \mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i | \chi_{\beta} \rangle$

while La diferencia no sea menor que ε **do**

 Construir la matriz de Fock $F_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \mathbf{F} | \chi_{\beta} \rangle$ con los coeficientes c_i^{α}

 Diagonalizar la matriz de Fock

 Obtener los nuevos coeficientes c_i^{α} y comparar con los anteriores

end

Sin embargo, el método de Hartree-Fock no da la energía exacta del sistema. La diferencia entre una y otra se denomina energía de correlación $E_{\text{corr}} = E_{\text{real}} - E_{\text{HF}}$. En general, $E_{\text{corr}} \neq 0$, aunque la brecha puede estrecharse considerando más determinantes de Slater en Φ_{DS} , o puede ser calculada exactamente con otros —muy costosos— métodos computacionales.

3.3. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

En la sección anterior hemos revisado el método *ab initio* Hartree-Fock, cuya estrategia consiste en resolver numéricamente la ecuación de Schrödinger. Por tanto, es un método que trabaja con la función de onda Ψ . El principal inconveniente de este enfoque es que, si N es el número de electrones en el sistema, entonces el número de grados de libertad de Ψ es $3N$. En esta sección presentamos un enfoque alternativo, basado en la densidad electrónica:

$$n(\mathbf{r}) = \int \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N. \quad (3.15)$$

Cuyas ventajas frente a la función de onda son importantes: (i) $n(\mathbf{r})$ es un observable y, por tanto, directamente comparable con datos experimentales y (ii) independientemente de N , $n(\mathbf{r})$ solo tiene 3 grados de libertad. Además, al igual que Ψ , la densidad electrónica contiene toda la información del sistema en el estado fundamental: es posible reconstruir el Hamiltoniano del sistema \mathbf{H} a partir de, únicamente, $n(\mathbf{r})$. Este es el primer pilar de la DFT:

PRIMER TEOREMA DE HOHENBERG Y KOHN. *La densidad del estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ determina unívocamente, salvo una constante aditiva, el potencial externo $v(\mathbf{r})$.*

Por tanto $n_0 \iff \mathbf{H}_{\text{tot}} \iff \Psi_0$. Es decir, en el estado fundamental la función de onda y la densidad electrónica son variables equivalentes: ambas determinan todas las propiedades del sistema. En particular:

$$E_0 \equiv E_0[n_0(\mathbf{r})].$$

El teorema aplica únicamente al estado fundamental. Por tanto, este enfoque imposibilita el estudio de estados excitados, aunque el resultado puede mejorarse para incluir también a los estados excitados de menor energía de cada *irrep* de simetría. Por otro lado, la demostración del teorema **no es constructiva**, luego no proporciona información sobre cómo construir el funcional $E_0[n_0]$. De hecho, la construcción de este funcional es uno de los principales retos del campo. Podemos poner:

$$E_v[n] = T[n] + V_{ee}[n] + V_{en}[n], \quad V_{en}[n] = \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.16)$$

Y no podemos hacer mucho más. Aquí entra en juego el segundo teorema, que da la clave para obtener n_0 a partir de $E_v[n]$:

SEGUNDO TEOREMA DE HOHENBERG Y KOHN. *La densidad electrónica exacta es la de menor energía. Es decir, $n_0(\mathbf{r})$ resuelve el problema $\frac{\delta E_v}{\delta n} = 0$.*

Por tanto, podemos plantear un problema variacional similar a Hartree-Fock, para cuya resolución proponemos un conjunto de funciones de prueba y buscamos entre ellas la de menor energía. El problema con esta estrategia es que no conocemos el funcional $E_v[n]$. Para sortear este inconveniente Kohn y Sham propusieron un ingenioso método [KS, 65].

El método es como sigue: imaginemos un sistema ficticio \mathcal{S} formado por N electrones que no interactúan entre sí, bajo el potencial $v(\mathbf{r})$ y cuya densidad coincide con la del sistema real $n(\mathbf{r})$. Como los electrones son no interaccionantes, en las ecuaciones de \mathcal{S} no aparecen términos cruzados y su resolución es sencilla. Por tanto, pueden obtenerse la función de onda, densidad y energía cinética **exactas** de \mathcal{S} . En particular, su energía cinética vale:

$$T_{\mathcal{S}} = - \sum_{i=1}^N o_i \left\langle \phi_i \left| \frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle, \quad (3.17)$$

con ϕ_i los orbitales moleculares y o_i su ocupación. Aquí la clave va a ser que la diferencia en energía entre el sistema ficticio y el real es pequeña. Entonces tenemos:

$$E_v = T + V_{ee} + V_{en} = T_S + \underbrace{(T - T_S) + (V_{ee} - J)}_{:=E_{xc}} + J + V_{en}, \quad (3.18)$$

donde E_{xc} es la *energía de intercambio-correlación*, que definimos como:

$$E_{xc}[n] = \underbrace{T[n] - T_S[n]}_{\text{energía cinética de correlación}} + \underbrace{V_{ee}[n] - J[n]}_{\text{diferencia con una nube clásica}}. \quad (3.19)$$

Y es el único término desconocido en (3.18): T_S es la de (3.17), V_{en} la de (3.16) y J es la repulsión clásica entre dos nubes de carga. Afortunadamente, en la práctica se comprueba que el término E_{xc} es una contribución pequeña (aunque clave) a la energía total E_v . Además, existen aproximaciones bastante razonables para este funcional (en este documento manejaremos las aproximaciones LDA y GGA).

Entonces, teniendo descrito el funcional $E_v[n]$, solo queda aplicar el segundo teorema de Hohenberg y Kohn para encontrar la densidad del estado fundamental. Se llega a unas ecuaciones *estilo Hartree-Fock* pero con un potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r})$ distinto del potencial atómico $v(\mathbf{r})$. Estas ecuaciones son **exactas** salvo la aproximación en E_{xc} , luego contienen toda la correlación electrónica. Esto es otro punto fuerte de la DFT.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}). \quad (3.20)$$

3.4. Segundos principios

Con el paso de los años, los métodos DFT se han posicionado como una de las herramientas más importantes en el campo. Son métodos aplicables a innumerables escenarios, aunque no tanto al problema que nos atañe, a recordar: simular las propiedades ópticas de nanopartículas de oro. En particular, las escalas de tiempo y tamaño que manejaremos son mayores que las que los métodos DFT pueden soportar. Además, trabajaremos en condiciones no favorables para la DFT: fuera del equilibrio y con campos externos variables en el tiempo.

Por tanto, necesitamos una nueva herramienta que vaya más allá de la teoría DFT. Un excelente candidato es el método *segundos principios* [GI, 16] (en lo que sigue: SPDF, «Second principles density functional theory»). Este método adopta una heurística similar a la DFT, pero con algunas peculiaridades clave que extienden su aplicabilidad a sistemas y periodos de tiempo más grandes.

La SPDF plantea un método perturbativo. La idea es desarrollar la energía DFT en torno a una densidad de referencia, al estilo teoría de perturbaciones. Por lo general, el desarrollo se trunca a segundo orden, sin perjuicio de poder incluir más términos para una mayor precisión, pudiéndose alcanzar —potencialmente, añadiendo suficientes términos— la energía DFT exacta. Entonces, el primer término de la serie se correspondería con la energía DFT **exacta** de la densidad de referencia, y los siguientes serían las correcciones a primer orden, segundo orden, etc. El éxito de esta estrategia se debe a que las correcciones no dependen de la densidad total, sino de su diferencia con la de referencia, que incluye solo unos pocos electrones y para cuyo cálculo no es necesario conocer todos los estados electrónicos del sistema.

Finalmente, se obtiene un modelo cuyos parámetros son integrales a uno y a dos electrones, que bien pueden calcularse explícitamente, o bien pueden ajustarse a los resultados de otro modelo de primeros principios que hayamos preparado previamente.

En esta sección repasamos las ecuaciones principales del método SPDFDFT. Para un desarrollo más detallado, ver [GI, 16]. Comenzamos con la división de la densidad total en la de referencia y la de deformación:

$$n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}). \quad (3.21)$$

Además, la densidad de referencia debe ser suficientemente parecida a la total para que la densidad de deformación sea una cantidad perturbativa (es decir, pequeña en comparación). Para ello, es habitual tomar la del estado fundamental no perturbado. Una ventaja de esta estrategia frente a otros métodos es que no es necesario un cálculo explícito de n_0 , lo cual supone un modesto ahorro en el coste computacional.

Volviendo a la sección anterior, teníamos:

$$E_{\text{DFT}} = T_S + V_{\text{ext}} + J + E_{\text{xc}} + V_{\text{nn}}. \quad (3.22)$$

Y en esta ecuación el único funcional desconocido es la energía intercambio-correlación $E_{\text{xc}}[n]$. Siguiendo la estrategia descrita al inicio de esta sección, ponemos:

$$\begin{aligned} E_{\text{xc}}[n] = E_{\text{xc}}[n_0] &+ \int \left. \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0} \delta n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \left. \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \right|_{n_0} \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \dots \end{aligned} \quad (3.23)$$

Entonces, podemos poner $E[n] \simeq E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)}$. Ahora, desarrollando el primer término con (3.22):

$$E^{(0)} = \sum_{j,\mathbf{k}} o_{j\mathbf{k}}^{(0)} \langle \phi_{j\mathbf{k}}^{(0)} | \hat{t} + v_{\text{ext}} | \phi_{j\mathbf{k}}^{(0)} \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{n_0(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} \, d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[n_0] + E_{\text{nn}}, \quad (3.24)$$

con \hat{t} el operador energía cinética a un electrón y $o^{(0)}$ el operador ocupación. Entonces, tenemos que $E^{(0)}$ es la energía DFT **exacta** de la densidad de referencia. Otra ventaja de la SPDFDFT frente a otros métodos es que podemos calcular $E^{(0)}$ sin considerar explícitamente los electrones y sus interacciones, es decir, a partir únicamente de las posiciones atómicas del sistema. Análogamente, las correcciones quedan:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \sum_{j,\mathbf{k}} \left[o_{j\mathbf{k}} \langle \phi_{j\mathbf{k}} | \hat{h}_0 | \phi_{j\mathbf{k}} \rangle - o_{j\mathbf{k}}^{(0)} \langle \phi_{j\mathbf{k}}^{(0)} | \hat{h}_0 | \phi_{j\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \right], \\ E^{(2)} &= \frac{1}{2} \int \int g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Con:

$$\begin{aligned} \hat{h}_0 &= \hat{t} + v_{\text{ext}} - \int \frac{n_0(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} \, d\mathbf{r}' + \left. \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0}, \\ g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} + \left. \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \right|_{n_0}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Otro punto fuerte del método es que la corrección $E^{(1)}$ es —en comparación— pequeña, luego puede ser calculada como una cantidad perturbativa con más precisión que en otros métodos. Antes de concluir la sección, debemos detenernos en un pequeño paréntesis dedicado a las *funciones de Wannier*.

Funciones de Wannier

En lo que llevamos de sección, no hemos explicitado cuál es la base que usamos para describir los estados electrónicos. Efectivamente, en las ecuaciones (3.24) y (3.25) se entiende —implícitamente— que estamos usando funciones de Bloch, caracterizadas por un índice de banda j y un vector de ondas \mathbf{k} . Además, en el artículo original del método de segundos principios [GI, 16], los autores expanden las ondas de Bloch en una base de funciones de Wannier [MV, 97].

Usar funciones de Wannier trae varias ventajas: (i) pueden obtenerse a partir de una simulación de primeros principios de las bandas del material, (ii) son espacialmente localizadas, (iii) pueden definirse tal que sean ortogonales entre sí, lo cual ahorra el (notable) coste de calcular las integrales de solapamiento y (iv) son *intrínsecas* a cada material, gracias a lo cual podemos describir sus propiedades con un número menor de funciones (en comparación con, por ejemplo, usar orbitales atómicos).

Consideremos los N estados propios de Bloch $\{\psi_{n\mathbf{k}}\}_{n=1}^N$, con \mathbf{k} un vector de la *primera zona de Brillouin*. Entonces, podemos construir una base de funciones de Wannier $\{\omega_{n\mathbf{R}}\}_{n=1}^N$, con \mathbf{R} un vector de la red directa, según la transformación [SMV, 01]:

$$\omega_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{v}{8\pi^3} \int_{1^{\text{a}}\text{ZB}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{k}, \quad (3.27)$$

donde la integral es sobre la primera zona de Brillouin y v es el volumen de la celda unidad del cristal. Además, podemos introducir una transformación unitaria intermedia $\psi_{n\mathbf{k}} \rightarrow \sum_m T_{nm} \psi_{m\mathbf{k}}$ que “mezcle” los orbitales de Bloch para que las funciones de Wannier resultantes tengan ciertas propiedades deseables (por ejemplo, que sean máximamente localizadas). En lo que sigue, denotaremos por $|\chi_{\mathbf{a}}\rangle$ a las funciones de Wannier construidas a partir de los orbitales de Bloch $\psi_{n\mathbf{k}}^{(0)}$ de la densidad de referencia. Nótese que la transformación (3.27) define una base **completa**, luego podemos expresar **cualquier** estado del sistema en la base $\{|\chi_{\mathbf{a}}\rangle\}$, aunque hayamos construido esta base a partir (únicamente) del estado de referencia. Entonces, podemos poner:

$$|\phi_{j\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{a}} c_{j\mathbf{a}\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_A} |\chi_{\mathbf{a}}\rangle,$$

con \mathbf{R}_A el vector de la red directa a cuya celda pertenece la función $|\chi_{\mathbf{a}}\rangle$.

Ecuaciones en la base de Wannier

Entonces, podemos escribir la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ en la base de Wannier:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{a},\mathbf{b}} d_{\mathbf{a}\mathbf{b}} \chi_{\mathbf{a}}(\mathbf{r}) \chi_{\mathbf{b}}(\mathbf{r}), \quad (3.28)$$

con $d_{\mathbf{a}\mathbf{b}}$ la *matriz de densidad reducida*:

$$d_{\mathbf{a}\mathbf{b}} = \sum_{j,\mathbf{k}} o_{j\mathbf{k}} o_{j\mathbf{k}}^* c_{j\mathbf{a}\mathbf{k}}^* c_{j\mathbf{b}\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A)}, \quad (3.29)$$

En particular, podemos poner (3.28) para la densidad de referencia:

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{a},\mathbf{b}} d_{\mathbf{a}\mathbf{b}}^{(0)} \chi_{\mathbf{a}}(\mathbf{r}) \chi_{\mathbf{b}}(\mathbf{r}). \quad (3.30)$$

Entonces, ahora introducimos la *matriz de deformación-ocupación*:

$$D_{\mathbf{a}\mathbf{b}} = d_{\mathbf{a}\mathbf{b}} - d_{\mathbf{a}\mathbf{b}}^{(0)}. \quad (3.31)$$

Y su correspondiente densidad:

$$\delta n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{a}, \mathbf{b}} D_{\mathbf{ab}} \chi_{\mathbf{a}}(\mathbf{r}) \chi_{\mathbf{b}}(\mathbf{r}). \quad (3.32)$$

Entonces, las correcciones a la energía (3.25) quedan:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \sum_{\mathbf{a}, \mathbf{b}} D_{\mathbf{ab}} \gamma_{\mathbf{ab}}, \\ E^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{a}, \mathbf{b}} \sum_{\mathbf{a}', \mathbf{b}'} D_{\mathbf{ab}} D_{\mathbf{a}'\mathbf{b}'} U_{\mathbf{ab}\mathbf{a}'\mathbf{b}'}. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Los parámetros $\gamma_{\mathbf{ab}} = \langle \chi_{\mathbf{a}} | \hat{h}_0 | \chi_{\mathbf{b}} \rangle$ y $U_{\mathbf{ab}\mathbf{a}'\mathbf{b}'} = \langle \chi_{\mathbf{a}} \chi_{\mathbf{a}'} | \hat{g} | \chi_{\mathbf{b}} \chi_{\mathbf{b}'} \rangle$ definen el modelo SPDFT. Estos parámetros pueden obtenerse resolviendo las integrales correspondientes, o bien ajustándolos a los resultados de un modelo de primeros principios que hayamos preparado previamente. En lo que sigue, llamaremos «wannierización» al proceso de cambio de la base de Bloch a la base de Wannier y obtención de los elementos de matriz.

3.5. Evolución temporal

El último ingrediente que le falta a nuestra simulación es la dependencia temporal. Como estamos interesados en un fenómeno de interacción luz-materia (fenómeno intrínsecamente temporal), nuestra simulación debe ser capaz de trazar la evolución en el tiempo del sistema. La teoría que sigue fue bautizada por sus autores como TD-SPDFT, «Time Dependent SPDFT». Para un desarrollo más detallado, puede consultarse el artículo original [GG, 19] (aún no publicado).

Esta sección es una continuación de la anterior, así que seguiremos usando la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ para caracterizar al sistema, en lugar de su función de onda. En [GR, 84] Runge y Gross demostraron que un sistema fuera del equilibrio queda unívocamente determinado por la densidad de corriente electrónica \mathbf{J}_{el} y la correspondiente densidad electrónica n (ahora dependiente del tiempo). Por tanto, el objetivo es encontrar la evolución temporal de la matriz de densidad reducida, $d_{\mathbf{ab}}$, que sabemos que determina n . Podemos caracterizar la evolución temporal de la densidad electrónica a partir del Teorema de Ehrenfest:

$$i\hbar \dot{n}(t) = [n(t), \mathbf{h}(t)], \quad (3.34)$$

con \mathbf{h} el Hamiltoniano total del sistema. En el caso de interacción radiación-materia en un sistema no magnético (como el que nos ocupa), \mathbf{h} es el Hamiltoniano molecular más el asociado al campo eléctrico incidente:

$$\mathbf{h} = \mathbf{h}_{\text{mol}} + e \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}. \quad (3.35)$$

Siguiendo la heurística de la sección anterior, usaremos funciones de Wannier para describir el estado del sistema. En general, esta elección introduce el problema de que las funciones de Wannier varían con el tiempo, pues son dependientes de la geometría. Como consecuencia, en las ecuaciones del modelo aparece un Hamiltoniano modificado que responde a la ecuación:

$$\dot{h}'_{\mathbf{ab}} = h_{\mathbf{ab}} + i\hbar \langle \chi_{\mathbf{a}} | \dot{\chi}_{\mathbf{b}} \rangle. \quad (3.36)$$

Entonces, se obtiene que la evolución temporal de la matriz de densidad viene dada por:

$$\dot{d}_{\mathbf{ab}} = \frac{i}{\hbar} [\mathbf{h}', d]_{\mathbf{ab}}. \quad (3.37)$$

La ecuación (3.37) define una relación entre variables complejas. En particular, da lugar a una matriz de densidad con entradas complejas. Esta peculiaridad permite que la matriz de densidad contenga toda la información que caracteriza al sistema: la densidad electrónica y su movimiento (es decir, las corrientes). Naturalmente, suponemos que la matriz de la densidad de referencia $d_{\mathbf{ab}}^{(0)}$ es estacionaria —invariante en el tiempo— luego las corrientes son nulas y las entradas de la matriz son reales. Por tanto, de (3.31):

$$\begin{aligned}\Re[d_{\mathbf{ab}}] &= d_{\mathbf{ab}}^{(0)} + \Re[D_{\mathbf{ab}}], \\ \Im[d_{\mathbf{ab}}] &= \Im[D_{\mathbf{ab}}].\end{aligned}\tag{3.38}$$

Entonces, según esta ecuación, la matriz de densidad $d_{\mathbf{ab}}$ determina la matriz de deformación $D_{\mathbf{ab}}$, la cual caracteriza la densidad de deformación δn . Y la densidad de deformación contiene toda la información sobre los electrones excitados y sus transiciones ópticas, que es lo que estamos buscando.

3.6. Espectroscopía en TD-SPDFT

El objetivo del proyecto es caracterizar la respuesta óptica de nanopartículas esféricas de oro, para lo cual basta determinar su permitividad eléctrica o —equivalentemente— su índice de refracción. En esta sección explicamos cómo pasar de la matriz de densidad $d_{\mathbf{ab}}(t)$ a la magnitud que verdaderamente nos interesa: la permitividad eléctrica.

En lo que sigue, representaremos a las magnitudes *conductividad* y *permitividad* por $\vec{\sigma}$ y $\vec{\epsilon}$ como alusión a su naturaleza tensorial. Además, usaremos los subíndices 1 y 2 para distinguir entre parte real e imaginaria, respectivamente. Para campos oscilantes, en el dominio de las frecuencias las magnitudes conductividad y permitividad están relacionadas por las ecuaciones:

$$\begin{aligned}\vec{\sigma} &= \vec{\sigma}_1 - i\omega(\vec{\epsilon}_1 - \epsilon_0\mathbf{1}), \\ \vec{\epsilon} &= \vec{\epsilon}_1 + i\frac{\vec{\sigma}_1}{\omega},\end{aligned}\tag{3.39}$$

con ω la frecuencia del campo. Por tanto, la conductividad de un sistema determina unívocamente su permitividad eléctrica. Entonces, pasamos del objetivo «calcular ϵ » al objetivo «calcular σ ». Por definición, para campos estacionarios la conductividad viene dada por (Ley de Ohm):

$$J_i = \vec{\sigma}_{ij} E_j, \quad i, j = x, y, z\tag{3.40}$$

con \mathbf{E} el campo aplicado y \mathbf{J} la densidad de corriente eléctrica que produce. Entonces, para un campo alterno de frecuencia ω aplicado en la dirección z , en el dominio de las frecuencias:

$$\sigma_{zz}(\omega) = \frac{J_z(\omega)}{E_z(\omega)}.\tag{3.41}$$

Nótese que, en el dominio de las frecuencias, los campos \mathbf{J} y \mathbf{E} no son necesariamente reales, luego tampoco lo es la conductividad, como ya habíamos anticipado en la ecuación (3.39). Los campos \mathbf{J} y \mathbf{E} sí son reales en el dominio del tiempo, evidentemente.

A escala microscópica, podemos distinguir dos contribuciones a la corriente: la de los electrones y la de los núcleos.

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_n + \langle \mathbf{J}_{\text{el}} \rangle.\tag{3.42}$$

Es decir, la corriente total es la nuclear más la electrónica. En el artículo original de la TD-SPDFT [GG, 19], los autores demuestran que la corriente electrónica viene determinada por la matriz de densidad, según la relación:

$$\langle \mathbf{J}_{\text{el}} \rangle = \frac{e}{V} \sum_{\mathbf{ab}} \left(\frac{1}{\hbar} \Im [d_{\mathbf{ab}}] [\hat{h}, \mathbf{r}]_{\mathbf{ab}} - \Re [d_{\mathbf{ab}}] \frac{\partial \langle \chi_{\mathbf{a}} | \mathbf{r} | \chi_{\mathbf{b}} \rangle}{\partial t} \right). \quad (3.43)$$

Por tanto, con esta última ecuación tendríamos atados todos los cabos de nuestra simulación: siguiendo el esquema expuesto en esta sección (de abajo a arriba) pasaríamos de la densidad electrónica a la permitividad eléctrica, la cual caracteriza la respuesta óptica del sistema. Naturalmente, para una caracterización completa de una nanopartícula, debemos obtener su respuesta para cada posible frecuencia ω del campo incidente. Entonces, una estrategia (aparentemente) razonable sería muestrear el espacio de frecuencias y, para cada frecuencia, llevar a cabo el esquema expuesto en esta sección. Sin embargo, esta es una estrategia poco eficiente computacionalmente.

Una mejor estrategia es calcular todo el espectro óptico simultáneamente. Esto es posible si el campo incidente contiene todas las frecuencias de excitación. Por ejemplo, si $E(\omega) = \text{cte.}$ en el espacio de las frecuencias. Entonces, la pregunta es: ¿qué forma tiene un campo así en el dominio del tiempo?. La respuesta nos la da el análisis de Fourier: $E(t) = \delta(t)$, una delta de Dirac. Entonces:

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \delta(t) \mathbf{u}_{\mathbf{z}}. \quad (3.44)$$

Por tanto, una mejor estrategia es iluminar la nanopartícula con un campo con forma de delta de Dirac (aproximada, para que sea realizable numéricamente) y simular su respuesta según el esquema descrito en esta sección. Así obtendremos el espectro $\varepsilon(\omega)$ que caracteriza completamente la respuesta óptica de la nanopartícula. Naturalmente, para pasar del dominio del tiempo al de la frecuencia y viceversa usamos la transformada de Fourier.

En Teoría de Sistemas, esta estrategia es equivalente a caracterizar un sistema lineal por su *función impulso* o *de transferencia*, que es la respuesta (en frecuencia o en tiempo, respectivamente) del sistema ante un «input» con forma de delta de Dirac.

3.7. Relaciones de Kramers-Kronig

Las ecuaciones de Kramers-Kronig relacionan las partes real e imaginaria de las funciones de variable compleja que cumplen ciertas hipótesis. En el Capítulo 4 aprovecharemos esta propiedad para alguna de nuestras magnitudes de interés. En particular, podemos calcular la parte real de la permitividad eléctrica a partir, únicamente, de su parte imaginaria (y viceversa). Es decir, ε_1 y ε_2 no son magnitudes independientes, sino que una determina la otra.

En Física, las relaciones de Kramers-Kronig entran en juego como consecuencia del Principio de Causalidad: la causa precede al efecto. Entonces, si denotamos por $\chi(t)$ a la respuesta de un sistema ante una perturbación aplicada en el instante $t = 0$, debe cumplirse $\chi(t) = 0$ para cualquier $t < 0$. Esta propiedad de las funciones respuesta implica que su versión en el dominio de las frecuencias $\chi(\omega)$ (es decir,

su transformada de Fourier) cumple ciertas *buenas* propiedades, que son las que nos permiten aplicar las relaciones de Kramers-Kronig:

$$\chi_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_2(\Omega)}{\Omega - \omega} d\Omega, \quad \chi_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_1(\Omega)}{\Omega - \omega} d\Omega. \quad (3.45)$$

En el caso que nos ocupa, interacción radiación-materia, la función respuesta del sistema es la *susceptibilidad eléctrica* $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}$, que se relaciona con la permitividad eléctrica según la ecuación $\varepsilon = 1 + \chi$. Entonces, las partes real e imaginaria de la permitividad responden a la siguiente ecuación [BK, 18]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\Omega \varepsilon_2(\Omega) - \omega \varepsilon_2(\omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega. \quad (3.46)$$

Esta relación es algo más complicada que la (3.45) porque hemos *forzado* al dominio de la integral al intervalo $[0, \infty)$.

No hay una demostración trivial de las relaciones de Kramers-Kronig. La demostración (quizás) más elemental se basa en el Teorema integral de Cauchy. Puede consultarse en [K, 99].

3.8. Construcción del modelo

El objetivo final del proyecto es *construir* las nanopartículas cuyo comportamiento vamos a simular en segundos principios. La construcción no es complicada: basta considerar una red de átomos de oro (cúbica F de parámetro $\sim 4.1 \text{ \AA}$) y *arrancar* una pequeña región esférica.

En este trabajo planteamos un modelo sencillo, tipo enlace fuerte, solo con orbitales 6s (uno por cada átomo). Como consecuencia, perderemos algunas transiciones s-d del oro. Los parámetros del modelo son los elementos de matriz obtenidos en el proceso de wannierización: para cada par de orbitales, tenemos una interacción caracterizada por el elemento de matriz correspondiente. Por tanto, los modelos de nanopartícula que usaremos en segundos principios vienen dados por: (i) una región esférica, de radio R , de una red cúbica F de átomos de oro, (ii) para cada átomo en la partícula, consideramos un único orbital tipo s, obtenido en el proceso de wannierización y (iii) la interacción entre cada par de orbitales viene caracterizada por el elemento de matriz $\gamma_{\mathbf{ab}} = \langle \chi_{\mathbf{a}} | \hat{h}_0 | \chi_{\mathbf{b}} \rangle$.

Para una revisión más detallada sobre cómo generar este modelo, véase la Sección 4.4 y el Apéndice A.2. Como en todo lo demás, usaremos PYTHON.

3.9. Modelo de enlace fuerte

Dedicamos esta sección al modelo de enlace fuerte. En el Capítulo 4: *Resultados y análisis*, este será el primer paso hacia una compresión de las bandas del oro sólido.

El modelo de enlace fuerte parte del Teorema de Bloch: *en un cristal perfecto con electrones no interactuantes, las funciones de onda de los electrones son el producto de una onda plana y una función con la periodicidad de la red*. Entonces:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.47)$$

Aquí ya estamos usando la representación de zona reducida: denotamos a cada vector de onda por un índice de banda n y un vector de onda en la celda primitiva \mathbf{k} .

En el modelo de enlace fuerte, tomamos la función $u_{n\mathbf{k}}$ como una combinación lineal de orbitales atómicos (en lo que sigue, LCAO):

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{a,\mathbf{R}} c_{n\mathbf{k},a} \Phi_{a\mathbf{R}}(\mathbf{r}). \quad (3.48)$$

Por ejemplo, si proponemos un modelo con tres orbitales por celda, entonces $a = 1, 2, 3$ y $\Phi_{a\mathbf{R}}$ es el a -ésimo orbital de la celda con posición \mathbf{R} . En nuestro caso, construiremos un modelo sencillo con un único orbital tipo s por cada átomo de oro. Por otro lado, podemos reescribir la función de onda (3.47) como:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{a,\mathbf{R}} c_{n\mathbf{k},a} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Phi_{a\mathbf{R}}(\mathbf{r}). \quad (3.49)$$

En lo que sigue, representaremos los elementos de matriz del Hamiltoniano cristalino $\langle \Phi_{a\mathbf{R}} | \hat{h} | \Phi_{b\mathbf{R}'} \rangle$ por $h_{ab,\mathbf{R}-\mathbf{R}'}$. Análogamente, para el solape de orbitales: $S_{ab,\mathbf{R}-\mathbf{R}'} = \langle \Phi_{a\mathbf{R}} | \Phi_{b\mathbf{R}'} \rangle$. Los elementos de matriz del hamiltoniano y los solapes son los parámetros fundamentales de cualquier modelo de enlace fuerte. Sus versiones en el espacio recíproco se obtienen con la transformada (discreta) de Fourier sobre la red:

$$\begin{aligned} h_{ab,\mathbf{k}} &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} h_{ab,\mathbf{R}}, \\ S_{ab,\mathbf{k}} &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} S_{ab,\mathbf{R}}. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Ahora, aplicando a (3.49) el procedimiento estándar de proyectar sobre un «bra», se llega a la *ecuación maestra del enlace fuerte*, que da las bandas (energías) del modelo:

$$\varepsilon_{n\mathbf{k}} = \frac{\sum_a h_{ab,\mathbf{k}} c_{n\mathbf{k},a}}{\sum_a S_{ab,\mathbf{k}} c_{n\mathbf{k},a}}. \quad (3.51)$$

Para el modelo sencillo que planteamos en este trabajo, consideraremos: (i) aproximación a primeros vecinos, es decir $h_{ab,\mathbf{R}-\mathbf{R}'} = 0$ salvo si $\|\mathbf{R} - \mathbf{R}'\|$ es la mínima distancia posible entre dos átomos cualesquiera y (ii) todos los solapes entre distintos orbitales son nulos, es decir $S_{ab,\mathbf{R}-\mathbf{R}'} = 0$ salvo si $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$, en cuyo caso $S_{ab,\mathbf{0}} = 1$. Además, como los orbitales s son totalmente simétricos, entonces los elementos de matriz del Hamiltoniano que no son nulos son todos iguales entre sí, salvo si $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$. Entonces denotaremos $\gamma := h_{ab,\mathbf{R}}$ para cualquier $\mathbf{R} \neq \mathbf{0}$ que sea un primer vecino y $\alpha := h_{ab,\mathbf{0}}$. Estos serán los parámetros de nuestro modelo.

Combinando (3.50) y (3.51) con el párrafo anterior, llegamos a las bandas del modelo:

$$\varepsilon_{n\mathbf{k}} = \alpha + \gamma \sum_{\mathbf{R} \in \text{PP}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (3.52)$$

con «PP» acrónimo de *primeros vecinos*. Para una red de oro (cúbica F), $\mathbf{R} = (0, \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2})$, $(\pm\frac{1}{2}, 0, \pm\frac{1}{2})$, $(\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$ en la base convencional.

3.10. Programas usados

Concluimos este capítulo con una lista de los programas o librerías que hemos usado a lo largo del trabajo. Acompañamos a cada uno de una breve descripción.

- SIESTA [S, 02]. Piedra angular del trabajo. Usaremos SIESTA para el cálculo de varias propiedades del oro sólido: parámetro de red, bandas, permitividad eléctrica, etc.
- WANNIER-90 [P, 20]. Para la obtención de las funciones de wannier máximamente localizadas.
- VESTA [IM, 11]. Para la visualización de las funciones de wannier.
- SCALEUP [GI, 16]. Piedra angular del trabajo. Usaremos SCALEUP para las simulaciones TD-SPDFT.

También hemos usado los paquetes NUMPY y MATPLOTLIB, ambos incluidos en el entorno SCIPY [V, 20].

CAPÍTULO 4

Resultados y análisis



Dedicamos este capítulo a los resultados de las simulaciones. Presentamos los resultados en el orden: (i) simulaciones de primeros principios del oro sólido, incluyendo las bandas electrónicas y sus propiedades ópticas, (ii) obtención del modelo de segundos principios, «wannierización» y elección de los orbitales, (iii) nanopartículas clásicas, siguiendo el Capítulo 2: *Teoría clásica* y (iv) nanopartículas con segundos principios.

4.1. Primeros principios

El oro es un metal de transición, ubicado en el grupo 11 de la tabla periódica. Con número atómico $Z = 79$, su estructura electrónica viene dada por $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$. Por tanto, es una de las excepciones al diagrama de Moeller o *regla de llenado*, que predice una configuración $5d^9 6s^2$. En condiciones normales de presión y temperatura, el oro cristaliza en una red cúbica F, grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, con parámetro de red $a = 4.08 \text{ \AA}$. Por tanto, su red recíproca es una cúbica I, grupo espacial $\text{Im}\bar{3}\text{m}$.

En la Figura 4.1 se muestra un diagrama de la primera zona de Brillouin de una cúbica F, incluyendo algunos de sus puntos de elevada simetría o *puntos críticos*: (i) Γ centro de la zona, (ii) X centro de una cara cuadrada, (iii) W vértice de la zona y (iv) L centro de una cara hexagonal. Para nosotros, estos puntos son importantes porque definen el camino sobre el que dibujaremos las bandas electrónicas. Con coordenadas en la base convencional, el camino viene dado por:

$$\Gamma(0,0,0) \longrightarrow X(0,1,0) \longrightarrow W\left(\frac{1}{2},1,0\right) \longrightarrow L\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right) \longrightarrow \Gamma(0,0,0).$$

Como anticipamos en la Sección 3.9, inauguramos el capítulo de resultados con un (muy) sencillo modelo de enlace fuerte. Las energías vienen dadas en (3.52), con los primeros vecinos $\mathbf{R} = (0, \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2})$, $(\pm\frac{1}{2}, 0, \pm\frac{1}{2})$, $(\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$ para una cúbica F. Solo faltaría determinar los parámetros α y γ que definen el modelo, para los cuales tomamos los valores estándar $\alpha = -15 \text{ eV}$ y $\gamma = -1 \text{ eV}$. Mostramos los resultados en la Figura 4.2. A modo de comparación, en la misma figura incluimos la banda 5s del oro calculada en primeros principios (Sección 4.1.1). Es importante añadir que esta banda no es la banda de conducción del oro, la cual tiene carácter 6s, sino otra más interior.

A la vista de las gráficas, concluimos que un modelo de enlace fuerte a primeros vecinos reproduce perfectamente la banda 5s del oro. En la Sección 4.1.1 veremos que lo mismo no es cierto para la banda 6s, cuyos orbitales son más difusos y de mayor alcance, invalidando la aproximación a primeros vecinos.

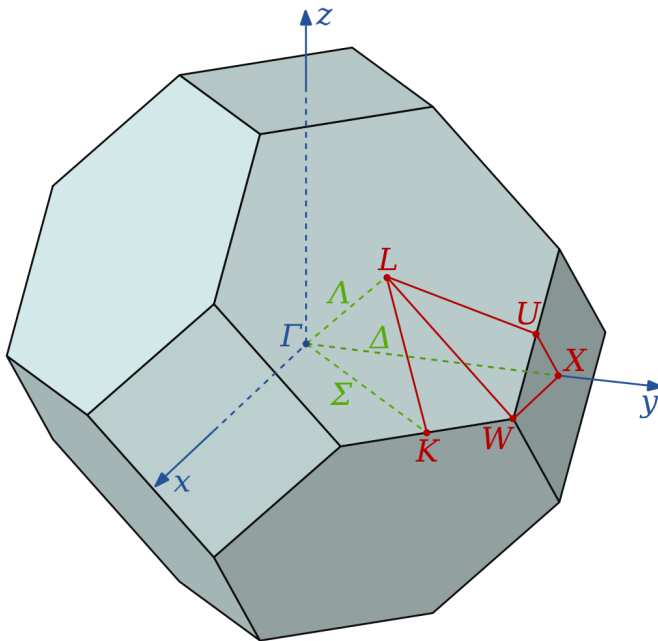


Figura 4.1: Primera zona de Brillouin de una red cúbica F, incluyendo algunos puntos de alta simetría.

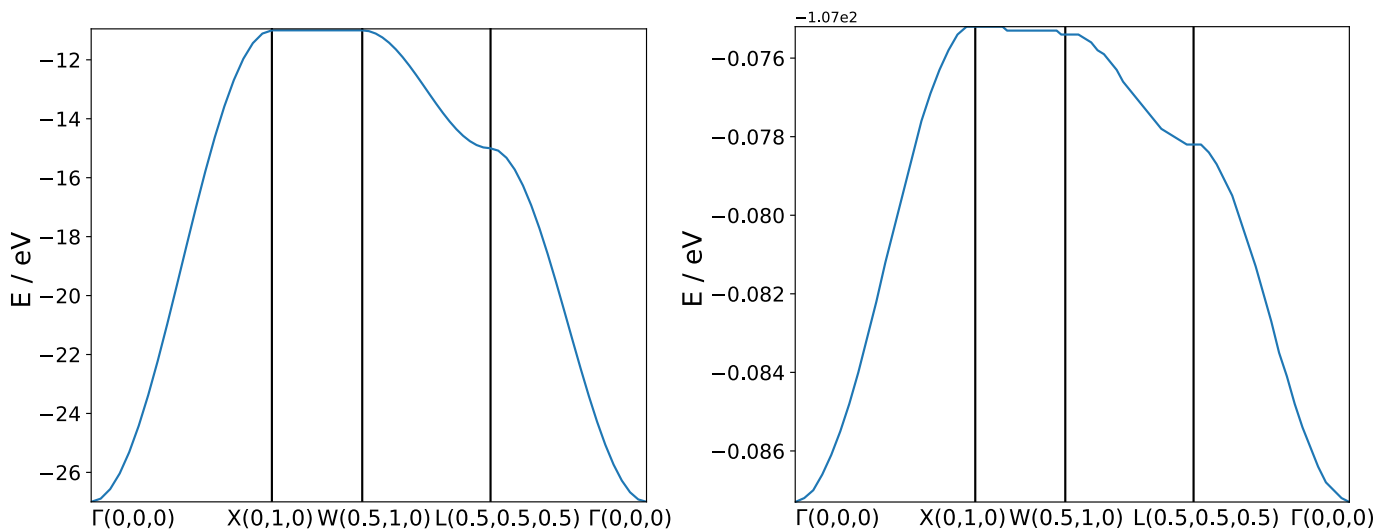


Figura 4.2: Izquierda: modelo de enlace fuerte a primeros vecinos. Derecha: banda 5s calculada en primeros principios.

4.1.1. Bandas del oro

En esta sección empezamos a trabajar con el método/programa SIESTA. El input de SIESTA debe darse en un archivo con formato FDF. Aunque la lista de opciones que admite el programa es muy extensa, nosotros manejaremos solo unas pocas. Para esta sección, nos interesan las tres siguientes:

- 1) El método SIESTA emplea bases tipo LCAO. El usuario debe especificar la base escogida en el input, que debe darse con un bloque **PAO.basis** siguiendo cierto formato preestablecido: número

de capas con distinto momento angular, números cuánticos de cada capa, etc. La estructura exacta puede consultarse en el manual [S, 20]. Naturalmente, los resultados pueden variar en función de qué base se utilice y hay bases de mayor *calidad* que producen resultados más precisos. Nosotros manejaremos cuatro bases, tres de ellas optimizadas específicamente para el oro.

- II) También debemos definir un mallado en el espacio recíproco (esto es equivalente, en cierto sentido, a definir una *supercelda* en el espacio real) sobre cuyos puntos el método SIESTA calcule las integrales necesarias. Este mallado se especifica en un bloque `kgrid_Monkhorst_Pack` con una matriz de enteros que indican el muestreo. Nosotros usaremos matrices diagonales con todas sus entradas iguales, pues estamos trabajando con un red cúbica y las tres direcciones del espacio deben ser equivalentes, por lo que podemos referirnos a cada una con un solo número (por ejemplo, 24 refiere a una matriz cuyas entradas valen 24 en la diagonal y 0 fuera de la diagonal).
- III) El método SIESTA utiliza «pseudopotenciales» para tratar con los electrones internos o *de core*. Esta estrategia, que se plantea sobre la aproximación de *orbitales congelados*, consiste en condensar los núcleos atómicos y los electrones internos en un único potencial, o pseudopotencial, que describe la interacción de los electrones externos con los iones de la red (que ahora son una combinación de núcleos atómicos y electrones internos). Veremos que escoger un pseudopotencial adecuado es crucial para reproducir correctamente la estructura cristalina del oro.

Tras este breve paréntesis, retomamos los resultados de las simulaciones. El primer paso es identificar el mallado mínimo necesario para obtener resultados fiables. Una buena estrategia es monitorizar cómo varía la energía total del sistema con el mallado: para un muestreo demasiado pequeño, pequeñas variaciones en el muestreo darán lugar a grandes cambios de energía, delatando que los cálculos no han convergido adecuadamente. Por tanto, hay que buscar el muestreo a partir del cual la energía se estabiliza. Mostramos los resultados en la Figura 4.3, que demuestra que el muestreo *crítico* se sitúa en torno a 10. En lo que sigue, usaremos muestreos en el rango 10-15.

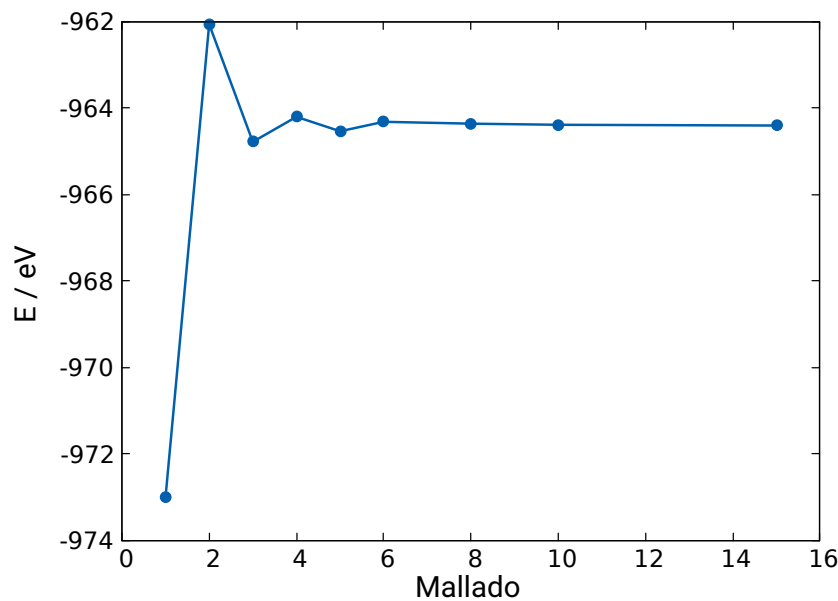


Figura 4.3: Energía del sistema en función del mallado.

Habiendo identificado el muestreo mínimo necesario, el siguiente experimento consiste en intentar reproducir el parámetro de red del oro con el método SIESTA. Sabemos que la estructura cristalina correcta debe verificar la propiedad de *ser un mínimo local de la energía*. Por tanto, podemos hacer simulaciones para varios valores de a y buscar el que genera una energía menor. Afortunadamente, tenemos la *pista* de que el parámetro de red experimental está en torno a 4.1 Å.

Aquí empiezan los problemas: con la base generada por defecto por SIESTA, obtenemos un parámetro de red de 4.5 Å, muy alejado del experimental 4.1 Å. Además, probamos con otro par de bases optimizadas específicamente para el oro: una pequeña tipo DZ, con dos grados de libertad por orbital atómico, y otra mayor tipo TZP, con tres grados de libertad por orbital atómico. Sin embargo, las nuevas bases no resolvieron el problema. Lo que sí resolvió el problema fue usar un pseudopotencial *más fiable* (tipo PSML [GVP, 18], en lugar de PSF), con el que, además, se optimizó una nueva base. Con este cambio se obtiene un parámetro de red de 4.15 Å, como se ve en la Figura 4.4. En las simulaciones que siguen, usaremos el pseudopotencial y base finales y el parámetro de red optimizado de 4.15 Å.

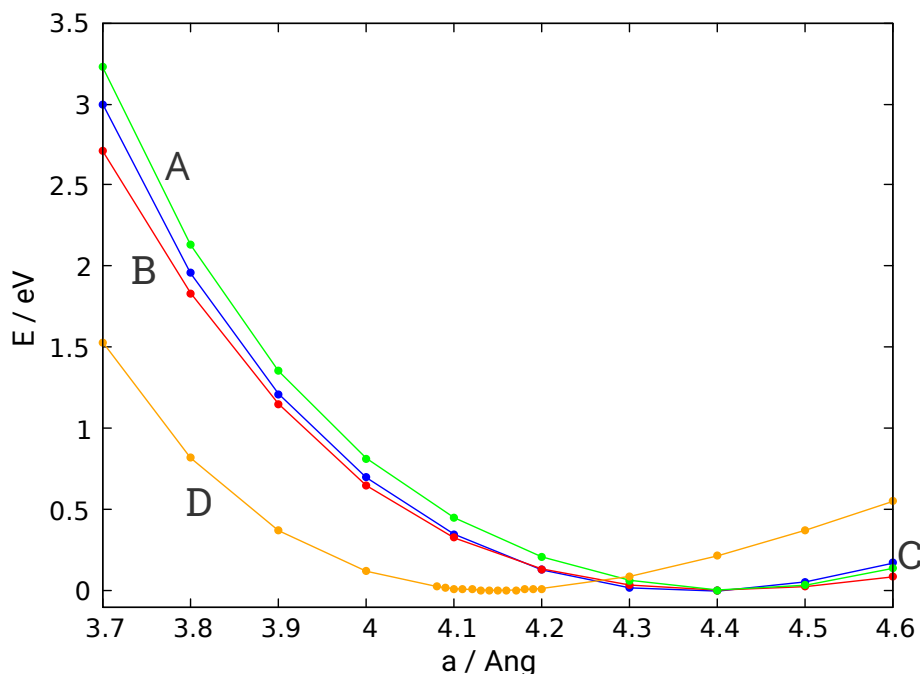


Figura 4.4: Energía del sistema en función del parámetro de red. Verde **A**: base *por defecto* de SIESTA. Rojo **B**: base optimizada 1. Azul **C**: base optimizada 2. Naranja **D**: base optimizada 3 (con nuevo pseudopotencial PSML).

Ahora estamos en condiciones de obtener las bandas del oro sólido. Como habíamos anticipado, dibujaremos las bandas sobre el camino $\Gamma \rightarrow X \rightarrow W \rightarrow L \rightarrow \Gamma$. Los resultados se muestran en la Figura 4.5. En la Sección 4.2.2 veremos que la energía de Fermi del oro sólido se encuentra en torno a -1.6 eV. Por tanto, la energía de Fermi *corta* a la banda central de carácter 6s (la que en X vale ~ 0 eV), lo cual delata el comportamiento metálico del oro. Esta banda es bastante dispersiva, abarcando un rango de ~ 10 eV. Las bandas inferiores tienen un fuerte carácter d y son mucho menos dispersivas, estando (casi) contenidas en el rango de -10 eV a -5 eV. Las bandas p superiores también son bastante dispersivas y una de ellas (la que en X vale ~ 5 eV) *atraviesa* la mitad de la gráfica y corta a la banda s. El hecho

de que haya tantos cruces de bandas supondrá un problema en algunas de nuestras simulaciones, pues costará desenredar (*disentangle* en inglés) las bandas.

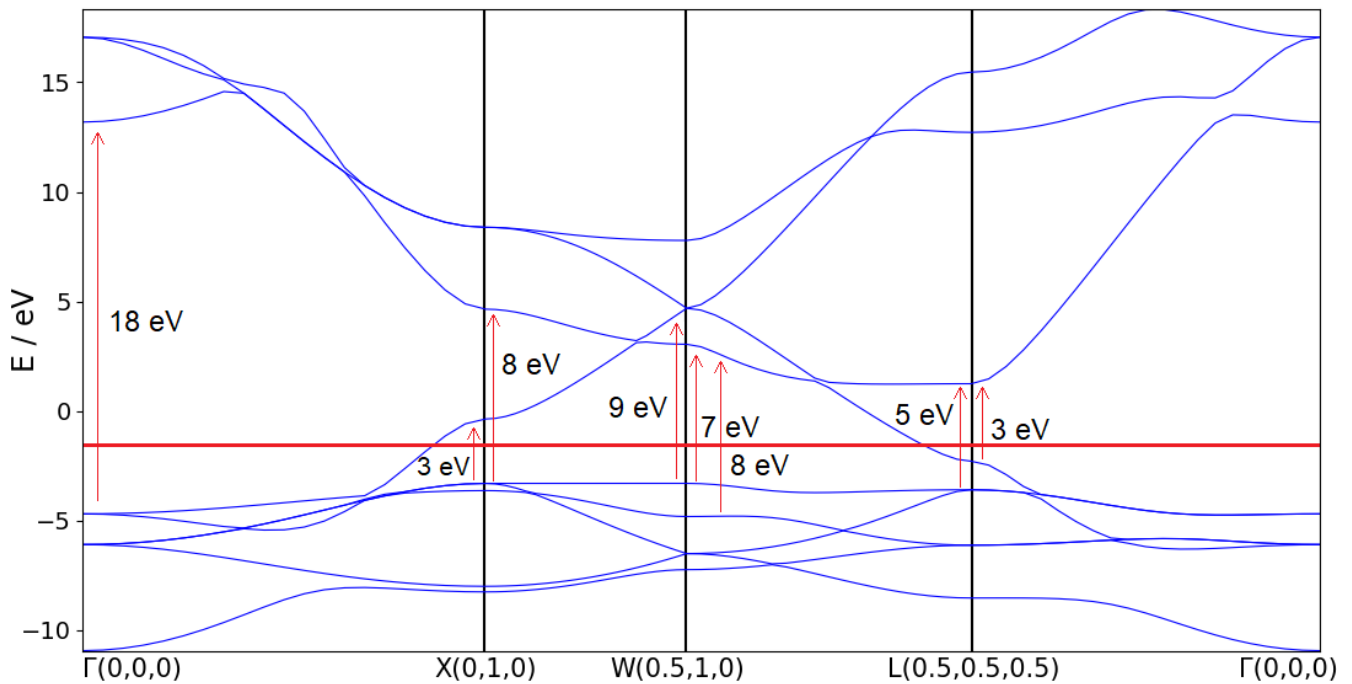


Figura 4.5: Bandas del oro sólido obtenidas con DFT con el funcional PBE. Las flechas indican posibles transiciones entre estados.

Por último, notamos que la forma de la banda 6s no coincide con la del modelo de enlace fuerte (Figura 4.2), que sí reproducía perfectamente la banda 5s. Esto se debe a que la banda 5s es más interior, luego un modelo a primeros vecinos es suficiente para capturar su forma. Sin embargo, los orbitales 6s son mucho más difusos y de mayor alcance, invalidando la aproximación a primeros vecinos. Además, pertenecen a una región donde hay otros orbitales con los que se mezclan, como los 6p, que dificultan observar la forma correcta de la banda.

4.1.2. Propiedades ópticas

Dedicamos esta sección al cálculo de la permitividad eléctrica con primeros principios. En SIESTA se puede usar teoría de perturbaciones de primer orden para calcular las probabilidades de transición entre bandas. Esto equivale a aplicar la regla de oro de Fermi:

$$P[i \rightarrow j] \propto |\langle \Psi_i | \mathbf{H}_{\text{int}} | \Psi_j \rangle|^2, \quad (4.1)$$

con i y j los estados inicial y final, respectivamente. Aquí \mathbf{H}_{int} es el hamiltoniano de interacción que gobierna la transición (para una transición dipolar eléctrica, $\mathbf{H}_{\text{int}} \propto \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$).

En la Figura 4.6 mostramos la salida directa de SIESTA, que se corresponde con la parte imaginaria de ϵ . En esta gráfica incluimos, además, las medidas experimentales de Babar [BW, 15] a modo de comparación. En ambas curvas vemos un pronunciado pico en torno a 3 eV, lo cual delata una transición predominante a esa frecuencia. Los picos y valles a mayores energías son los mismos en ambas gráficas, aunque ligeramente desplazados hacia menores energías en DFT y con pequeñas diferencias de intensidad.

Además, las gráficas divergen a bajas energías. A estas energías la absorción experimental se dispara debido a las transiciones *intra banda* (transiciones entre estados de la banda de conducción) de los electrones libres del metal. Por tanto, se trata de una contribución *tipo Drude* que puede explicarse clásicamente con los electrones de conducción siguiendo las oscilaciones del campo incidente. Esta contribución no es capturada por la Ec. (4.1), que tan solo incluye transiciones interbanda verticales. Por tanto, la curva de primeros principios tiende a 0 para grandes longitudes de onda.

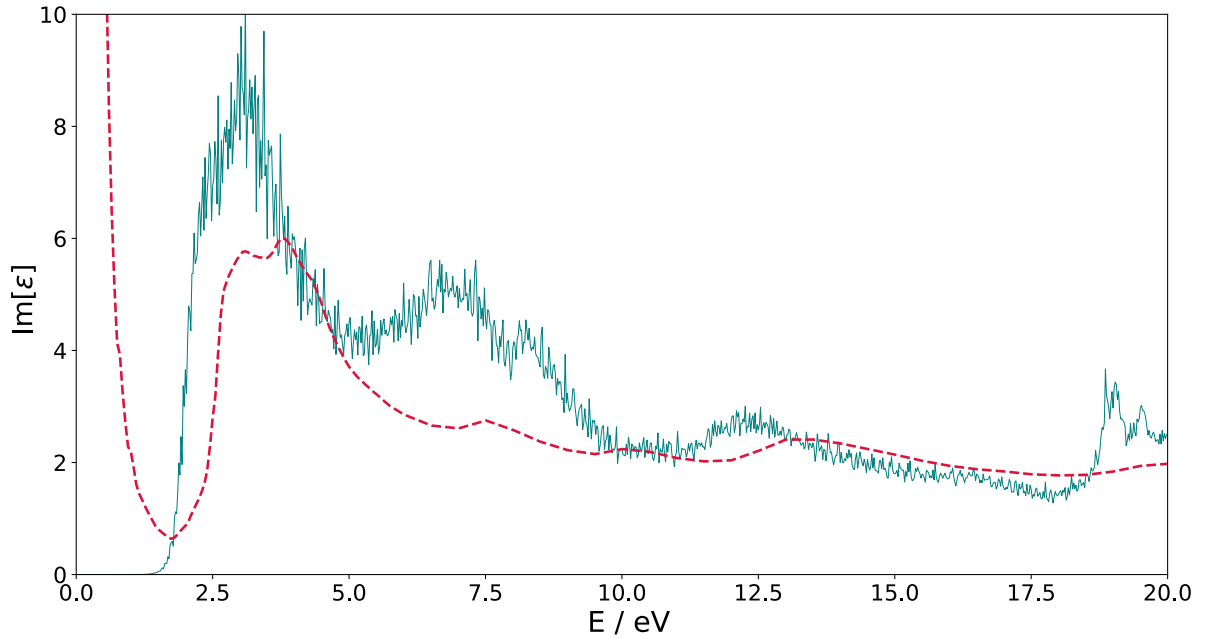


Figura 4.6: Parte imaginaria de la permitividad eléctrica. SIESTA (—), Babar (---).

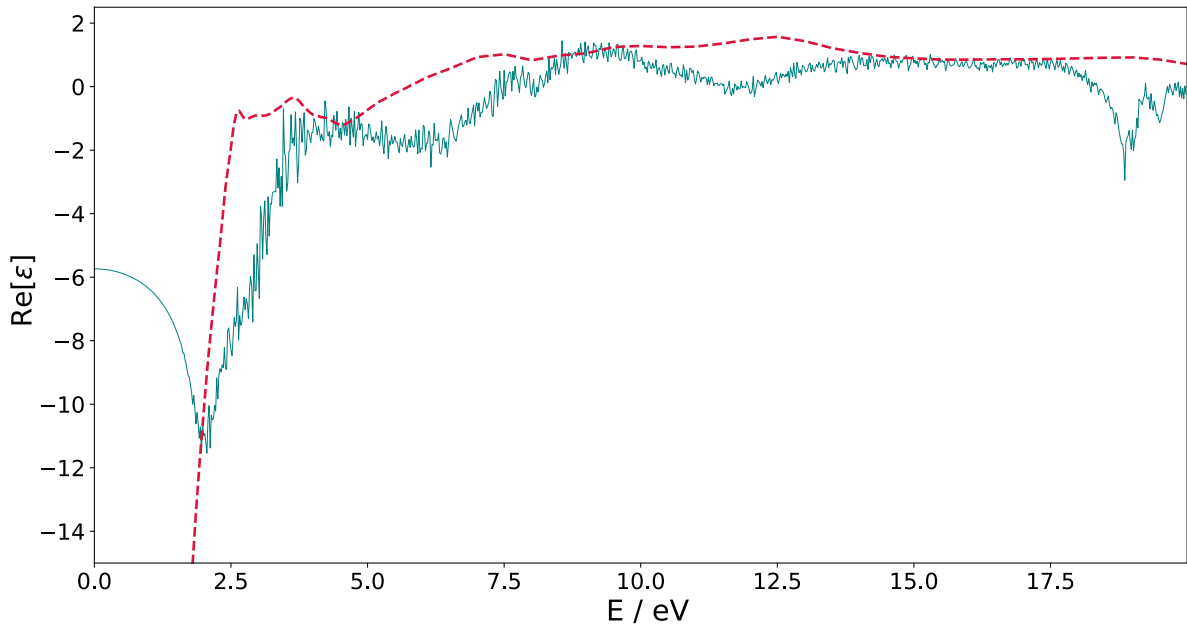


Figura 4.7: Parte real de la permitividad eléctrica. SIESTA (—), Babar (---). La contribución teórica (SIESTA) se ha obtenido mediante las relaciones de Kramers-Kronig.

Para obtener la parte real de la permitividad eléctrica debemos aplicar las relaciones de Kramers-Kronig (Ec. 3.46). Esta ecuación plantea dos problemas: (i) el dominio de integración es infinito y (ii) la función tiene un polo en $\Omega = \omega$. Podemos eludir el primer problema sustituyendo el dominio de integración por uno suficientemente grande. El dominio $[0, 20 \text{ eV}]$ es suficiente, pues el integrando tiende a cero bastante rápido. Por otro lado, el punto (ii) no debería dar problemas si en la integración numérica tomamos un muestreo suficientemente fino (en nuestro caso, tenemos un paso de 0.001 eV , que debería ser suficiente).

Para la integración numérica hemos escogido la regla trapezoidal. Tomando un muestreo $\{\Omega_n\}_{n=1}^N$ del intervalo $[0, \Omega_N]$, queda:

$$\varepsilon_1(\omega) \simeq 1 + \frac{2}{\pi} \cdot \left[\frac{\Omega_N}{N} \sum_{n=1}^N \frac{\Omega_n \varepsilon_2(\Omega_n) - \omega \varepsilon_2(\omega)}{\Omega_n^2 - \omega^2} \right]$$

En nuestro caso, $\Omega_N = 20 \text{ eV}$ y $N = 20 \text{ eV} / 0.001 \text{ eV} = 20\,000$. Para computar esta fórmula se ha escrito un pequeño programa en PYTHON. En la Figura 4.7 se muestran los resultados, junto con la permitividad experimental de Babar. Se ve que las curvas tienen una estructura similar, excepto a energías pequeñas (igual que con la parte imaginaria).

Por último, comparando el diagrama de bandas (Figura 4.5) y la parte imaginaria de la permitividad eléctrica (Figura 4.6) podemos inferir a qué transiciones entre bandas se corresponden los máximos de la permitividad. Observamos que los máximos se encuentran a energías 3, 7, 12 y 19 eV, aproximadamente. En la Figura 4.5 hemos indicado algunas transiciones que pueden contribuir a cada uno estos picos. Por ejemplo, el máximo principal de la permitividad (2.5-3.5 eV) estaría ligado a las transiciones en L y X de 3 eV. Del mismo modo, la transición en Γ de 18 eV puede suponer una contribución al pico de permitividad más energético (19 eV). Por último, los picos a 7 y 12 eV se corresponderían con las tres transiciones resaltadas en W de 7, 8 y 9 eV, más una contribución de la transición de 8 eV en X.

4.2. Obtención del modelo de segundos principios

Dedicamos esta sección al cálculo de los parámetros que definen el modelo de segundos principios.

4.2.1. Wannierización

Recordamos que llamamos «wannierización» al proceso de cambio de la base de Bloch a la base de Wannier y obtención de los parámetros $\gamma_{\mathbf{ab}}$ y $U_{\mathbf{aba}'\mathbf{b}'}$ (para más detalles, revisar la Sección 3.4). Lo que buscamos es escribir un Hamiltoniano de TB (enlace fuerte) transformando los orbitales de Bloch en orbitales localizados con carácter pseudo-atómico. Para ello, primero hay que proyectar las bandas sobre unos orbitales atómicos iniciales. En este trabajo planteamos un cálculo con 9 orbitales atómicos: los orbitales 5d, 6s y 6p ($5 + 1 + 3 = 9$).

El siguiente paso es escoger las funciones de Bloch que participan en el cambio de base. Volviendo a la Figura 4.5, las cinco bandas de menor energía son las bandas d, la siguiente es la banda s y las tres últimas son las p. Estas son las bandas que, en un principio, escogimos para llevar a cabo el cambio de base.

Sin embargo, esta estrategia mostró no ser suficiente para luego reproducir las bandas de SIESTA con el modelo de enlace fuerte (Sección 4.2.2). El problema está en que hay demasiados cruces de bandas y

cuesta *desenredarlas* para generar las funciones de Wannier. Para dar más flexibilidad al cálculo, lo que hacemos es incluir más orbitales de Bloch, pero manteniendo el número de funciones de Wannier finales a 9. Nótese que esto implica que la transformación ya no es unitaria, pues el número de funciones de partida es mayor que el de llegada.

Entonces, definimos una ventana interna de -12.0 eV a 0.0 eV de bandas que *forzamos* a participar en la transformación. Esta ventana incluye las bandas d y la banda s. Además, escogemos una ventana externa de -12.0 eV a 17.5 eV de bandas que *pueden* participar en la transformación. Esta ventana incluye a las bandas d, s y p, más alguna de energía ligeramente superior. Estos son todos los orbitales de Bloch que, finalmente, participan en el cambio de base. En la Figura 4.8 mostramos, a modo de ejemplo, dos de las funciones de Wannier obtenidas. La función de la Figura 4.8 (izquierda) es la de tipo s que usaremos en el modelo de nanopartícula.

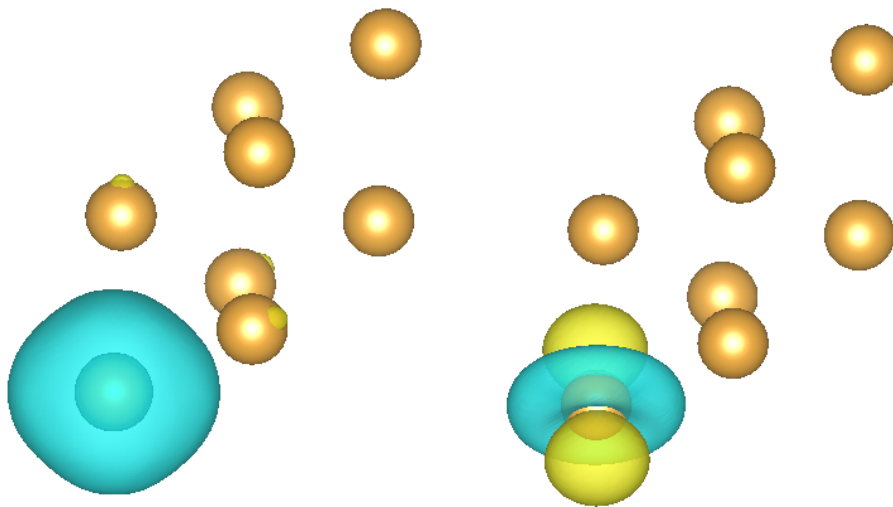


Figura 4.8: Funciones de Wannier. Las esferas sólidas representan átomos de oro (en la celda primitiva). La función de la izquierda (de tipo s) es la que usaremos en segundos principios. La función de la derecha es un orbital de tipo d_{z^2} que despreciaremos en el modelo.

4.2.2. Enlace fuerte

El siguiente paso es construir un modelo de enlace fuerte con las funciones de Wannier como base. En esta sección participan los programas SIESTA y MODELMAKER. Lo que hace MODELMAKER es ajustar el modelo a los cálculos de SIESTA para obtener los elementos de matriz $\gamma_{\mathbf{ab}}$ y $U_{\mathbf{aba}'\mathbf{b}'}$ de segundos principios. En nuestro caso, solo tendremos cálculos de las celdas unidad y supercelda, con la geometría de referencia.

En cuanto al input de SIESTA y MODELMAKER, prestaremos especial atención a las entradas:

- 1) Para el cambio de base de Bloch a Wannier, hay que definir un muestreo en el espacio recíproco sobre cuyos puntos el método SIESTA calcule las integrales correspondientes. Este mallado se especifica en un bloque **kMeshforWannier** con un vector de tres enteros que indican el muestreo. Si el muestreo no es lo suficientemente fino, entonces obtendremos resultados pobres (en el sentido de que las bandas de enlace fuerte no se ajustan bien a las de SIESTA).

- ii) Debemos especificar el número de parámetros que definen el modelo. Estos parámetros son los elementos de matriz $\gamma_{\mathbf{ab}}$ y $U_{\mathbf{aba}'\mathbf{b}'}$ de la Ec. (3.33). Un modelo con un mayor número de parámetros ajustará mejor a las bandas, pero puede padecer *overfitting* (que no generaliza bien más allá de los datos que componen el *training set*). En la rutina MODELMAKER, la entrada **cutoff_h** determina la distancia máxima de los elementos de matriz que tomamos como parámetros: como los elementos de matriz involucran las funciones $\omega_{\mathbf{r}_i}$ y $\omega_{\mathbf{r}_j}$, consideramos solo aquellos que $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| < \mathbf{cutoff_h}$.

Tras algunas pruebas preliminares, concluimos que se requiere un muestreo de al menos $6 \times 6 \times 6$. Esto puede comprobarse con la rutina SIMPLETB. Esta rutina corre el modelo de enlace fuerte con las funciones de Wannier y sus interacciones tal cual dadas por SIESTA (es decir, al contrario que MODELMAKER, no hace ningún ajuste de parámetros). Se comprueba que para que las funciones de Wannier reproduzcan bien las bandas de SIESTA, se necesita un muestreo de al menos $6 \times 6 \times 6$, como en la Figura 4.9. Con este cálculo también obtenemos la densidad de estados y la energía de Fermi: -1.69 eV.

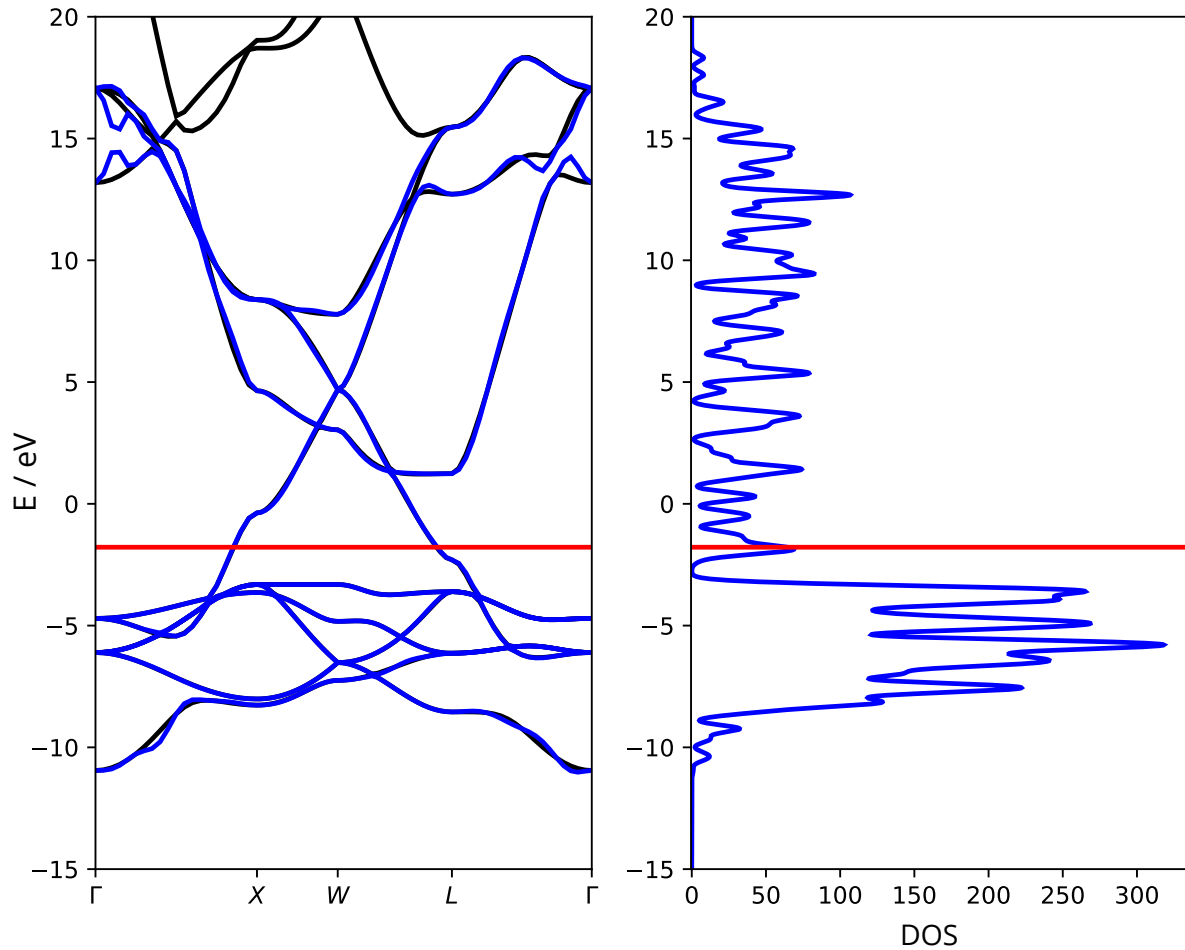


Figura 4.9: Modelo de enlace fuerte con funciones de Wannier. Muestreo de $6 \times 6 \times 6$. Izquierda: bandas del modelo y de SIESTA. Derecha: densidad de estados. La línea horizontal indica el nivel de Fermi (-1.69 eV).

Por otro lado, también buscamos el valor óptimo de la entrada **cutoff_h**. Para ello, lanzamos varias simulaciones con distintos **cutoff_h** y comprobamos cuál es el valor mínimo necesario para reproducir bien las bandas. En la Figura 4.10 se muestran los resultados para los valores **cutoff_h** = 10, 12, 14 y 16 Å.

Las bandas obtenidas no se parecen a las que veníamos mostrando hasta ahora porque MODELMAKER trabaja en la celda convencional, luego el número de bandas es 4 veces mayor (en una red cúbica F hay 4 átomos por celda). El número de bandas del modelo también se multiplica por 4, luego tenemos 36 en vez de 9.

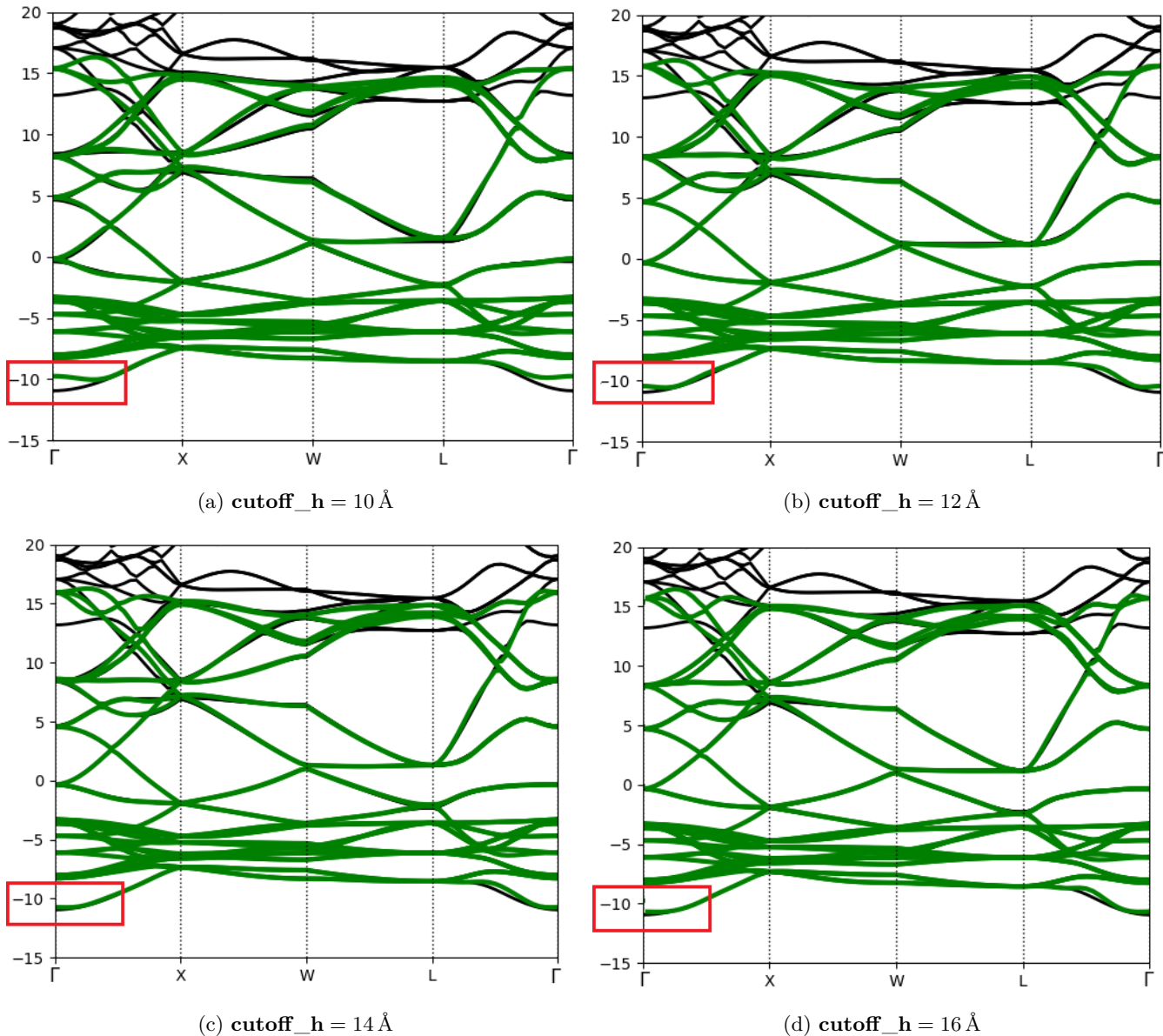


Figura 4.10: Bandas para distintos valores de la entrada **cutoff_h**. En verde: bandas del modelo de enlace fuerte. En negro: bandas generadas por SIESTA. Recuadro rojo: zona *problemática*. Energías en eV.

En la Figura 4.10 observamos que la banda inferior tiene problemas para ajustar en el punto Γ , pese a que ajusta perfectamente en el resto de puntos. Es más, las otras bandas ajustan sin ningún problema en ese mismo punto. Para evitar esto, se necesita un valor de **cutoff_h** de al menos 14 Å.

Este fenómeno esconde algo de física. Observamos que la banda *problemática* tiene forma parabólica en

el punto Γ . Precisamente, esta es la forma de una banda de electrones libres: si $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \propto e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ entonces $E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \propto \mathbf{k}^2$. Por tanto, podemos concluir que los estados de esta banda en torno al punto Γ son estados con fuerte carácter de electrones libres. Además, los electrones libres son *de largo alcance* (su función de onda se extiende sobre todo el metal), luego para *capturar* su física en un modelo de enlace fuerte necesitaremos incluir términos de largo alcance. Este es el motivo por el que se necesitan valores de **cutoff_h** suficientemente grandes para reproducir bien la banda. Por este mismo motivo, en la Figura 4.9 el ajuste falla en torno al punto Γ y necesitamos un valor de **kMeshforWannier** de al menos $6 \times 6 \times 6$ (recordamos que muestreo en el espacio recíproco equivale a *alcance* en el espacio real).

Por último, debemos alcanzar un equilibrio entre el tamaño del modelo y lo bien que ajustan sus bandas. En la Figura 4.11 mostramos el número de parámetros (en nº de grupos) frente al valor de la entrada **cutoff_h**. Observamos que hay un incremento considerable de 12 Å a 14 Å. Como con **cutoff_h** = 12 Å el modelo ya reproduce bastante bien las bandas (Figura 4.10), incluyendo la banda problemática, podemos tomar este valor como el definitivo.

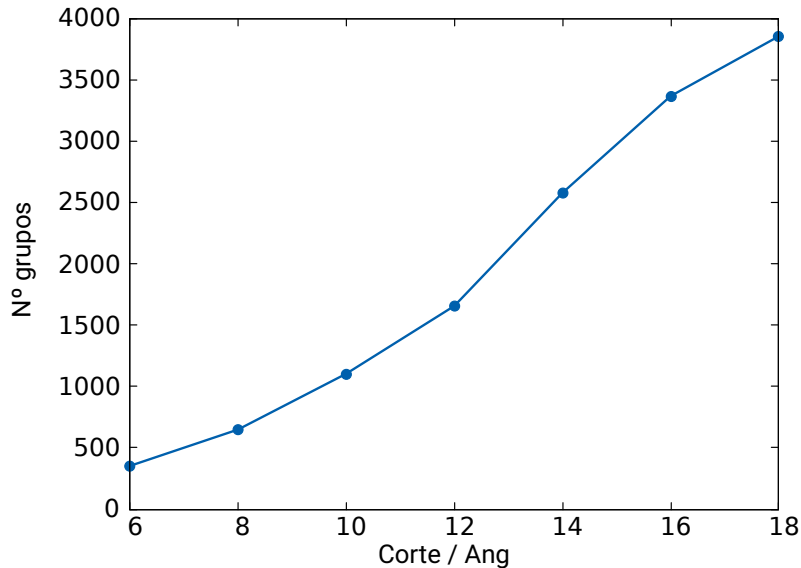


Figura 4.11: Número de parámetros en función de la entrada **cutoff_h**.

En esta sección hemos trabajado con un modelo con $1s + 3p + 5d = 9$ orbitales (36 en la celda convencional). Sin embargo, para el cálculo de las propiedades ópticas de las nanopartículas emplearemos un modelo sencillo con un único orbital tipo s por cada átomo (como consecuencia, perderemos las transiciones $5d \rightarrow 6s$ del oro). Por tanto, es oportuno revisar cuál es el mínimo valor de **kMeshforWannier** necesario para que los elementos de matriz $\gamma_{\mathbf{ab}} = \langle \chi_{\mathbf{a}} | \hat{h}_0 | \chi_{\mathbf{b}} \rangle$ (con $\chi_{\mathbf{a}}$ y $\chi_{\mathbf{b}}$ las tipo s) sean suficientemente precisos. Esto se muestra en la Figura 4.12, donde observamos que un **kMeshforWannier** de $8 \times 8 \times 8$ es suficiente para que converjan los elementos de matriz hasta primeros vecinos:

$$\gamma_{00} \simeq 2.38 \text{ eV} \quad \gamma_{\text{PV}} \simeq -0.263 \text{ eV}$$

A partir de estos valores construiremos un modelo de segundos principios con el que llevar a cabo simulaciones sencillas de nanopartículas de oro. Es importante notar que, tal y como hemos visto en esta sección, no es posible describir las bandas del oro solo con un modelo de primeros vecinos. Aún así, y en favor de la sencillez, este es el modelo escogido para la Sección 4.4.

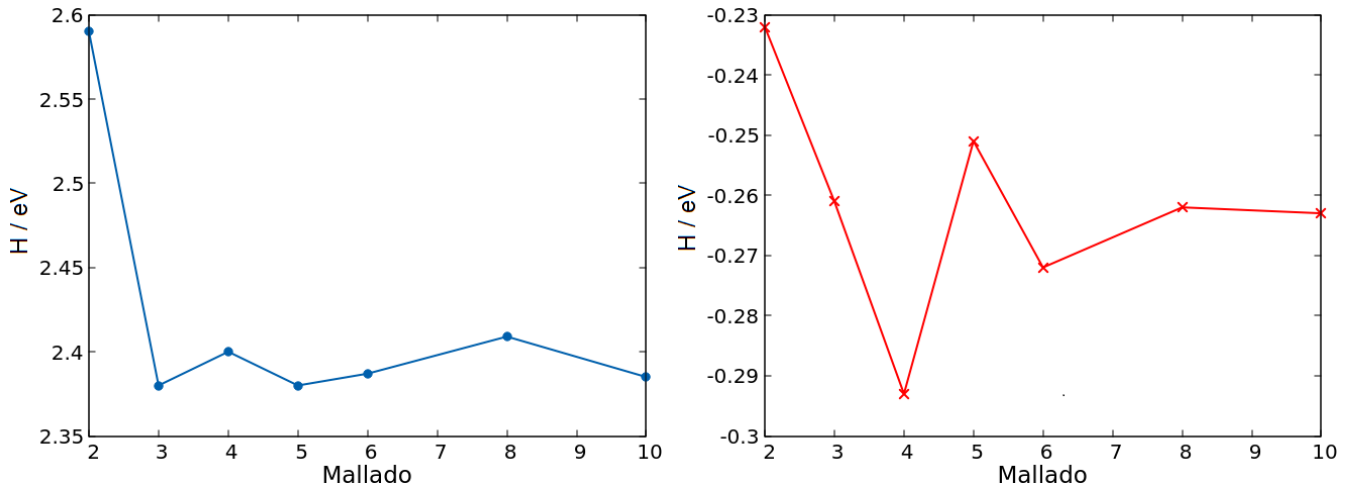


Figura 4.12: Elementos de matriz en función de la entrada **kMeshforWannier**. Elementos diagonales (azul, o) y primeros vecinos (rojo, x).

4.3. Nanopartículas: teoría clásica

En esta sección presentamos los resultados de varios experimentos numéricos relacionados con el contenido del Capítulo 2: *Teoría clásica*. Aquí solo presentamos los resultados de las simulaciones, el código completo puede consultarse en el Apéndice A.1. Todas las simulaciones consisten en el cálculo de secciones eficaces de absorción (Q_{abs}), dispersión (Q_{sca}) y extinción (Q_{ext}) para partículas esféricas de oro de distintos tamaños. Las secciones eficaces fueron calculadas a partir de las ecuaciones (2.13) y (2.17). Para aquellos cálculos que requieren la permitividad eléctrica hemos tomado las medidas de Babar [BW, 15]. La Figura 4.13 muestra los resultados de las simulaciones.

En las Figuras 4.13 (a) (b) (c) se muestran las secciones eficaces Q_{abs} , Q_{sca} y Q_{ext} de nanopartículas de oro de radios 10, 25, 50 y 100 nm en función de la energía:

- i) Todos los tamaños dan lugar a un pico de extinción en $E \simeq 2.5 \text{ eV} \iff \lambda_0 \simeq 500 \text{ nm}$. Esto ya lo habíamos anticipado al inicio del Capítulo 2: la polarizabilidad es máxima en $\lambda_0 \simeq 500 \text{ nm}$ porque $\Re[\varepsilon(500 \text{ nm})] \simeq -2$ y, a mayor polarizabilidad, mayor respuesta óptica de la partícula.
- ii) Lo anterior no implica que λ_0 sea un máximo global de extinción (de hecho, solo lo es para las partículas de 50 y 100 nm). El motivo es que (i) la polarizabilidad también depende de la parte imaginaria de ε y (ii) a altas energías, la aproximación de partícula pequeña deja de ser válida.
- iii) En ningún caso es cierto que $Q_{\text{sca}} \propto \lambda^{-4}$ ni $Q_{\text{abs}} \propto \lambda^{-1}$ como anticipamos en la Sección 2.3. El motivo es que $(m^2 - 1)/(m^2 + 2)$ es fuertemente dependiente con la longitud de onda. Por tanto, las leyes de dispersión Rayleigh no son aplicables a partículas de oro.
- iv) Se observa que la dispersión es mayor cuanto mayor sea el tamaño de la partícula. Esto no es cierto para la absorción. De hecho, para la absorción las partículas no siguen ningún orden de tamaños y hay varios cruces.
- v) Para partículas suficientemente pequeñas (de las mostradas en la Figura 4.13, solo vale la de 10 nm) se tiene $Q_{\text{abs}} \gg Q_{\text{sca}}$, luego $Q_{\text{ext}} \simeq Q_{\text{abs}}$.

Por último, la Figura 4.13 (d) corrobora que, para partículas suficientemente pequeñas, la sección eficaz de absorción es proporcional al volumen de la partícula: $C_{\text{abs}} \propto a^3$ (o aquí $Q_{\text{abs}} \propto a$). Para $\lambda = 496$ nm esta relación se mantiene hasta $a_{\text{máx}} \simeq 40$ nm. Además, por lo indicado en el punto v), si a es suficientemente pequeño entonces $C_{\text{ext}} \propto a^3$ (o aquí $Q_{\text{ext}} \propto a$). Entonces, es habitual definir una constante ζ tal que $C_{\text{ext}} = \zeta a^3$ y este parámetro caracteriza la extinción de las nanopartículas (suficientemente pequeñas) de un determinado material iluminadas a una determinada longitud de onda. En particular, para partículas de oro a $\lambda = 496$ nm, se tiene $\zeta = 0.179 \text{ nm}^{-1}$.

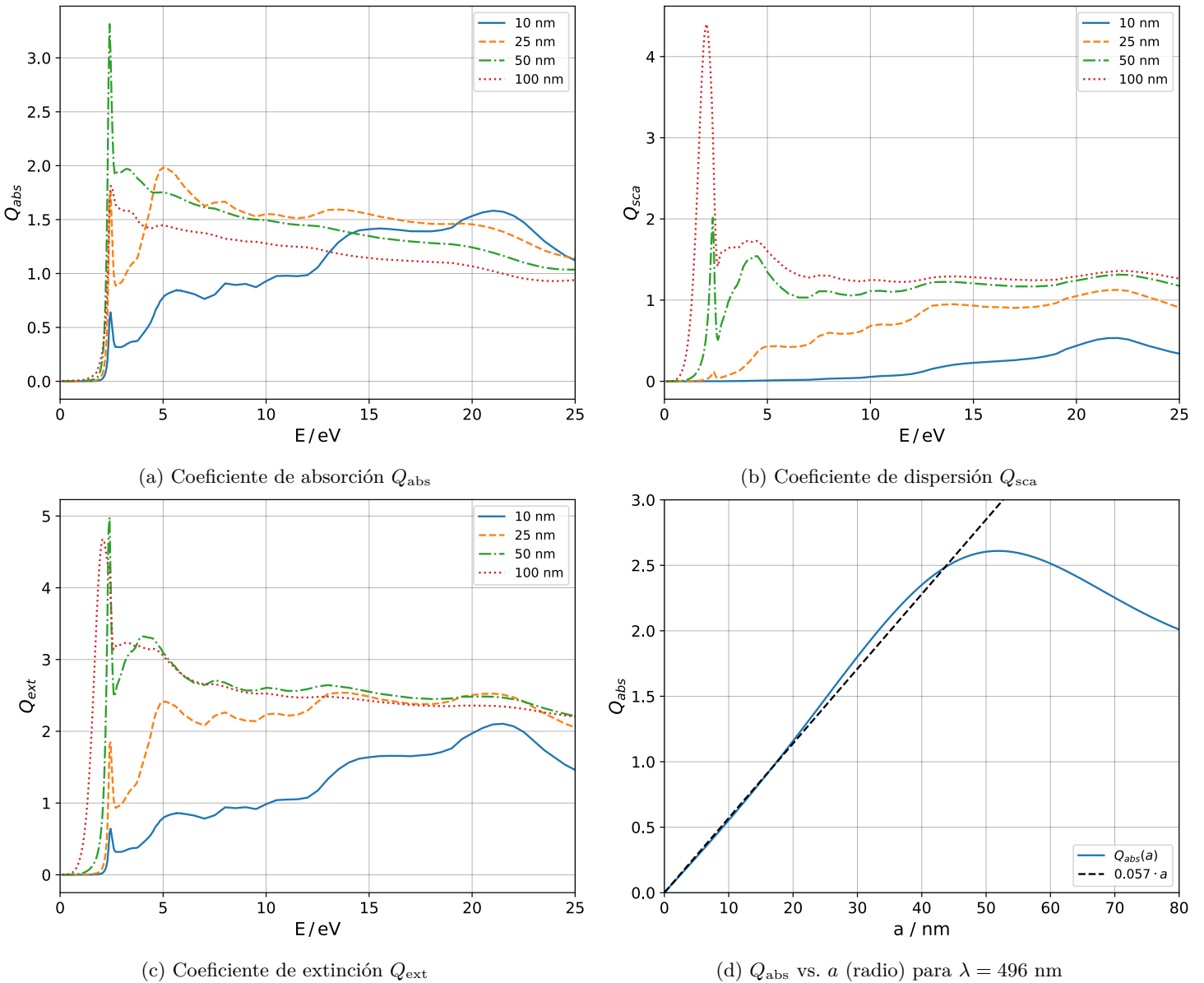


Figura 4.13: Simulaciones numéricas del Capítulo 2: *Teoría clásica*. Secciones eficaces de absorción (Q_{abs}), dispersión (Q_{sca}) y extinción (Q_{ext}) para partículas esféricas de radios 10, 25, 50 y 100 nm.

4.4. Nanopartículas: segundos principios

Dedicamos esta sección al cálculo de las propiedades ópticas con segundos principios. Comenzamos por la construcción del modelo:

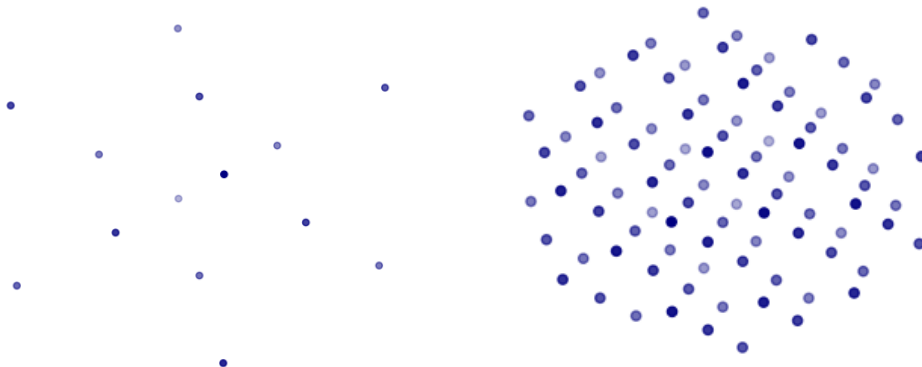


Figura 4.14: Nanopartículas de oro. Izquierda: nanopartícula de radio 4 Å. Derecha: nanopartícula de radio 7 Å.

4.4.1. Construcción del modelo

Como habíamos anticipado, construiremos un modelo sencillo con un único orbital por átomo. Para usar SCALEUP, debemos explicitar el modelo en un archivo con formato .XML que contenga toda la información del sistema: átomos y sus posiciones, interacciones entre orbitales, etc. Generamos este archivo con un programa en PYTHON con la siguiente estructura:

- I) Sea R el radio de la nanopartícula que queremos construir. Generamos una red cúbica F con parámetro de red $a = 4.15 \text{ \AA}$ y tamaño $2R \times 2R \times 2R$. Entonces, descartamos todos los átomos cuya distancia al origen sea mayor que R . El resultado es una partícula esférica de radio R .
- II) Para cada átomo, computamos su vector de posición respecto a cada uno de los otros átomos: $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. En una lista, guardamos el índice de los átomos vecinos, los vectores \mathbf{r}_{ij} y las distancias de separación $d_{ij} = \|\mathbf{r}_{ij}\|$.
- III) Definimos R_{cut} una distancia máxima de interacción: el modelo no contendrá las interacciones entre los pares de átomos cuya distancia mutua sea mayor que R_{cut} . Para cada átomo y para cada uno de sus vecinos tales que $d_{ij} < R_{\text{cut}}$, buscamos el elemento de matriz $\gamma_{ij} = \langle \omega_{\mathbf{r}_i}^s | \hat{h}_0 | \omega_{\mathbf{r}_j}^s \rangle$ en el fichero generado por SIESTA en el proceso de wannierización. El superíndice s indica que la interacción debe ser entre las funciones tipo s .
- IV) Generamos un archivo .XML con la información del sistema. Cada interacción viene determinada por los índices i y j de los orbitales involucrados (o átomos, porque cada átomo solo tiene un orbital) y el parámetro γ_{ij} .

El código completo puede consultarse en el Apéndice A.2. A modo de ejemplo, en la Figura 4.14 mostramos dos de las partículas generadas. En lo que sigue, trabajaremos con modelos de primeros principios, así que tomaremos $R_{\text{cut}} = 3 \text{ \AA}$.

4.4.2. Propiedades ópticas

Finalmente, en esta sección presentamos los cálculos de las propiedades ópticas con segundos principios. Como habíamos anticipado en la Sección 3.6, la estrategia consiste en iluminar cada nanopartícula con un campo con forma de delta de Dirac $\mathbf{E}(t) = E_0 \delta(t) \mathbf{u}_z$ en la dirección z . Aquí trabajamos con nanopartículas pequeñas de diámetros $d = 0.8, 1, 1.3, 1.4$ y 1.5 nm (tamaños y n° de átomos accesibles computacionalmente). Nótese que el n° de átomos en una nanopartícula crece con d^3 (es decir, es lineal con el volumen), luego la complejidad del cálculo puede dispararse incluso en escalas de tamaño pequeñas.

| d / nm | n° átomos | $\mathbf{J}^{\text{máx}}$ / eV |
|----------|-----------|--------------------------------|
| 0.8 | 14 | 0.83 |
| 1.0 | 38 | 0.75 & 0.55 |
| 1.3 | 68 | 0.58 |
| 1.4 | 92 | 0.50 |
| 1.5 | 116 | 0.41 & 0.58 |

Tabla 4.1: Resonancia de la nanopartícula en función del tamaño. Para las partículas con dos picos de corriente, el principal es el primero. $\Delta \mathbf{J}^{\text{máx}} = 0.08$ eV.

Para cada nanopartícula, usamos SCALEUP para calcular la densidad de corriente $\mathbf{J}_z(t)$ (y $\mathbf{J}_z(\omega)$, en el dominio de las frecuencias) provocada por el campo incidente, como explicamos en las Secciones 3.4, 3.5 y 3.6. En lo que sigue, mediremos las corrientes en unidades arbitrarias (nos interesa la forma del espectro, no cuánto vale en cada punto). El cálculo se extiende sobre 50 fs, siendo $t = 0$ el momento en el que se aplica el campo eléctrico, con un *paso* para la integración numérica (Ec. 3.37) de 0.01 fs. Este paso es suficientemente pequeño para mantener los errores numéricos al mínimo posible. Además, antes de pasar al dominio de las frecuencias, las corrientes son moduladas por una exponencial decreciente $e^{-\alpha t}$. Este factor se introduce para que la señal tienda a 0 en el extremo derecho del intervalo (50 fs) y que quede periódica (esto es necesario para calcular bien su transformada de Fourier). El factor $e^{-\alpha t}$ no altera la posición de los picos o valles del espectro, aunque sí su anchura, dependiendo del valor de α .

Por último, de (3.41) tenemos que $\sigma(\omega) = \mathbf{J}_z(\omega) / \mathbf{E}_z(\omega)$, luego el máximo de $\mathbf{J}_z(\omega)$ también indica el pico de extinción de cada partícula. Es decir, podemos inferir la frecuencia de resonancia a partir de la densidad de corriente $\mathbf{J}_z(\omega)$.

En la Figura 4.15 mostramos los resultados de las nanopartículas de diámetros 0.8 y 1.4 nm (las mismas de la Figura 4.14). A simple vista, vemos que la respuesta de cada nanopartícula es de tipo sinusoidal. Entonces, su espectro estará centrado en torno a la frecuencia correspondiente, como efectivamente se obtiene. Además, notamos que la frecuencia característica de la partícula de 1.4 nm es menor que la de 0.8 nm, es decir, hay un corrimiento al rojo (de la resonancia) con el tamaño.

En la Tabla 4.1 mostramos los resultados de todas las nanopartículas estudiadas. De cada nanopartícula, indicamos su tamaño, número de átomos que la componen y posición del máximo de $\mathbf{J}_z(\omega)$ en eV. Para identificar la posición de cada pico hemos tomado como referencia la parte imaginaria de $\mathbf{J}_z(\omega)$, aunque la parte real está centrada en torno a la misma frecuencia (como en la Figura 4.15). Además, para las

nanopartículas de tamaños 1.0 y 1.5 nm aparece un pico secundario. Es decir, la respuesta en $\mathbf{J}_z(t)$ no es sinusoidal pura, sino una combinación de dos.

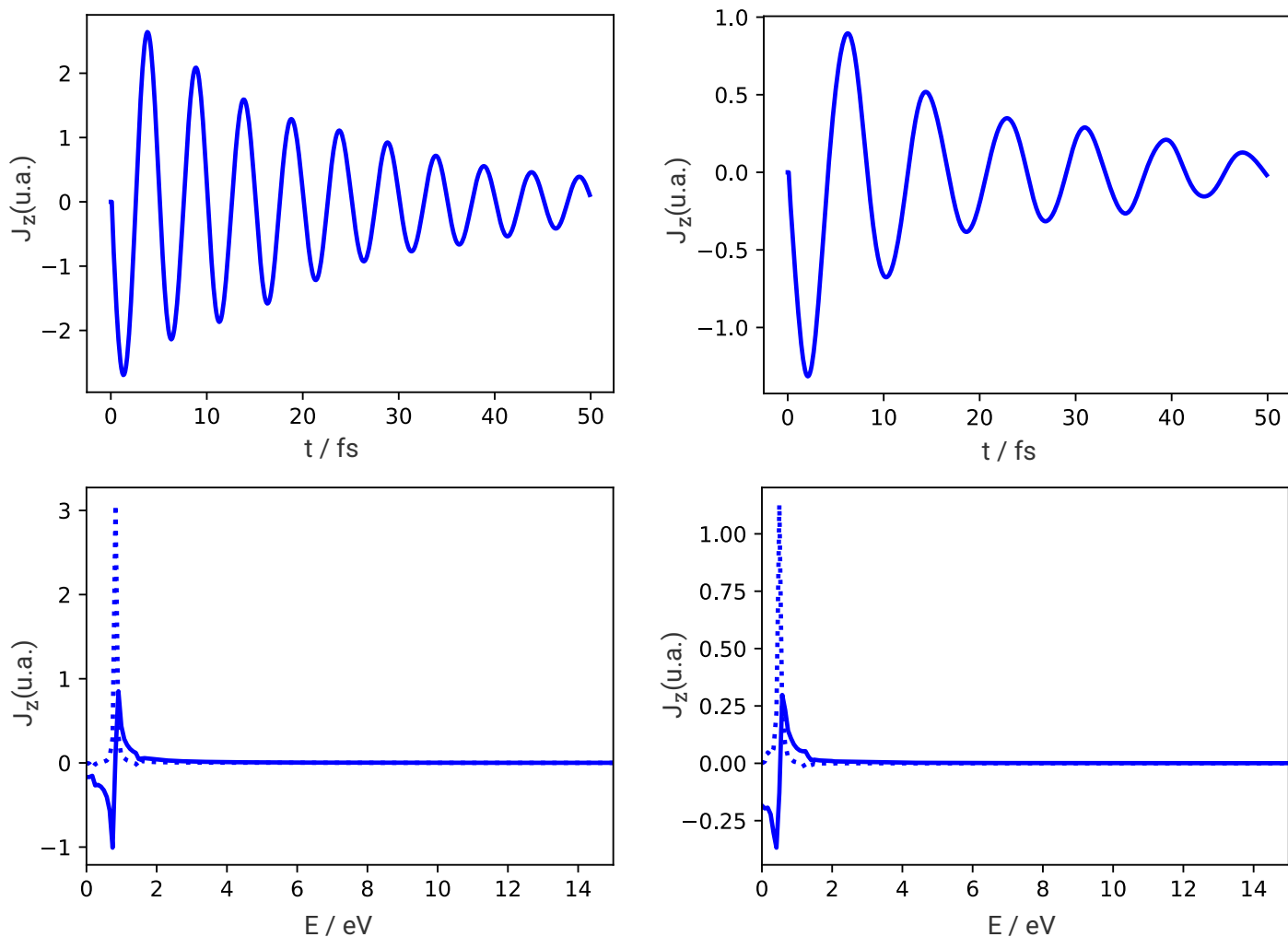


Figura 4.15: Respuesta óptica de las nanopartículas de diámetros 0.8 (izquierda) y 1.4 nm (derecha). Tiempo (arriba) y frecuencias (abajo). Parte real (—) y parte imaginaria (···). Corrientes en unidades arbitrarias.

Como habíamos anticipado, se observa un corrimiento al rojo de ~ 0.4 eV al aumentar el tamaño de $d = 0.8$ nm a $d = 1.5$ nm. Esto tiene sentido porque, al aumentar el tamaño de la partícula, aumenta también la longitud de onda característica de los electrones, luego son menos energéticos y sus frecuencias de excitación disminuyen. Este corrimiento al rojo ya ha sido observado (ver, por ejemplo, [N, 21] para nanopartículas de oro con $d > 3$ nm en un medio acuoso), aunque a energías mayores: la resonancia suele encontrarse a ~ 500 nm ó ~ 2.5 eV, en lugar de los 0.41-0.83 eV que hemos obtenido.

Este modelo de nanopartícula es, a todas luces, demasiado limitado como para compararlo con los resultados de la Teoría de Mie (Sección 4.3). En cualquier caso, este trabajo de grado supone una buena primera incursión en las técnicas de segundos principios, con las que hacer simulaciones que contengan información precisa y cuántica sobre la absorción de nanopartículas de oro.

CAPÍTULO 5

Conclusiones



En este trabajo se ha simulado el espectro óptico de nanopartículas de oro desde dos enfoques distintos:

- i) Teoría de Mie. Esta es la descripción clásica de la interacción luz-partícula, basada en el electromagnetismo clásico y la aproximación del continuo. Además, requiere de la permitividad eléctrica como «input» experimental. Es un modelo válido para partículas no demasiado pequeñas (el límite estaría en torno a los 10 nm de diámetro, aunque esto es debatible).
- ii) Segundos principios. Se trata de un modelo atómico y cuántico. Requiere de técnicas de primeros principios para escoger los parámetros adecuados. Los resultados pueden verse limitados por la implementación inicial.

Además, hemos dedicado una parte considerable del trabajo a la creación del modelo del oro desde primeros principios, estudiando el origen de su estructura electrónica y transiciones ópticas. Esta información, en forma de los elementos de matriz $\gamma_{\mathbf{ab}} = \langle \chi_{\mathbf{a}} | \hat{h}_0 | \chi_{\mathbf{b}} \rangle$, ha sido aprovechada para diseñar un modelo sencillo de nanopartícula, con el que llevar a cabo las simulaciones de segundos principios.

En cuanto al enfoque clásico, en la Figura 4.13 presentamos las secciones eficaces de nanopartículas de oro de tamaños 10, 25, 50 y 100 nm. Para estas simulaciones hemos tomado la permitividad experimental de Babar [BW, 15]. Encontramos que, independientemente de su tamaño, las nanopartículas de oro presentan una resonancia a $\lambda_0 \simeq 500$ nm ó $E_0 \simeq 2.5$ eV. Esta es, precisamente, la energía a la que la permitividad eléctrica del oro sólido vale exactamente -2 . Esta coincidencia avala al factor de potenciación (introducido al inicio del Capítulo 2) como una buena magnitud para describir cualitativamente las resonancias de nanopartículas.

Además, encontramos que las leyes de dispersión de Rayleigh no son aplicables a nanopartículas de oro y que, para partículas suficientemente pequeñas, las secciones eficaces de absorción y extinción son funciones lineales con el volumen: $C_{\text{ext}} = \zeta a^3$. En particular, para nanopartículas de oro iluminadas a $\lambda = 496$ nm, se tiene $\zeta = 0.179 \text{ nm}^{-1}$.

En cuanto a las simulaciones de primeros y segundos principios, hemos dedicado una buena parte del trabajo a construir el modelo de nanopartícula más conveniente. El modelo ha sido diseñado siguiendo dos criterios: (i) que contenga información relevante sobre las resonancias de las nanopartículas y (ii)

que no sea excesivamente complicado para un trabajo de grado. Finalmente, planteamos un modelo con un único orbital tipo s por átomo, e interacciones hasta primeros vecinos. Como consecuencia de esta elección, perdemos las transiciones $s-d$ del oro. Los parámetros que caracterizan el modelo son los elementos de matriz $\gamma_{00} = 2.38$ eV (elemento diagonal) y $\gamma_{PV} = -0.263$ eV (interacción entre primeros vecinos) obtenidos en el proceso de «wannierización». Además, hemos construido un modelo de enlace fuerte usando las funciones de Wannier como base, con el que logramos reproducir las bandas del oro sólido (Figura 4.10).

En las simulaciones de segundos principios encontramos resonancias en el rango 0.4-0.8 eV. Obtenemos que la respuesta de todas las nanopartículas es sinusoidal pura o, en su defecto, combinación de dos. Además, observamos un corrimiento al rojo de la resonancia principal con el tamaño de la nanopartícula: de 0.83 eV para $d = 0.8$ nm a 0.41 eV para $d = 1.5$ nm (Tabla 4.1). Este corrimiento al rojo ya ha sido observado experimentalmente (ver, por ejemplo, [N, 21]), aunque a energías en torno a 2.5 eV.

Aunque el modelo planteado en este trabajo es muy simple (y, por tanto, limitado), es una buena muestra del potencial de las técnicas de segundos principios. Hemos logrado caracterizar las resonancias de nanopartículas de hasta un centenar de átomos, incluso observando un claro corrimiento al rojo con el tamaño, aunque a energías menores de las obtenidas experimentalmente. Más allá de este trabajo, el siguiente paso sería incluir más orbitales en el modelo y aumentar la distancia máxima de interacción (segundos vecinos, terceros, etc.). Con estas y otras modificaciones, esperamos estrechar la brecha con las medidas experimentales, que encuentran resonancias a energías en el rango 2-2.5 eV ó 500-600 nm.

APÉNDICE A

Códigos



Dedicamos las últimas páginas de la memoria a los códigos que hemos utilizado en el trabajo.

A.1. Secciones eficaces clásicas

```
1 import numpy as np
2 import math
3 from matplotlib import pyplot as plt
4 from itertools import cycle
5
6 pi = np.pi
7
8
9 def leer_indice():
10     with open("m_{}.txt".format(fuente), 'r') as f:
11         f = f.read()
12         lineas = f.split('\n')
13         lda = []
14         n = []
15         k = []
16         for linea in lineas:
17             if len(linea) > 1:
18                 lda_, n_, k_ = linea.split('\t')
19                 lda.append(lda_)
20                 n.append(n_)
21                 k.append(k_)
22     lda, n, k = [float(lda_) for lda_ in lda], [float(n_) for n_ in n], [float(k_) for
    ↪ k_ in k]
23     lda, n, k = np.array(lda), np.array(n), np.array(k)
24     m = n+k*1j
25     return lda, m
26
27
28 def Dlog(rho, N):
29     nmX = max(N, abs(rho)) + 15
30     nmX = math.floor(nmX)
31
```

```

32     D = np.empty(nmx, dtype=complex)
33     D[-1] = 0
34     for n in range(nmx-1, 0, -1):
35         D[n-1] = (n+1)/rho - 1 / (D[n] + (n+1)/rho)
36     return D
37
38
39 def Q(m, x, N):
40     a, b = AnBn(m, x, N)
41
42     Q_sca, Q_ext = 0, 0
43     for n in range(1, N + 1):
44         Q_sca = Q_sca + (2*n+1)*(np.abs(a[n-1])**2 + np.abs(b[n-1])**2)
45         Q_ext = Q_ext + (2*n+1)*np.real(a[n-1] + b[n-1])
46
47     Q_sca, Q_ext = 2*Q_sca / x**2, 2*Q_ext / x**2
48     return Q_sca, Q_ext
49
50
51 def AnBn(m, x, N):
52     a, b = np.empty([N], dtype=complex), np.empty([N], dtype=complex)
53     D = Dlog(m*x, N)
54     psi, xi = PsiXi(x, N)
55
56     for n in range(N):
57         a[n] = (D[n]/m + (n+1)/x)*psi[n+1] - psi[n]
58         a[n] = a[n] / ((D[n]/m + (n+1)/x)*xi[n+1] - xi[n])
59         b[n] = (D[n]*m + (n+1)/x)*psi[n+1] - psi[n]
60         b[n] = b[n] / ((D[n]*m + (n+1)/x)*xi[n+1] - xi[n])
61     return a, b
62
63
64 def PsiXi(x, N):
65     psi, chi = np.empty(N + 2), np.zeros(N + 2)
66
67     psi[0] = np.cos(x)
68     psi[1] = np.sin(x)
69     chi[0] = -np.sin(x)
70     chi[1] = np.cos(x)
71
72     for n in range(2, N + 2):
73         psi[n] = (2*n-3)*psi[n-1]/x - psi[n-2]
74         chi[n] = (2*n-3)*chi[n-1]/x - chi[n-2]
75
76     psi = psi[1:]
77     chi = chi[1:]
78     xi = psi - chi*1j
79     return psi, xi
80
81
82 class nanoparticula:
83
84     def __init__(self, a):
85         self.a = a
86         self.lda, self.m = leer_indice()

```

```

87     self.ndatos = len(self.lda)
88     self.Qabs = []
89     self.Qsca = []
90     self.Qext = []
91     self.QvsLDA()
92
93     def QvsLDA(self):
94         Qsca, Qext = [], []
95
96         for n in range(self.ndatos):
97             m = self.m[n]
98             x = self.a*2*pi/self.lda[n]
99             N = math.floor(x + 4*x**(1/3) + 2)
100            qsca, qext = Q(m, x, N)
101            Qsca.append(qsca)
102            Qext.append(qext)
103            Qabs = [qext - qsca for qext, qsca in zip(Qext, Qsca)]
104            self.Qabs = Qabs
105            self.Qsca = Qsca
106            self.Qext = Qext
107
108            def plotQ(self):
109                plt.plot(self.lda, self.Qext, 'b-', label='Qext')
110                plt.plot(self.lda, self.Qsca, 'r-', label='Qsca')
111                plt.plot(self.lda, self.Qabs, 'g-', label='Qabs')
112                plt.xlabel(r'\lambda^{-1}')
113                plt.ylabel('Q')
114                plt.legend(loc='upper right')
115                plt.title('Seccion eficaz de una nanopartícula de oro de radio {}
116                ↪ nm'.format(self.a))
117                plt.show()
118
119            def QvsLDA_est(self):
120                Qsca, Qext = [], []
121
122                for n in range(self.ndatos):
123                    m = self.m[n]
124                    x = self.a*2*pi/self.lda[n]
125                    aph = (m**2 - 1)/(m**2 + 2)
126                    qext = pi*self.a**2*4*x*np.imag(aph)
127                    qsca = pi*self.a**2*(8/3)*x**4*np.abs(aph)**2
128                    Qsca.append(qsca)
129                    Qext.append(qext)
130
131                    Qabs = [qext - qsca for qext, qsca in zip(Qext, Qsca)]
132
133                    plt.plot(self.lda, Qext, 'b-', label='Qext')
134                    plt.plot(self.lda, Qsca, 'r-', label='Qsca')
135                    plt.plot(self.lda, Qabs, 'g-', label='Qabs')
136                    plt.xlabel('lamda / nm')
137                    plt.ylabel('Q')
138                    plt.legend(loc='upper right')
139                    plt.title('Seccion eficaz de una nanopartícula de oro de radio {} nm\n
140                    'en la aproximación electroestática'.format(self.a))
141                    plt.show()

```

```

141
142 def plot_variostamanos(nanoparticulas):
143     lines = ["-", "--", "-.", ":"]
144     linecycler = cycle(lines)
145     for nano in nanoparticulas:
146         # Cambiar aqui Qext por Qabs o Qsca:
147         plt.plot(1240/nano.lda, nano.Qext, next(linecycler), label='{ }
            ↪ nm'.format(nano.a))
148     plt.xlabel(r'E$\,/ \, $eV', fontsize=14)
149     plt.ylabel(r'$Q_{ext}$', fontsize=14)
150     plt.legend(loc='upper right')
151     plt.xlim(0, 25)
152     plt.grid("--", lw=0.5, color="black", alpha=0.3)
153     plt.tick_params(labelsize=12)
154     plt.show()
155
156
157 def plotQabs_vs_a():
158     Qabs = []
159     A = np.linspace(0.01, 80, 100)
160     for a in A:
161         m = 0.86000 + 1.63000*1j
162         lda = 496
163         x = a * 2 * pi / lda
164         N = math.floor(x + 4 * x ** (1 / 3) + 2)
165         qsca, qext = Q(m, x, N)
166         qabs = qext-qsca
167         Qabs.append(qabs)
168     plt.plot(A, Qabs, label=r'$Q_{abs}(a)$')
169     plt.xlabel(r'a / nm', fontsize=14)
170     plt.ylabel(r'$Q_{abs}$', fontsize=14)
171     plt.xlim(0, 80)
172     plt.ylim(0, 3)
173     plt.plot(A, 0.057*A, linestyle='--', color='black', label=r'$0.057 \cdot a$')
174     plt.legend(loc='lower right')
175     plt.grid("--", lw=0.5, color="black", alpha=0.3)
176     plt.tick_params(labelsize=12)
177     plt.show()
178
179
180 if __name__ == '__main__':
181     fuente = 'Baber'
182     #####
183     nanoparticulas = [nanoparticula(10), nanoparticula(25),
184                       nanoparticula(50), nanoparticula(100)]
185     plot_variostamanos(nanoparticulas)
186     #####
187     plotQabs_vs_a()

```

A.2. Generador de modelos

```

1 import numpy as np
2 from matplotlib import pyplot as plt
3 from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D

```

```

4
5 # En Angstrom:
6 a = 4.15
7 Resfera = 4
8 Rcutoff = 3
9
10 #####
11 celda = [np.array([0, 0, 0]), np.array([0.5, 0.5, 0]), np.array([0.5, 0, 0.5]),
12 ↪ np.array([0, 0.5, 0.5])]
13 Desfera = 2*Resfera
14 M = np.array([[ -1, 1, 1], [1, -1, 1], [1, 1, -1]])
15 s1 = '          <interaction_gm number="{}" orbital_1="{}" orbital_2="{}"
16 ↪ hopa="0" hopb="0" hopc="0" gamma="{}" refden="0.0" rx="0.0" ry="0.0" rz="0.0"
17 ↪ in_manifold="1"></interaction_gm>\n'
18 s2 = '          <interaction_gm number="{}" orbital_1="{}" orbital_2="{}"
19 ↪ hopa="0" hopb="0" hopc="0" gamma="{}" refden="1.0" rx="{}" ry="{}" rz="{}"
20 ↪ in_manifold="1"></interaction_gm>\n'
21 #####
22
23 def generar_geometria():
24     red = []
25     n_celdas = 2*int(np.ceil(Desfera/a))
26     C = np.array([0.5*a, 0.5*a, 0.5*a])
27     for x in range(-n_celdas, n_celdas):
28         for y in range(-n_celdas, n_celdas):
29             for z in range(-n_celdas, n_celdas):
30                 for i in range(4):
31                     p = a*np.array([x, y, z]) + a*celda[i]
32                     if np.linalg.norm(p-C) <= Resfera:
33                         red.append(p)
34
35     if len(red) % 2 != 0:
36         red = red[:-1]
37     with open('Red.txt', 'w') as f:
38         for p in red:
39             np.savetxt(f, p, '%1.3f', newline=' ')
40             f.write('\n')
41
42     return red
43
44 def plot_geometria():
45     fig = plt.figure()
46     ax = fig.add_subplot(111, projection='3d')
47     red = generar_geometria()
48     X, Y, Z = [], [], []
49     for p in red:
50         X.append(p[0])
51         Y.append(p[1])
52         Z.append(p[2])
53     ax.scatter(X, Y, Z, color='navy')
54     ax.set_axis_off()
55     plt.tight_layout()
56     plt.show()
57
58 def distancias_mutuas():
59     red = generar_geometria()
60     N = len(red)

```

```

54     D = np.zeros((N, N, 4))
55     Vecinos = [[i+1, red[i]] for i in range(N)]
56     for i in range(N):
57         p = red[i]
58         for j in range(N):
59             q = red[j]
60             r = q - p
61             d = np.linalg.norm(q-p)
62             D[i, j, 0:3] = r
63             D[i, j, 3] = d
64             if d <= Rcutoff:
65                 d = d / a
66                 r = r / a
67                 r = M.dot(r)
68                 r = r.astype(int)
69                 Vecinos[i].append([j+1, r, d])
70     return D, Vecinos
71
72 def generar_modelo():
73     D, Vecinos = distancias_mutuas()
74     Dprint = D[:, :, 3]
75     with open('Distancias.txt', 'w') as f:
76         np.savetxt(f, Dprint, '%1.3f')
77     return D, Vecinos
78
79
80 def buscar_gammas():
81     Gamma = []
82     with open('Au.manifold2.1_tb.dat') as G: # 1 o 2
83         G = G.read()
84         G = G.split('\n')
85         G = G[:51250] # 96610 o 51250
86         i = 0
87         for line in G:
88             if line == ' ':
89                 r = G[i+1]
90                 r = r.replace(' ', '')
91                 g = G[i+2]
92                 g = g.split(' ')
93                 g = [x for x in g if x]
94                 g = float(g[2])
95                 Gamma.append([r, g])
96                 i = i + 1
97     return Gamma
98
99 def buscar_gamma(G, r):
100     for g in G:
101         if r == g[0]:
102             return g[1]
103     return 0
104
105 def print_xml1(red):
106     N = len(red)
107     S = '<?xml version="1.0" ?>\n<System_definition>\n'
108     S = S + '         <energy>0.000</energy>\n'

```

```

109     S = S + '           <unit_cell units="bohrradius">\n'
110     S = S + '               2000.0000   0.0000   0.0000\n'
111     S = S + '                   0.0000 2000.0000   0.0000\n'
112     S = S + '                   0.0000   0.0000 2000.0000\n'
113     S = S + '           </unit_cell>\n'
114     S = S + '           <epsilon_inf units="epsilon0">\n'
115     S = S + '               1.0000   0.0000   0.0000\n'
116     S = S + '                   0.0000   1.0000   0.0000\n'
117     S = S + '                   0.0000   0.0000   1.0000\n'
118     S = S + '           </epsilon_inf>\n'
119     for i in range(N):
120         p = red[i] / 0.52918
121         S = S + '           <atom element="oro" mass="196.9665"
122         ↪ massunits="atomicmassunit">\n'
123         S = S + '               <position units="bohrradius"> {} {}
124         ↪ {}</position>\n'.format(p[0], p[1], p[2])
125         S = S + '           <refcharge units="abs(e)"> 0.0 </refcharge>\n'
126         S = S + '               <borncharge units="abs(e)">\n'
127         S = S + '                   0.0000   0.0000   0.0000\n'
128         S = S + '                   0.0000   0.0000   0.0000\n'
129         S = S + '                   0.0000   0.0000   0.0000\n'
130         S = S + '               </borncharge>\n           </atom>\n'
131     for i in range(N):
132         S = S + '           <orbital name="orb_s">\n'
133         S = S + '               <orbatom atom=" {}" weight="
134         ↪ 1.00000"><cell> 0 0 0 </cell></orbatom>\n'.format(i+1)
135         S = S + '           </orbital>\n'
136     with open('Au_nano.xml', 'w') as f:
137         f.write(S)
138
139 def print_xml2(Vecinos):
140     S = '           <electron_hamiltonian_one>\n'
141     Gamma = buscar_gammas()
142     N = len(Vecinos)
143     k_ = 1
144     k = 2
145     for i in range(N):
146         p = Vecinos[i]
147         ind1 = p[0]
148         n = len(p)-2
149         s = ''
150         for j in range(n):
151             v = p[j+2]
152             ind2 = v[0]
153             r = v[1]
154             r_ = '{}-{}-{}'.format(r[0], r[1], r[2])
155             gamma = buscar_gamma(Gamma, r_)
156             if p[0] != v[0]:
157                 s = s + s1.format(k, ind1, ind2, gamma/27.2116)
158                 k = k+1
159             else:
160                 pos = p[1]*1.88973 # Conversion a Bohr
161                 s = s2.format(k_, ind1, ind2, gamma/27.2116, pos[0],
162                 ↪ pos[1], pos[2]) + s
163     k_ = k

```

```
160         k = k + 1
161         S = S + s
162     S = S + '          </electron_hamiltonian_one>\n</System_definition>'
163     with open('Au_nano.xml', 'a') as f:
164         f.write(S)
165
166     def print_xml():
167         red = generar_geometria()
168         print_xml1(red)
169         D, Vecinos = distancias_mutuas()
170         print_xml2(Vecinos)
171
172     if __name__ == '__main__':
173         print_xml()
174         plot_geometria()
```


Bibliografía

- [BW, 15] S. Babar and J. H. Weaver. *Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited*. *Appl. Opt.* **54**, 477-481 (2015).
- [B, 18] G. Baffou. *Thermoplasmonics, Heating Metal Nanoparticles Using Light*. Cambridge University Press (2018). DOI: <https://doi.org/10.1017/9781108289801>.
- [BK, 18] M. Bakry, L. Klinkenbusch. *Using The Kramers-Kronig Transforms To Retrieve The Conductivity From The Effective Complex Permittivity*. *Adv. Radio Sci.* **16**, 23-28 (2018). DOI: <https://doi.org/10.5194/ars-16-23-2018>.
- [BH, 83] C. Bohren, D. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons (1998). DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527618156>.
- [DKS, 12] J. Dionne, A. Koh, J. Scholl. *Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles*. *Nature* **483**, 421-427 (2012). DOI: <https://doi.org/10.1038/nature10904>.
- [F, 59] R. Feynman. *There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics*. 1959.
- [GVP, 18] A. García, M. J. Verstraete, Y. Pouillon, J. Junquera. *The psml format and library for norm-conserving pseudopotential data curation and interoperability*. *Computer Physics Communications* **227**, 51-71 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.02.011>.
- [GI, 16] P. García-Fernández, J. C. Wojdel, J. Íñiguez, J. Junquera. *Second-principles method for materials simulations including electron and lattice degrees of freedom*. *Physical Review B* **93**, 195137 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.195137>.
- [GG, 19] P. García-Fernández, F. Gómez-Ortiz, J. Íñiguez, J. Junquera. *Extension of Second-Principles Density Functional Theory into the time domain*.
- [GM, 75] L. Genzel, T. P. Martin. *Dielectric Function and Plasma Resonances of Small Metal Particles*. Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (1975).
- [GR, 84] E. K. U. Gross, E. Runge. *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems*. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997-1000 (1984). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>.
- [IM, 11] F. Izumi, K. Momma. *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272-1276 (2011).
- [J, 99] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons (1999). ISBN 0-471-98085-4.

-
- [K, 99] S. G. Krantz. *The Cauchy Integral Theorem and Formula*. Handbook of Complex Variables, 26-29 (1999).
- [KS, 65] W. Kohn, L. J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review **140** (1965). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [MV, 97] N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates, I. Souza, D. Vanderbilt. *Maximally localized Wannier functions: Theory and applications*. Rev. Mod. Phys. **84**, 1419 (2012).
- [N, 21] Nanocs Inc. URL: <http://www.nanocs.net/products.htm>.
- [P, 98] E. D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, Elsevier (1998).
- [P, 20] G. Pizzi et al. *Wannier90 as a community code: new features and applications*. J. Phys. Cond. Matt. **32**, 165902 (2020).
- [SFH, 12] B. Sharma, R. Frontiera, A. Henry, E. Ringe, R. Van Duyne. *SERS: Materials, applications, and the future*. Materials Today **15**, 16-25 (2012). DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70017-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70017-2).
- [S, 02] J. M. Soler et al. *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2745 (2002).
- [SMV, 01] I. Souza, N. Marzari, D. Vanderbilt. *Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands*. Phys. Rev. B **65**, 035109 (2001). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.035109>.
- [SWB, 16] B. špačková, P. Wrobel, M. Bocková, J. Homola. *Optical Biosensors Based on Plasmonic Nanostructures: A review*. Proceedings of the IEEE **104**.
- [V, 20] P. Virtanen et al. *SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python*. Nature Methods **17**, 261-272 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1038/s41592-019-0686-2>.
- [S, 20] The SIESTA group (2020). *Siesta*. URL: <https://departments.icmab.es/leem/siesta/>.
- [VDH, 12] M. Vert, Y. Doi, K. H. Hellwich. *Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)*. Pure and Applied Chemistry **84** (2), 377-410 (2012).