

## Cuando el FWHM espectral no es igual al decaimiento plasmónico: estudio teórico de pequeñas nanoesferas de oro

Branca, Akira; Coronado, Eduardo A.

INFIQC (CONICET-UNC), Córdoba, Argentina

abranca@unc.edu.ar

Área temática: C. Propiedades de nanomateriales

La oscilación coherente y colectiva de los electrones de conducción de pequeñas nanopartículas metálicas es conocida como resonancia plasmónica localizada (RPL). La RPL le confiere importantes propiedades ópticas a estas estructuras, útiles en una gran variedad de aplicaciones, entre ellas, el incremento de señales en espectroscopía Raman o de fluorescencia. La frecuencia del máximo,  $\omega_{max}$ , de la RPL es muy sensible a la morfología, tamaño y entorno dieléctrico de las nanopartículas. Una forma de cuantificar la eficiencia de los sensores plasmónicos en espectroscopía Raman es a partir de su factor de calidad  $Q = \frac{\omega_{max}}{\Gamma}$  en donde  $\Gamma$  es el decaimiento total de la RPL. De acuerdo a la regla de Matthiessen,  $\Gamma$  es el resultado de la suma de diferentes procesos físicos,  $\gamma_i$ , que generan decoherencia y pérdida de energía de la RPL (acoplamiento electrón-electrón, electrón-fonón, confinamiento electrónico, emisión de radiación, entre otros) [1]. Resulta una práctica común establecer que  $\Gamma$  es igual al FWHM (del inglés "Full Width at the Half Maximum", ancho a la media altura) [2] del espectro de extinción (absorción + scattering) de la nanoestructura, ya que se puede aproximar la RPL a un oscilador amortiguado cuyo espectro exhibe un perfil lorentziano. En nanopartículas de oro (AuNPs) esféricas y con un tamaño mucho menor al de la longitud de onda de la radiación incidente, la RPL resuena a energías cercanas a los 2.3 eV. En este caso, es erróneo estimar  $\Gamma$  a partir de FWHM, ya que el oro presenta transiciones interbanda con energías cercanas a la de la RPL. Esto produce un ensanchamiento asimétrico en el espectro de extinción, dando lugar a un perfil no lorentziano.[3] En este trabajo presentamos una comparación sistemática del ancho espectral de pequeñas AuNPs esféricas obtenido a partir de cálculos exactos (teoría de Mie) y también de expresiones derivadas partiendo de la aproximación cuasi-estática. Además, realizamos cálculos de elementos finitos en el dominio temporal para determinar el tiempo de vida  $\tau$  de la RPL y luego, según la relación de incertidumbre  $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}$  obtuvimos un valor de decaimiento total que difiere del FWHM. Por último, cuantificamos las contribuciones de cada  $\gamma_i$  y estimamos el aporte de las transiciones interbanda a la pérdida de energía de la RPL, demostrando que constituye una contribución apreciable en este tipo de nanopartículas.

### REFERENCIAS

1. Lee, S. A.; Link, S. *Acc. Chem. Res.* 54 (2021) 1950-1960
2. Kreibig, U. *Appl. Phys.* 10 (1976) 255-264
3. Branca, A.; Godoy, G. D.; Coronado, E. A. *J. Phys. Chem. C* 129 10 (2025) 5228–5236