

Università degli studi di Padova

Dipartimento di scienze chimiche

Corso di laurea in chimica

**Simulazione di spettri di dicroismo circolare per
nanoparticelle plasmoniche**

Relatore: Stefano Corni

Candidato: Riccardo Zaramella
Matricola 2033680

Anno accademico 2023/2024

Ringraziamenti

Ringrazio sentitamente il professor Stefano Corni e il dottorando Marco Romanelli per avermi seguito con molta disponibilità durante la preparazione della tesi.

Indice

1	INTRODUZIONE	1
1.1	Risonanza plasmonica superficiale	1
1.2	Dipolo indotto in nanoparticelle metalliche	2
1.3	Sezione d'urto e spettro di estinzione	3
1.4	Nanoparticelle chirali	4
1.5	Scopo della tesi	5
2	METODI	7
2.1	Descrizione del modello fisico	7
2.2	Approssimazione quasi statica	8
2.3	Metodo della funzione di Green	9
2.4	Boundary integral method	10
2.5	Boundary element method	12
3	DETTAGLI COMPUTAZIONALI	15
3.1	Creazione della struttura di AuBP@Ag-84	15
3.2	Calcolo delle sezioni d'urto	16
4	DISCUSSIONE RISULTATI	19
4.1	Analisi degli spettri ottenuti per le AuBP@Ag-84	19
4.2	Confronto con gli spettri in letteratura	21
5	CONCLUSIONI	25
6	BIBLIOGRAFIA	27

1 INTRODUZIONE

Le nanoparticelle metalliche (NPM) sono oggetti interessanti dal punto di vista fisico e per le loro promettenti applicazioni. Quando interagiscono con la radiazione elettromagnetica (REM) in opportune condizioni danno luogo a fenomeni di risonanza plasmonica superficiale (RPS) a carico degli elettroni liberi fortemente dipendenti dalla forma della NPM e dall'ambiente dielettrico circostante [1]. Questa risonanza ha interessanti conseguenze sulla REM - come ad esempio l'amplificazione locale in una regione nanometrica, invece che delle dimensioni tipiche della lunghezza d'onda -, è sensibile alla presenza di singole molecole nelle vicinanze della superficie delle NPM ed ha dunque importanti applicazioni in spettroscopia e nella progettazione di nanoantenne e di sensori a scopi analitici [1]. Sorprendente è il fatto che, pur non trattandosi di oggetti molecolari, per i quali è una proprietà ben nota, la risonanza in alcune NPM produce un segnale chirale. Quest'ultimo fenomeno pone importanti domande sull'origine della chiralità in tali strutture e su come sia possibile prevedere il tipo di segnale ottenuto. A tali domande non si è ancora trovata una risposta, ma il confronto tra misure sperimentali e calcoli teorici sta fornendo importanti informazioni utili alla comprensione del fenomeno e della sua utilità in possibili applicazioni [2].

Una questione delicata riguarda inoltre le dimensioni delle NPM, dal momento che sono troppo grandi per poter trattare le NPM come grandi molecole, ma sufficientemente piccole da influire sulle proprietà di confinamento della radiazione nel metallo di cui sono costituite. In tutta la trattazione e nelle simulazioni viene usata una descrizione classica per la REM e continua, anziché atomistica, per le NPM a causa del troppo elevato numero di atomi che andrebbe considerato, che si tradurrebbe in un costo computazionale proibitivo [3].

1.1 Risonanza plasmonica superficiale

La RPS è un fenomeno oscillatorio indotto sulla distribuzione di carica presente all'interfaccia tra due mezzi aventi proprietà dielettriche differenti e che viene eccitata opportunamente dalla REM. In generale, quando un'onda elettromagnetica viaggiante incide su una superficie di un mezzo metallico immerso in un dielettrico, viene in gran parte riflessa come onda viaggiante ed in piccola parte convertita in un'onda evanescente la cui ampiezza decade esponenzialmente all'interno del metallo allontanandosi dalla superficie. In specifiche condizioni, tuttavia, la radiazione incidente è in grado di eccitare un'onda - detta plasmone di superficie - che si propaga sulla superficie del metallo come oscillazione di carica superficiale, accompagnata da onde evanescenti nel dielettrico nel metallo, entrambe che decadono esponenzialmente con la distanza [4].

Nel discutere la fisica di questo fenomeno si assume che l'ambiente non sia dispersivo ed abbia costante dielettrica costante, e che invece la risposta dielettrica del metallo dipenda dalla frequenza di oscillazione della radiazione incidente.

Passando da una superficie ideale infinitamente estesa ad una NPM il fenomeno fisico che avviene è lo stesso, ma le dimensioni dell'oggetto metallico cambiano da infinitamente maggiori a molto minori della lunghezza d'onda della radiazione, se l'analisi è limitata al range dell'UV e del visibile. Queste differenti condizioni geometriche modificano alcuni aspetti del fenomeno; tra cui il decadimento dell'ampiezza dell'onda evanescente all'in-

terno della NPM, che diventa polinomiale con dipendenza $\frac{1}{r^3}$ dalla distanza r e non più esponenziale come nel caso precedente.

1.2 Dipolo indotto in nanoparticelle metalliche

Come sarà chiarito nella sezione 2.3, calcoli analitici sono possibili solo per i sistemi geometrici semplici di NPM sferiche o ellissoidali immerse in un dielettrico omogeneo, mentre la NPM per cui verranno effettuati i calcoli in questo lavoro è biconica circolare (BC) con punte arrotondate e base dei due coni in comune, come sarà spiegato nella sezione 1.5. Dalle soluzioni analitiche, tuttavia, si possono trarre alcune considerazioni interessanti. Dalla teoria di Mie il momento di dipolo indotto nella sfera metallica dalla REM è dato dalla seguente espressione

$$\mathbf{p}(\omega) = 4\pi\epsilon_1 \left(\frac{\epsilon_2(\omega) - \epsilon_1}{\epsilon_2(\omega) + 2\epsilon_1} \right) R^3 E_0 \hat{\mathbf{u}}_z \quad (1)$$

dove ϵ_1 e ϵ_2 sono le costanti dielettriche dell'ambiente circostante e del metallo, rispettivamente, R è il raggio della sfera, E_0 l'ampiezza del campo elettrico e $\hat{\mathbf{u}}_z$ il versore della direzione di polarizzazione del campo elettrico [4]. Dalla teoria di Mie-Gans il momento di dipolo indotto nell'ellissoide prolato avente semiassi $a_z > a_x = a_y = a_\perp$ per una radiazione polarizzata lungo la direzione dell'asse principale k è dato invece dalla seguente

$$\mathbf{p}(\omega) = 4\pi\epsilon_1 \left(\frac{\epsilon_2(\omega) - \epsilon_1}{3L_k(\epsilon_2(\omega) - \epsilon_1) + 3\epsilon_1} \right) a_z a_\perp^2 E_0 \hat{\mathbf{u}}_k \quad (2)$$

con $\hat{\mathbf{u}}_k$ versore dell'asse principale k e $L_k = L_k(a_z, a_\perp)$ fattore di depolarizzazione lungo l'asse principale k . Nel caso limite di una struttura infinitamente allungata lungo l'asse k , $L_k = 0$, mentre nel limite di una sfera $a_x = a_y = a_z$ e $L_x = L_y = L_z = \frac{1}{3}$, e sostituendo nella (2) si riottiene la (1) per ogni asse [4].

Da queste equazioni si nota quindi che il momento di dipolo indotto è fortemente dipendente dal rapporto tra le dimensioni della nanoparticella. Dato che il momento di dipolo indotto sulla particella irradiata genera a sua volta un campo elettrico locale che si somma vettorialmente a quello esterno [5], questa proprietà rende la RPS un fenomeno che si presta a tutte le applicazioni che, in generale, richiedono un'amplificazione locale di un campo elettromagnetico prodotto da una sorgente esterna. Tra le NPM per cui l'amplificazione locale risulta particolarmente efficace e modulabile vi sono quelle a geometria bipyramidale, dove il campo elettrico prodotto è per lo più localizzato sulle punte [6], sarà questa infatti la geometria su cui si concentrerà l'interesse a partire dalla sezione 2.

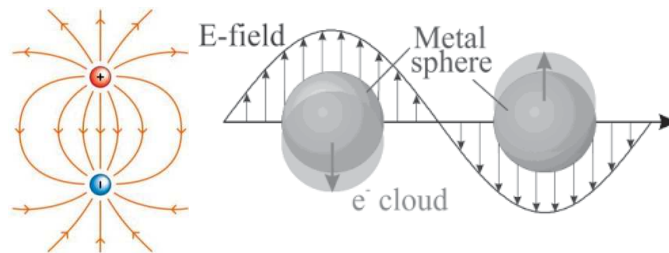


Figura 1: Visualizzazione delle linee di campo elettrico di un dipolo (sinistra) e del modulo del campo elettrico prodotto dall'oscillazione di carica superficiale di una NPM sferica (destra).

1.3 Sezione d'urto e spettro di estinzione

L'analisi degli spettri di estinzione (SE), dove con estinzione si intende la somma dei contributi di assorbimento e di scattering della radiazione incidente, consente di stabilire una relazione tra l'aspect ratio (AR) della nanoparticella, ovvero il rapporto tra la dimensione maggiore e la dimensione minore delle NPM e posizione, intensità, ed ampiezza dei picchi di risonanza. In questi spettri è rappresentata l'extinction cross section (ECS) o sezione d'urto di estinzione σ_e , una superficie efficace della nanoparticella che estingue la radiazione incidente, contro l'energia della radiazione o una grandezza ad essa correlata.

L'ECS è definita a partire dalla potenza assorbita P_a , dalla potenza scatterata P_s e dall'intensità incidente I_i come $\sigma_e = \frac{P_a}{I_i} + \frac{P_s}{I_i}$ dove i singoli rapporti corrispondono, rispettivamente, alla sezione d'urto di assorbimento σ_a e di scattering σ_s .

Nel sistema di una nanoparticella immersa in un dielettrico si possono riscrivere i campi elettrico e magnetico come

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s, \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_i + \mathbf{H}_s$$

dove qui e nelle espressioni di seguito i pedici i, s ed e indicano che la grandezza è riferita all'onda incidente, scatterata o estinta [1, 4].

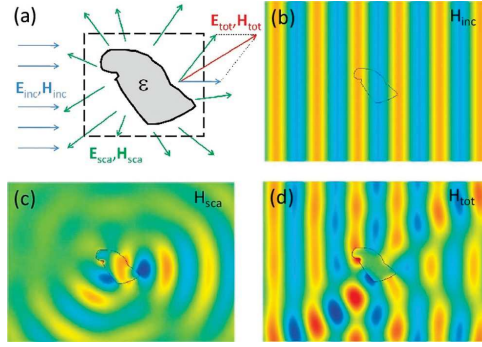


Figura 2: Visualizzazione nel piano (a) della scomposizione dei campi elettrici e magnetici, (b) del campo incidente, (c) del campo scatterato e (d) del campo totale [1].

Noto che per un'onda elettromagnetica che si propaga alla velocità \mathbf{v} la potenza P trasmessa ad una certa superficie σ investita dall'onda è data dal flusso del vettore di Poynting \mathbf{S} su σ e l'intensità I dell'onda dal valore medio del modulo del vettore di Poynting su σ , si può scrivere [1, 4, 5]:

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= \epsilon E^2 \mathbf{v} = \frac{1}{2\mu} \text{Re}(\mathbf{E} \times \mathbf{B}^*) = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*) = \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_s + \mathbf{S}_e \\ P_e &= P_s + P_a = \oint_{\partial\Omega} \mathbf{S}_s \cdot d\mathbf{S} - \oint_{\partial\Omega} \mathbf{S} \cdot d\mathbf{S} = - \oint_{\partial\Omega} \mathbf{S}_e \cdot d\mathbf{S} = \\ &= -\frac{1}{2} \oint_{\partial\Omega} \text{Re}(\mathbf{E}_s \times \mathbf{H}_i^* + \mathbf{E}_i \times \mathbf{H}_s^*) \cdot d\mathbf{S} \\ I_i &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} |\mathbf{E}_i|^2 \end{aligned}$$

e, attraverso alcune manipolazioni dell'espressione di P_e , otteniamo che l'ECS è data [4] da

$$\sigma_e(\omega) = \frac{k}{\epsilon} \text{Im} [\boldsymbol{\epsilon}_k^* \cdot \bar{\bar{\alpha}}(\omega) \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k] = 4\pi k \text{Im} [\boldsymbol{\epsilon}_k^* \cdot \bar{\bar{\alpha}}_V(\omega) \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k] \quad (3)$$

con k numero d'onda ed $\boldsymbol{\epsilon}_k$ vettore di polarizzazione dell'onda incidente, $\bar{\bar{\alpha}}(\omega)$ tensore di polarizzabilità e $\bar{\bar{\alpha}}_V(\omega)$ tensore di polarizzabilità volumetrica, che sono grandezze correlate al momento di dipolo tramite la seguente

$$\mathbf{p}(\omega) = \bar{\bar{\alpha}}(\omega) \cdot \mathbf{E}_i = 4\pi\epsilon_2\bar{\bar{\alpha}}_V(\omega) \cdot \mathbf{E}_i \quad (4)$$

le cui entrate raccolgono i valori di polarizzabilità $\alpha_{k,k'}(\omega)$ e polarizzabilità volumetrica $\alpha_{V,k,k'}(\omega)$ lungo l'asse k per una radiazione polarizzata lungo l'asse k' [4].

La dipendenza dalla frequenza dell'ECS segue la dipendenza della polarizzabilità, e quindi del momento di dipolo indotto; pertanto si prevede che per AR maggiori della NPM si abbia nello SE un aumento dell'intensità del picco accompagnato da uno shift verso il rosso del suo massimo. Va sottolineato però il fatto che gli effetti dell'AR sul picco di estinzione sono maggiori quando la risonanza è associata ad un'oscillazione di carica lungo l'asse principale maggiore a_z - ovvero il campo elettrico è polarizzato longitudinalmente alla NPM - piuttosto che ad un'oscillazione lungo gli assi trasversali a_\perp [4]. Queste tendenze trovano tutte conferma nelle osservazioni sperimentali anche per geometrie diverse delle NPM [2, 7]. Nel prosieguo l'attenzione sarà sulle proprietà ottiche peculiari di un certo gruppo di NPM BC costituite da un core interno di oro ed un guscio esterno di oro o argento, e il confronto tra le ECS di questi due metalli porta a notare che per l'oro gli effetti di aumento di $Im(\epsilon_2(\omega))$, di cui si parlerà nel paragrafo 2.1, si traducono in una differente polarizzabilità, che provoca un allargamento del picco di risonanza, che quindi ha un massimo meno intenso, e uno shift del picco a frequenze della radiazione minori [4]. Candidato ad ottenere una maggiore amplificazione del campo elettrico sembra dunque Ag piuttosto che Au.

1.4 Nanoparticelle chirali

Una scoperta relativamente recente è che per alcune nanoparticelle sintetizzate in opportune condizioni, la RPS produce una risposta che è non solo modulabile, ma che dà anche un intenso segnale di dicroismo circolare (CD) nel range del vicino UV e del visibile. Dalla letteratura, un modo noto per preparare nanoparticelle con questa proprietà è l'accrescimento da semi in soluzione in presenza di una molecola chirale [2, 8]. L'origine della chiralità in queste NPM non è del tutto razionalizzata: in letteratura viene spesso definita come chiralità indotta e attribuita alla presenza di molecole chirali intrappolate all'interfaccia tra il core e il guscio durante la crescita, ma indagini sul ruolo della cisteina nel conferire queste proprietà alle NPM accresciute da nanobipiramidi (NBP) di oro (AuBP) supportano invece l'ipotesi della chiralità intrinseca nella struttura delle NPM [2].

Dai risultati ottenuti sembra che la cisteina si coordini preferenzialmente alle punte delle BP, probabilmente grazie alla maggiore esposizione degli atomi e la maggiore difettualità cristallina della struttura in queste regioni, e favorisca una deposizione del metallo in soluzione più lenta e controllata e preferenzialmente sulla parte laterale delle NBP. Da analisi degli spettri di CD di NPM ottenute in stadi di crescita successivi e NPM sottoposte a diversi gradi di corrosione del guscio; responsabile del segnale CD sembra essere in particolare la superficie più esterna del guscio sia per le NPM originate per deposizione di argento (AuBP@Ag) che per deposizione di oro (AuBP@Au) sulle AuBP [2].

Affinché le proprietà chirali di queste NPM si possano prestare ad applicazioni è necessario attuare strategie di sintesi che consentano di ottenere lotti di NPM altamente monodisperse in dimensioni e con un controllo fine della forma, alcune delle quali sono già note e applicate in letteratura [9]. Molto promettenti in questo senso sono ancora una

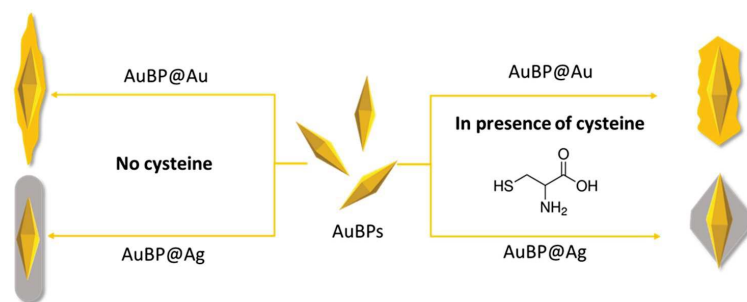


Figura 3: Visualizzazione schematica del metodo di sintesi delle NPM chirali per deposizione di oro e argento su AuBP in presenza di una molecola chirale che agisce da codificatore. In assenza di cisteina la deposizione del metallo avviene prevalentemente sulle punte e in maniera incontrollata, mentre in presenza di cisteina la tendenza è opposta [2].

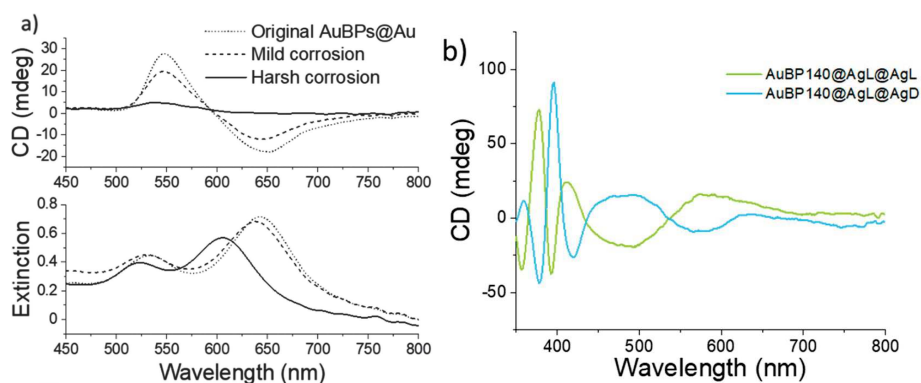


Figura 4: Spettro di CD e SE di AuBP@Au con diverso grado di corrosione del guscio a), dove si nota una diminuzione del segnale CD per gradi di corrosione maggiori, e spettro di CD di AuBP@Ag ottenute in due stadi di crescita successivi in cui nel primo si è usato lo stesso enantiomero della cisteina e nell'ultimo due enantiomeri diversi della cisteina b): si nota che il segnale CD nei due casi ha segno opposto [2].

volta le NBP [6]. Da un punto di vista teorico, risulta invece importante comprendere da quali fattori dipendano queste proprietà e in che modo tali fattori influenzino la risposta di CD. Un valido strumento a tal fine è la simulazione degli spettri per le NPM, in quanto consente una più rapida variazione dei parametri geometrici rispetto alla sintesi e caratterizzazione delle NPM.

1.5 Scopo della tesi

L'obiettivo di questa tesi è dedurre come i parametri geometrici della NPM analizzata influiscano sulla forma del suo spettro di CD, provare a verificare se un modello computazionale che riproduce adeguatamente gli spettri di estinzione delle NPM chirali sia o meno in grado di prevedere accuratamente per la stessa NPM anche lo spettro di CD, e, se possibile, di interpretare gli spettri CD ottenuti. Per fare ciò sono stati confrontati gli spettri di CD sperimentali e calcolati teoricamente per il lotto di NPM AuBP@Ag-84. Queste NPM sono state sintetizzate e caratterizzate dal gruppo di S. Parola dell'Ecole normale supérieure di Lione e sono così chiamate perché costituite da una AuBP rivestita da un guscio di argento che conferisce alla NPM una geometria BC. Il lotto è stato ottenuto sperimentalmente per riduzione di una soluzione di Ag(I) con acido ascorbico in presenza di AuBP e cetil ammonio cloruro, usato come tensioattivo per stabilizzare il colloide delle NBP rispetto all'aggregazione. La caratterizzazione tramite microscopia

a trasmissione elettronica (TEM) ha riportato per le AuBP una lunghezza di $84 \pm 6nm$ e una larghezza della base di $26 \pm 2nm$, mentre per le AuBP@Ag-84 una lunghezza di $84 \pm 6nm$ e un AR vicino ad 1 [7]. L'accordo tra gli spettri sperimentali e teorici ottenuti per queste NPM è poi messo a confronto con i risultati riportati in letteratura per altre dimensioni di NPM aventi la stessa geometria e costituite dagli stessi elementi.

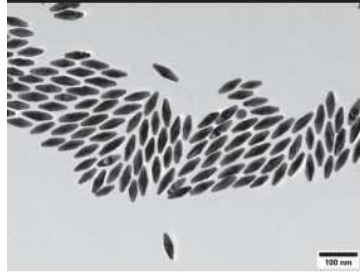


Figura 5: Immagine TEM delle AuBP@Ag-84 [7].

In letteratura il modello fisico adottato nella descrizione del fenomeno è continuo, non atomistico, come detto nella sezione 1, e l'approccio computazionale considerato più conveniente ed efficace per il calcolo degli SE è il boundary element method (BEM), che verrà approfondito nella sezione 2.5 e sarà il modello utilizzato nella computazione degli spettri di AuBP@Ag-84. Un lavoro preliminare [3] ha poi mostrato come l'accordo migliore tra gli SE sperimentali e simulati delle NBP di oro si ha per un modello di struttura biconico con punte arrotondate, motivo per cui nelle simulazioni delle AuBP@Ag-84 si è utilizzata la medesima struttura per il core. Lo stesso articolo dimostra anche che è conveniente eseguire le simulazioni per una nanoparticella che abbia le dimensioni medie di quelle presenti nel campione, piuttosto che su un insieme di particelle di dimensioni differenti, in quanto la differenza nell'accordo tra gli SE sperimentali e teorici ottenuti nei due casi è poco significativa, ma il costo computazionale è molto minore nel primo caso.

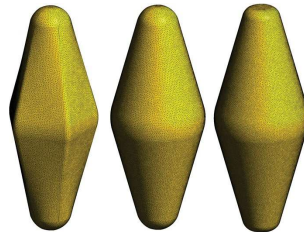


Figura 6: Modelli di NBP per cui è stato testato l'accordo degli SE con i dati sperimentali delle AuBP: bipyramidale a base pentagonale con punte arrotondate, BC con punte arrotondate e BC con punte troncate. Il migliore risulta il secondo [3].

Nella tesi verrà effettuato il calcolo degli SE e degli spettri di CD secondo il metodo descritto nella sezione 2, che verrà implementato come spiegato in sezione 3.

2 METODI

In questa sezione verranno presentati i metodi utilizzati per il calcolo degli spettri e il modello fisico che descrive il fenomeno della RPS.

2.1 Descrizione del modello fisico

Per descrivere la risposta dielettrica del metallo alla radiazione elettromagnetica il modello di Drude-Lorentz considera gli elettroni liberi del metallo come degli oscillatori armonici non soggetti a forze di richiamo. Un semplice approccio [4] consiste nel risolvere l'equazione del moto

$$m\ddot{x}(\omega, t) + m\gamma\dot{x}(\omega, t) + m\omega_0^2x(\omega, t) = -eE(\omega, t)$$

per un oscillatore classico costituito da un elettrone (carica $-e$ e massa m) soggetto ad una forza di richiamo con frequenza di oscillazione ω_0 , uno smorzamento dovuto alle collisioni con i nuclei del reticolo avente costante di decadimento γ e ad un campo elettrico dipendente dal tempo di modulo $E(\omega, t)$; e successivamente correlare lo spostamento di tale oscillatore al momento di dipolo indotto, alla polarizzazione ed alla risposta dielettrica. La soluzione di tale sistema porta alla seguente espressione per la costante dielettrica ϵ_d del mezzo irradiato in dipendenza dalla frequenza di oscillazione ω del campo elettrico incidente

$$\epsilon_d(\omega) = \epsilon_0 \left(1 + \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) \quad (5)$$

dove n è la densità degli oscillatori. Per un metallo, considerando che non vi sono forze di richiamo per gli oscillatori, $\omega_0 \rightarrow 0$ e l'equazione (5) diventa l'equazione di Drude

$$\frac{\epsilon_d(\omega)}{\epsilon_0} = \kappa_b - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (6)$$

dove κ_b è il contributo degli elettroni legati, aggiunto alla formula precedente, e $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}$ è detta frequenza di plasma [4].

La permittività di Drude è una quantità complessa e l'andamento della parte reale $Re(\epsilon_d) = \epsilon_0 \left(\kappa_b - \frac{\omega_p^2\omega^2}{\omega^4 + \gamma^2\omega^2} \right)$ e della parte immaginaria $Im(\epsilon_d) = \epsilon_0 \left(\frac{\gamma\omega_p^2\omega}{\omega^4 + \gamma^2\omega^2} \right)$ è visualizzato in figura 7.

Dal momento che gli elettroni liberi sono quelli appartenenti alla banda sp di conduzione e che nei metalli di transizione gli elettroni delle bande d sono elettroni legati, è possibile fare alcune considerazioni. $\kappa_b \geq 1$ per ogni metallo e l'uguaglianza vale per i metalli che non possiedono orbitali di valenza di tipo d. κ_b è maggiore quando gli elettroni legati hanno un migliore effetto schermante nei confronti del campo elettrico esterno, dunque quando la banda d del metallo è più polarizzabile [4]. Nei metalli dell'ultima serie di transizione l'espansione relativistica indiretta degli orbitali d [10] rende più polarizzabile la banda d e, inoltre, ne causa un avvicinamento verso il livello di Fermi, diminuendo così l'energia necessaria ad una transizione elettronica verso la banda di conduzione. Quando l'energia della radiazione è sufficiente a indurre tale transizione, parte dell'energia incidente viene assorbita in questo processo e solo la restante interagisce con gli elettroni liberi, che quindi risentono di una frequenza di oscillazione della radiazione minore. L'effetto è che la parte immaginaria della risposta dielettrica aumenta e la

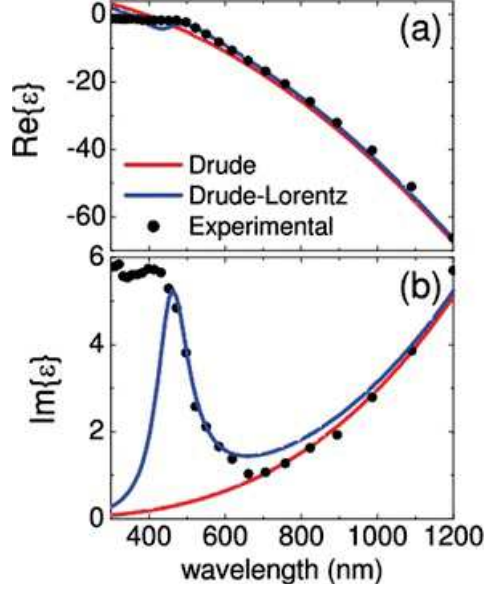


Figura 7: Confronto tra la parte reale (a) ed immaginaria (b) della funzione dielettrica ϵ dell'oro ottenute sperimentalmente e tramite il modello di Drude senza considerare il contributo di nessuna transizione elettronica interbanda e considerando il contributo di una transizione elettronica interbanda [1].

parte reale diminuisce e si può correggere teoricamente sommando alla (6) un termine lorentziano

$$\epsilon_l(\omega) = \frac{\Delta\epsilon \omega_p^2}{\omega_p^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (7)$$

per ogni transizione, dove $\Delta\epsilon$ è un parametro che pesa il contributo della relativa transizione [1]. Per l'argento questo contributo non è necessario all'interno del range vicino UV-visibile, in quanto le energie necessarie ad indurre una transizione dalla banda d alla sp sono maggiori di 4eV, ma, come si vede in figura 7, il solo contributo di Drude dato dalla (6) non riproduce adeguatamente i dati sperimentali per l'oro, perché l'energia di una transizione d-sp è di circa 2eV [4].

2.2 Approssimazione quasi statica

La lunghezza d'onda λ della luce nel range che va dal vicino UV al NIR è dell'ordine di $100nm - 1\mu m$. Se le dimensioni l delle NPM sono dell'ordine di $10nm$, si può supporre che il campo elettrico sentito dalla NPM sia uniforme su di essa e vari solamente nel tempo. Questa semplificazione si chiama approssimazione quasi statica (QSA), ed ha un'importante conseguenza nelle equazioni usate per il calcolo degli SE. Dall'elettrodinamica classica, per un'onda elettromagnetica vale l'equazione di Helmholtz per il potenziale elettrico V

$$(\nabla^2 + k^2)V(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon(\mathbf{r}, \omega)} \quad (8)$$

con $k^2 = \mu\epsilon(\mathbf{r}, \omega)\omega^2$ numero d'onda, $\rho(\mathbf{r})$ densità di carica volumetrica nel punto \mathbf{r} del sistema e $\epsilon(\mathbf{r}, \omega)$ costante dielettrica in \mathbf{r} alla frequenza ω . Dato che $|\nabla^2 V| \propto \frac{1}{l^2}$ e $|k| \propto \frac{1}{\lambda^2}$, nella QSA si ha che $\nabla^2 V \gg k^2 V$ e la (8) diventa l'equazione di Poisson per il potenziale

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon(\mathbf{r}, \omega)} \quad (9)$$

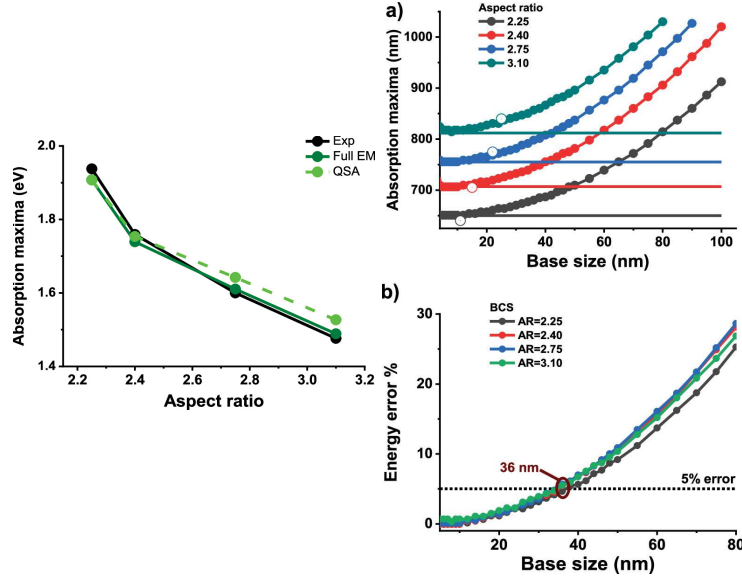


Figura 8: A sinistra, confronto tra le energie dei massimi negli SE per NPM BC con diversi AR e diametro di base costante ottenuti sperimentalmente, calcolati con le equazioni di Maxwell complete e calcolati nel limite quasi statico. A destra, a) confronto tra le energie dei massimi negli SE per NPM BC con diversi diametri di base e AR calcolati con le equazioni di Maxwell complete (punti interpolati) e nel limite quasi statico (retta orizzontale) e b) errore relativo nelle energie di risonanza commesso con il calcolo nel limite quasi statico [3].

dove si mantiene però la dipendenza di ϵ dalla frequenza della radiazione [4], in quanto è noto che per un metallo questa varia come descritto al paragrafo 2.1.

La QSA è pressoché esatta per oggetti molecolari, dove le differenze di dimensioni tra il sistema irradiato e la radiazione sono maggiori. Nel caso di oggetti nanoparticellari è ancora spesso applicabile, ma ha la conseguenza che le dimensioni volumetriche della NPM non influenzano l'energia dei picchi degli SE calcolati, ma influenzano soltanto le loro intensità; cosa non vera nel caso generale [3]. Il motivo è che i campi dell'onda elettromagnetica che la NPM risente in due punti diversi non sono uguali: queste differenze vengono dette effetti di ritardo del campo elettrico e magnetico e non sono trascurabili. Un confronto tra le computazioni BEM nel limite della QSA e complete, ovvero che non fanno uso della QSA, è stato riportato dagli autori dell'articolo [3] e qui è riassunto nella figura 8.

Sulla base di quanto detto al paragrafo 1.5 le dimensioni delle AuBP@Ag-84 sono troppo grandi affinché l'errore sulle posizioni dei picchi sia accettabilmente contenuto, pertanto nelle simulazioni non verrà fatto uso della QSA.

2.3 Metodo della funzione di Green

Osservando le equazioni (3) e (4), per calcolare gli spettri delle AuBP@Ag-84 è necessario conoscere il momento dipolo indotto nella NPM e il campo elettrico incidente in tutto lo spazio. Per fare ciò è necessario risolvere le equazioni di Maxwell per il sistema della NPM BC immersa in un mezzo dielettrico, che nel nostro caso è acqua. La soluzione analitica, come già si è accennato al paragrafo 1.2, è possibile solo per NPM sferiche o ellissoidali, grazie all'elevata simmetria di questi due sistemi, e l'approccio consiste nel calcolare il potenziale elettrico nello spazio e successivamente ricavare il campo elettrico e il momento di dipolo indotto [4].

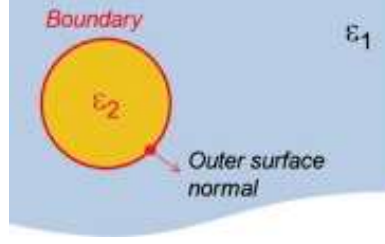


Figura 9: NPM sferica di costante dielettrica ϵ_2 immersa in un dielettrico di costante dielettrica ϵ_1 [11].

Per NPM di geometrie differenti già il calcolo del potenziale non è possibile analiticamente e si deve ricorrere a metodi approssimati. Un approccio conveniente [4], che si basa sull'idea delle soluzioni analitiche di partire dal calcolo del potenziale elettrico, considera la soluzione alla (8) nel caso di una sorgente puntiforme in un mezzo omogeneo e illimitato

$$(\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \quad (10)$$

che è data dalla funzione di Green $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}$, dove $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ è la delta di Dirac e \mathbf{r}_0 è la posizione della sorgente [3, 11]. Nota la funzione $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$, grazie ad una proprietà di integrazione della δ , la soluzione alla (8) per un mezzo omogeneo illimitato nel caso di una sorgente reale è dunque

$$V(\mathbf{r}) = \iiint G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \frac{\rho(\mathbf{r}_0)}{\epsilon(\mathbf{r}_0, \omega)} d\mathbf{r}_0 \quad (11)$$

e contiene già le condizioni al contorno $V(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ per $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$, perché sono incorporate nell'espressione di $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ [4].

Nel sistema di una NPM all'interno di un ambiente dielettrico rappresentato in figura 9 si possono definire due funzioni di Green $G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ e $G_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$, soluzioni della (10) per la regione esterna Ω_1 ed interna Ω_2 della NPM, rispettivamente. Da queste, combinando linearmente la (8) e la (10) ed introducendo i potenziali $V_{1,i}$ e $V_{2,i}$ associati all'onda incidente generata dalla sorgente all'interno di Ω_1 e Ω_2 , che sono soluzioni alla (11) per Ω_1 e Ω_2 , si può ricavare la formula di rappresentazione per la soluzione dell'equazione (8) per tale sistema

$$V(\mathbf{r}) = \mathbf{1}_{\mathbf{r} \in \Omega_2} \left\{ V_{2,i}(\mathbf{r}) + \oint_{\partial\Omega} \left(G_2(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \frac{\partial V(\mathbf{s})}{\partial \mathbf{n}} - \frac{\partial G_2(\mathbf{r}, \mathbf{s})}{\partial \mathbf{n}} V(\mathbf{s}) \right) dS \right\} + \\ + \mathbf{1}_{\mathbf{r} \in \Omega_1} \left\{ V_{1,i}(\mathbf{r}) - \oint_{\partial\Omega} \left(G_1(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \frac{\partial V(\mathbf{s})}{\partial \mathbf{n}} - \frac{\partial G_1(\mathbf{r}, \mathbf{s})}{\partial \mathbf{n}} V(\mathbf{s}) \right) dS \right\} \quad (12)$$

dove $\mathbf{1}_{\mathbf{r} \in \Omega_v} = \begin{cases} 1 & \text{se } \mathbf{r} \in \Omega_v \\ 0 & \text{se } \mathbf{r} \notin \Omega_v \end{cases}$ è una variabile indicatrice, \mathbf{s} è un punto della superficie

$\partial\Omega$ della NPM e \mathbf{n} è la normale a $\partial\Omega$ orientata verso l'esterno. La (12) indica che è possibile conoscere il potenziale in tutto lo spazio se è noto il contributo della sorgente al potenziale, la funzione di Green nello spazio e il comportamento del potenziale e della funzione di Green all'interfaccia tra i due mezzi [4].

2.4 Boundary integral method

L'idea della formula di rappresentazione per la soluzione può essere applicata ad un approccio risolutivo [4] in cui si considera la seguente espressione per il potenziale nello

spazio

$$V_v(\mathbf{r}) = V_{v,i}(\mathbf{r}) + \oint_{\partial\Omega} G_v(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \sigma_v(\mathbf{s}) dS \quad (13)$$

dove è stata introdotta la distribuzione di carica superficiale della NPM $\sigma_v(\mathbf{s})$ e $v = 1, 2$ si riferisce alla regione esterna ed interna della NPM. Alla (13) vanno imposte le condizioni di continuità del potenziale sulla superficie ($\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{s}} V_1(\mathbf{r}) = \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{s}} V_2(\mathbf{r})$) e dello spostamento dielettrico sulla superficie ($\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{s}} \epsilon_1 \frac{\partial V_1(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{n}} = \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{s}} \epsilon_2 \frac{\partial V_2(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{n}}$).

Svolgendo i limiti e le derivate normali sulla (13), nella QSA si arriva all'equazione integrale seguente

$$\Lambda(\omega) \sigma(\mathbf{s}) + \oint_{\partial\Omega} \frac{\partial G(\mathbf{s}, \mathbf{s}')}{\partial \mathbf{n}} \sigma(\mathbf{s}') dS' = -\frac{\partial V_i(\mathbf{s})}{\partial \mathbf{n}} \quad (14)$$

dove $\Lambda(\omega) = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_2(\omega) + \epsilon_1}{\epsilon_2(\omega) - \epsilon_1}$ è una quantità che dipende dalle sole proprietà dei materiali della NPM e dell'ambiente. L'assenza di v al pedice indica che la distribuzione di carica superficiale sulla faccia interna ed esterna della NPM è la stessa.

Un vantaggio della (14), oltre ad essere facilmente implementabile, è quello di separare i contributi delle proprietà del mezzo e della geometria della NPM. Questa separazione consente di scrivere la soluzione come combinazione lineare $\sigma(\mathbf{s}) = \sum_k c_k u_k(\mathbf{s})$ di modi geometrici di oscillazione di carica superficiale detti modi normali $u_k(\mathbf{s})$ e definiti da

$$\oint_{\partial\Omega} \frac{\partial G(\mathbf{s}, \mathbf{s}')}{\partial \mathbf{n}} u_k(\mathbf{s}) dS' = \lambda_k u_k(\mathbf{s}) \quad (15)$$

dove λ_k sono gli autovalori corrispondenti. Questi modi sono esatti solo nel limite della QSA, mentre per le NPM, per le quali la QSA non è esatta, rappresentano semplicemente oscillazioni di carica più intense di altre [4]. Anche se l'implementazione BEM del boundary integral method adottata per calcolare gli spettri delle AuBP@Ag-84 non fa uso della QSA, negli spettri è possibile attribuire ai picchi un certo carattere oscillatorio specifico della carica indotta, proprio di uno o più modi normali [2, 7].

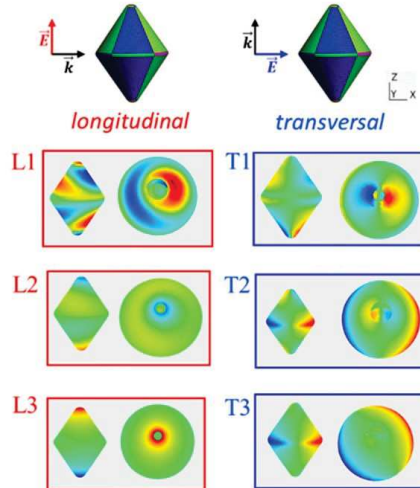


Figura 10: Visualizzazione delle oscillazioni della carica superficiale osservate in letteratura per NPM BC nel range che va dal vicino UV al NIR. L1, L2, L3 avvengono lungo l'asse longitudinale z e T1, T2, T3 lungo gli assi trasversali x, y . A T2, T3, L3 è stato attribuito carattere dipolare, a T1, L1, L2 multipolare [2].

Per un calcolo completo si considerano il potenziale scalare V e il potenziale vettore \mathbf{A} tale che $\nabla \times \mathbf{A} = c\mathbf{B}$. Le equazioni integrali che vanno implementate sono [4, 11] la (13) per V e la seguente

$$\mathbf{A}_v(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_{v,i}(\mathbf{r}) + \oint_{\partial\Omega} G_v(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \mathbf{h}_v(\mathbf{s}) dS \quad (16)$$

per \mathbf{A} , dove \mathbf{h} è una corrente superficiale ed entrambi i potenziali soddisfano l'equazione di Helmholtz. Tale equazione per V è la (8) e per \mathbf{A} è $(\nabla^2 + k^2)\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -c\mu\mathbf{J}(\mathbf{r})$ dove \mathbf{J} è la densità di corrente e la permittività magnetica è posta pari a quella del vuoto in tutto sistema analizzato perché acqua, oro e argento sono materiali diamagnetici [11]. I dettagli dell'implementazione di questo sistema di equazioni sono forniti nella sezione seguente.

2.5 Boundary element method

Per implementare le equazioni (13) e (16) è necessario approssimare gli integrali a somme su elementi di superficie [11], e quindi approssimare la superficie reale della NPM discretizzandola in un insieme di tessere piane di forma geometrica semplice (triangolare o rettangolare) e dimensioni sufficientemente piccole da far sì che riproducano adeguatamente la superficie anche nei punti di maggior curvatura. Questo non è l'unico metodo di approssimazione possibile per il problema, ma un grande vantaggio di questo approccio è che, sulla base dell'idea della formula di rappresentazione discussa nel paragrafo 2.3, richiede una discretizzazione della sola superficie della NPM e non dell'intero volume del sistema considerato [11]. Lo schema perde in generalità, in quanto è applicabile a mezzi omogenei separati da una superficie netta, ma guadagna in costo computazionale, in quanto la complessità del problema scala con le dimensioni della superficie, anziché del volume, della NPM [3, 11].

Le tessere costituiranno gli elementi di superficie τ_j ed ognuno di essi è caratterizzato [4] da

- una posizione centrale \mathbf{s}_j detta anche centroide
- un vettore normale \mathbf{n}_j orientato verso l'esterno del volume della NPM che individua la superficie
- un'area A_j
- due distribuzioni di carica superficiale $\sigma_{1,j}$, $\sigma_{2,j}$, rispettivamente, esterne ed interne alla superficie della NPM
- due correnti superficiali $\mathbf{h}_{1,j}$, $\mathbf{h}_{2,j}$, rispettivamente, esterne ed interne alla superficie della NPM

dove le cariche e le correnti superficiali sono le sorgenti dei campi V_v e \mathbf{A}_v , e $\sigma_{2,j} \neq \sigma_{1,j}$, $\mathbf{h}_{2,j} \neq \mathbf{h}_{1,j}$, ovvero le cariche e le correnti interne ed esterne non sono le stesse [10], come invece accade nella QSA.

Dalla discretizzazione della superficie consegue che le quantità presenti nelle equazioni (13) e (16) sono dei vettori colonna $[[..]] = \begin{bmatrix} ..(\mathbf{s}_1) \\ \dots \\ ..(\mathbf{s}_x) \end{bmatrix}$ e delle matrici $[[[.. ..]]^t] =$

$$\begin{bmatrix} ..(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_1)_{..1} & \dots & ..(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_x)_{..x} \\ \dots & \dots & \dots \\ ..(\mathbf{s}_x, \mathbf{s}_1)_{..1} & \dots & ..(\mathbf{s}_x, \mathbf{s}_x)_{..x} \end{bmatrix} \text{ le cui entrate sono le quantità riferite ad ognuno degli } x$$

elementi di superficie $\tau_j, \tau_{j'}$. Le equazioni (13) e (16) in forma matriciale per $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{s}$ diventano quindi

$$\llbracket V_v \rrbracket = \llbracket V_{v,i} \rrbracket + \llbracket \llbracket G_v \mathbb{E} \rrbracket^t \rrbracket \cdot \llbracket \sigma_v \rrbracket \quad (17)$$

$$\llbracket \mathbf{A}_v \rrbracket = \llbracket \mathbf{A}_{v,i} \rrbracket + \llbracket \llbracket G_v \mathbb{E} \rrbracket^t \rrbracket \cdot \llbracket \mathbf{h}_v \rrbracket \quad (18)$$

che equivalgono a

$$V_{v,j} = \sum_{j'} (V_{v,i,j} \delta_{j,j'} + G_{v,j,j'} \mathbb{E}_{j'}) \sigma_{v,j'} \quad \forall \tau_j, \tau_{j'}$$

$$\mathbf{A}_{v,j} = \mathbf{A}_{v,i,j} + \sum_{j'} (G_{v,j,j'} \mathbb{E}_{j'}) \mathbf{h}_{v,j'} \quad \forall \tau_j, \tau_{j'}$$

dove $v = 1, 2$ e $\delta_{j,j'} = \begin{cases} 1 & \text{se } j = j' \\ 0 & \text{se } j \neq j' \end{cases}$ è il simbolo di Kronecker.

È necessario considerare anche le equazioni matriciali che si ottengono applicando la derivata normale ad ambo i membri delle (13) e (16) e il limite di $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{s}$ [4], ovvero

$$\llbracket \frac{\partial V_v}{\partial \mathbf{n}} \rrbracket = \llbracket \frac{\partial V_{v,i}}{\partial \mathbf{n}} \rrbracket + \left[\llbracket \llbracket \frac{\partial G_v}{\partial \mathbf{n}} \mathbb{E} \rrbracket^t \rrbracket - \mathbf{1}_{v \in \{1\}} \cdot \frac{1}{2} \mathbb{1}_{x \times x} + \mathbf{1}_{v \in \{2\}} \cdot \frac{1}{2} \mathbb{1}_{x \times x} \right] \cdot \llbracket \sigma_v \rrbracket \quad (19)$$

$$\llbracket \frac{\partial \mathbf{A}_v}{\partial \mathbf{n}} \rrbracket = \llbracket \frac{\partial \mathbf{A}_{v,i}}{\partial \mathbf{n}} \rrbracket + \left[\llbracket \llbracket \frac{\partial G_v}{\partial \mathbf{n}} \mathbb{E} \rrbracket^t \rrbracket - \mathbf{1}_{v \in \{1\}} \cdot \frac{1}{2} \mathbb{1}_{x \times x} + \mathbf{1}_{v \in \{2\}} \cdot \frac{1}{2} \mathbb{1}_{x \times x} \right] \cdot \llbracket \mathbf{h}_v \rrbracket \quad (20)$$

dove $\mathbb{1}_{x \times x}$ è la matrice identità di dimensioni $x \times x$; per poter applicare le condizioni al contorno delle equazioni di Maxwell sulla superficie della NPM: continuità di V ed \mathbf{A} ($\llbracket V_1 \rrbracket = \llbracket V_2 \rrbracket$, $\llbracket \mathbf{A}_1 \rrbracket = \llbracket \mathbf{A}_2 \rrbracket$), della componente normale dello spostamento dielettrico ($\llbracket \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{D}_1 \rrbracket = \llbracket \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{D}_2 \rrbracket$) e della condizione di Lorentz Gauge ($\llbracket \frac{\partial \mathbf{A}_1}{\partial \mathbf{n}} - ik\epsilon_1 V_1 \rrbracket = \llbracket \frac{\partial \mathbf{A}_2}{\partial \mathbf{n}} - ik\epsilon_2 V_2 \rrbracket$) [4, 12].

Attraverso opportune manipolazioni che portano alla riscrittura delle condizioni di continuità in termini di $\llbracket V_v \rrbracket$, $\llbracket \mathbf{A}_v \rrbracket$, $\llbracket \frac{\partial V_v}{\partial \mathbf{n}} \rrbracket$ e $\llbracket \frac{\partial \mathbf{A}_v}{\partial \mathbf{n}} \rrbracket$, le cariche e le correnti superficiali che compaiono nelle equazioni precedenti sono determinate in modo da soddisfare tali condizioni al contorno [4, 12]. Infine, dalla carica superficiale e dai campi $V(\mathbf{r})$ e $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ così ottenuti si calcolano i campi elettrico e magnetico nello spazio e il momento di dipolo indotto sulla NPM:

$$\mathbf{E}_v(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}_v(\mathbf{r})}{\partial t} - \nabla V_v(\mathbf{r}) = ik \mathbf{A}_v(\mathbf{r}) - \nabla V_v(\mathbf{r})$$

$$\mathbf{B}_v(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \nabla \times \mathbf{A}_v(\mathbf{r})$$

$$\mathbf{p}_v = \sum_j (\sigma_{v,j} \mathbb{E}_j) \mathbf{s}_j$$

dai quali si può calcolare l'ECS. Questo procedimento va ripetuto dal calcolatore per ogni valore di lunghezza d'onda della radiazione considerata.

3 DETTAGLI COMPUTAZIONALI

I calcoli sono effettuati con il pacchetto MNPBEM [11] per Matlab, che contiene il codice che implementa il metodo BEM descritto nella sezione precedente.

3.1 Creazione della struttura di AuBP@Ag-84

Il primo passo per la risoluzione del problema computazionale è creare la struttura delle superfici del core d'oro e del guscio esterno in argento della AuBP@Ag-84, di cui sono state introdotte geometria e dimensioni nei paragrafi 1.2 e 1.5. Per le strutture delle superfici sono stati adottati i tre modelli riportati nella figura 11. Il modello utilizzato per il core è achirale e sempre lo stesso, mentre per il guscio sono stati realizzati un modello di struttura regolare achirale (MSRA), un modello di struttura regolare con una tassellazione a spirale in superficie che la rende chirale (MSIC) e un modello con una struttura deformata chirale (MSDC). Gli ultimi due modelli utilizzano metodi differenti per introdurre la chiralità nella NPM: il primo è in realtà un espediente numerico che introduce la chiralità in una struttura altrimenti achirale aumentando la densità di tessere in una regione della superficie che ha un motivo a spirale; mentre il secondo rende la struttura della NPM intrinsecamente chirale attraverso delle deformazioni asimmetriche del profilo della base. In ogni modello l'asse principale è posto lungo l'asse z del sistema di riferimento.

Dati in input il diametro di base (b), l'altezza effettiva del bicono (h), l'altezza del bicono ideale se non fosse sottoposto a troncatura (h') e un valore che correla positivamente con le dimensioni delle tessere (s); un codice python crea le coordinate di una serie di punti nello spazio che unisce poi opportunamente tramite archi che ricreano la struttura tridimensionale della superficie. Il programma Gmsh riconosce la superficie della NPM grazie alle connessioni dei punti e genera la mesh della superficie discretizzata in tessere di forma triangolare. La struttura viene poi salvata in un file Matlab che contiene le coordinate degli elementi di superficie generati. Le dimensioni date in input per la struttura del core e del guscio secondo i tre modelli utilizzati sono riportate in tabella 1. Si noti che in tutti i casi $h'=h$, dal momento che il modello è BC con punte arrotondate e non BC troncato per i motivi detti nella sezione 1.5.

porzione di NPM	b (nm)	h (nm)	h' (nm)	s
core	26	83	83	6
guscio con MSRA	84	84	84	6
guscio con MSIC	84	84	84	8
guscio con MSDC	84	84	84	6

Tabella 1: Dimensioni dei modelli delle AuBP@Ag-84 utilizzati.

Nonostante la deposizione sulle punte delle AuBP sia fortemente ostacolata dalla coordinazione della cisteina - al punto che caratterizzazioni TEM su AuBP@Ag-140, sintetizzate tramite la stessa procedura, ma aventi dimensioni ed AR diversi, hanno rilevato una porzione della punta di AuBP che sporge dal guscio in argento [2] - l'altezza del modello della AuBP di core è di 1nm inferiore all'altezza del guscio in argento per evitare errori nel calcolo dovuti alla divergenza della funzione di Green degli elementi di superficie quando i loro centroidi sono troppo vicini. È stato verificato, comunque, che la risposta ottica chirale non è influenzata significativamente dall'eventuale porzione di punta esposta [2], pertanto si è adottata per semplicità la struttura che include le AuBP nel guscio delle

AuBP@Ag-84. La dimensione delle tessere del guscio, invece, varia da modello a modello al fine di mantenere un numero totale di tessere non eccessivamente elevato da rendere troppo costoso computazionalmente il calcolo.

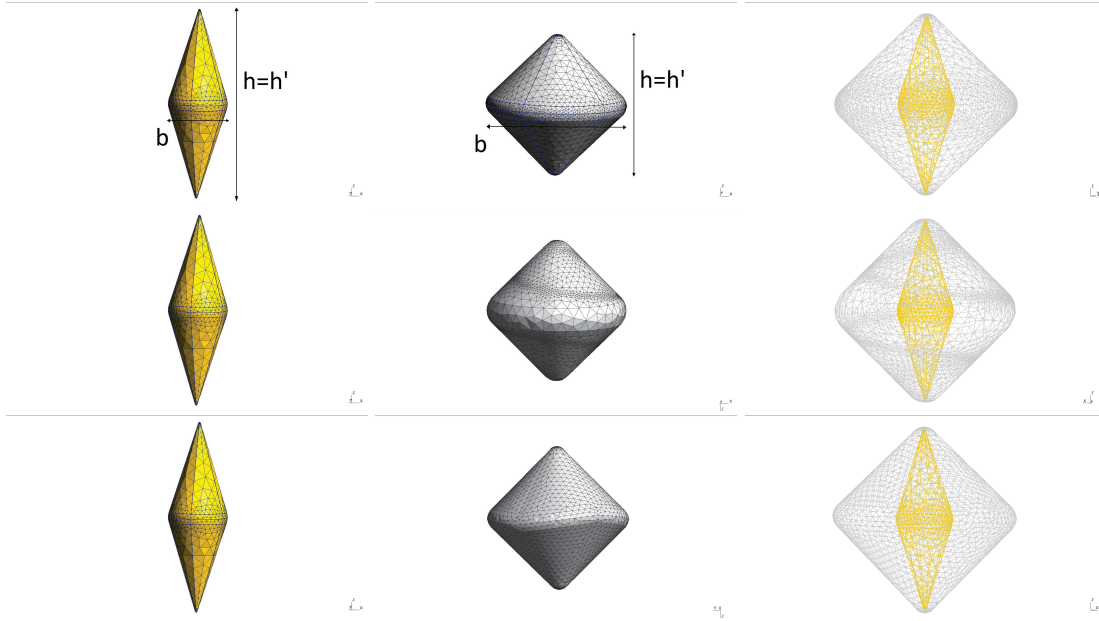


Figura 11: Mesh del core in oro, del MSRA del guscio in argento e loro sovrapposizione che ricrea la struttura della AuBP@Ag-84 achirale per il calcolo dello SE (riga in alto). Mesh del core in oro, del MSIC del guscio in argento e loro sovrapposizione che ricrea la struttura della AuBP@Ag-84 chirale per il calcolo dello spettro CD (riga centrale). Mesh del core in oro, del MSDC del guscio in argento e loro sovrapposizione che ricrea la struttura della AuBP@Ag-84 chirale per il calcolo dello spettro di estinzione e di CD (riga in basso).

3.2 Calcolo delle sezioni d'urto

Il calcolo dell'ECS negli spettri viene effettuato eseguendo due file di input: uno per il calcolo dello SE ed uno per il calcolo dello spettro CD. In questi file vengono importate le mesh ottenute, definiti gli oggetti *comparticle*, che associa le costanti dielettriche alle regioni interna ed esterna alla superficie considerata, *planewave*, che contiene le direzioni di propagazione e di polarizzazione dell'onda incidente, chiamato il risolutore BEM completo e salvati all'interno di un vettore i valori di ECS corrispondenti alle diverse lunghezze d'onda incidenti.

Per ogni modello la preparazione dell'input richiede due step, in quanto le superfici che vanno considerate sono due, come si vede dalla sovrapposizione delle mesh nella figura 11. Il primo step considera un sistema in cui il mezzo interno ha la costante dielettrica dell'oro e quello esterno dell'argento e il secondo un sistema in cui il mezzo interno ha la costante dielettrica dell'argento e quello esterno dell'acqua; l'oggetto *comparticle* ha lo scopo appunto di associare i dati di costante dielettrica opportuni al mezzo considerato. Il calcolo delle ECS per gli SE restituisce tre output, ciascuno relativo ad una diversa onda incidente piana, di cui sono riportati direzioni di propagazione e vettori di polarizzazione in tabella 2, mentre il calcolo delle ECS per gli spettri di CD restituisce tre output, dove ciascuno è la differenza nell'ECS tra l'onda polarizzata circolarmente sinistra e destra, di cui sono riportati direzioni di propagazione e vettori di polarizzazione in tabella 3. I vettori di polarizzazione in tabella 3 assumono una forma complessa perché sono propri

di onde polarizzate circolarmente levogire e destrogire, rispettivamente, che si propagano nella direzione indicata. Il motivo della complessità dei vettori d'onda sta nel fatto che un'onda polarizzata circolarmente, per esempio destogira e che si propaga lungo l'asse z come in figura 12, ha campo elettrico che ruota attorno all'asse z in senso orario guardando nel verso della propagazione, dato da $\mathbf{E}(z, t) = E_0 \cos(kz - \omega t) \hat{\mathbf{x}} + E_0 \sin(kz - \omega t) \hat{\mathbf{y}}$. Si definisce quindi il vettore di polarizzazione come $\hat{\mathbf{x}} - i\hat{\mathbf{y}}$ e in questo modo si ottiene che il campo elettrico è $\mathbf{E}(z, t) = \text{Re} \{ E_0 (\hat{\mathbf{x}} - i\hat{\mathbf{y}}) e^{i(kz - \omega t)} \}$ [13].

output	$\sigma_{e,x,\hat{\mathbf{z}}}$	$\sigma_{e,z,\hat{\mathbf{x}}}$	$\sigma_{e,z,\hat{\mathbf{y}}}$
direzione di propagazione	x	z	z
vettore di polarizzazione	$\hat{\mathbf{z}}$	$\hat{\mathbf{x}}$	$\hat{\mathbf{y}}$

Tabella 2: Direzioni di propagazione e vettori di polarizzazione della REM incidente polarizzata linearmente utilizzati nel calcolo degli SE.

output	$\sigma_{CD,x} = \sigma_{e,x,L} - \sigma_{e,x,D}$	$\sigma_{CD,y} = \sigma_{e,y,L} - \sigma_{e,y,D}$	$\sigma_{CD,z} = \sigma_{e,z,L} - \sigma_{e,z,D}$
direzione di propagazione	x	y	z
vettori di polarizzazione	$\hat{\mathbf{y}} + i\hat{\mathbf{z}}$ e $\hat{\mathbf{y}} - i\hat{\mathbf{z}}$	$\hat{\mathbf{x}} + i\hat{\mathbf{z}}$ e $\hat{\mathbf{x}} - i\hat{\mathbf{z}}$	$\hat{\mathbf{x}} + i\hat{\mathbf{y}}$ e $\hat{\mathbf{x}} - i\hat{\mathbf{y}}$

Tabella 3: Direzioni di propagazione e vettori di polarizzazione della REM incidente polarizzata circolarmente utilizzati nel calcolo degli spettri di CD.

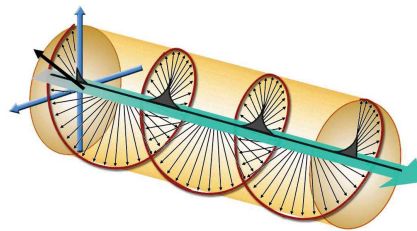


Figura 12: Visualizzazione di un'onda polarizzata circolarmente destrogira che si propaga lungo l'asse z [13].

Le ordinate degli spettri sono le ECS ottenute come somma diretta delle tre ECS così calcolate: $\sigma_e(\lambda) = \sigma_{e,x,\hat{\mathbf{z}}}(\lambda) + \sigma_{e,z,\hat{\mathbf{x}}}(\lambda) + \sigma_{e,z,\hat{\mathbf{y}}}(\lambda)$ e $\sigma_{CD}(\lambda) = \sigma_L(\lambda) - \sigma_D(\lambda) = \sigma_{CD,x}(\lambda) + \sigma_{CD,y}(\lambda) + \sigma_{CD,z}(\lambda)$. Il calcolo degli SE è stato effettuato sul MSRA e sul MSDC campionando l'intervallo di lunghezze d'onda in 200 punti, mentre il calcolo degli spettri di CD è stato effettuato sul MSIC e sul MSDC campionando l'intervallo di lunghezze d'onda in 400 punti per avere una migliore risoluzione.

4 DISCUSSIONE RISULTATI

4.1 Analisi degli spettri ottenuti per le AuBP@Ag-84

Gli SE delle AuBP@Ag-84 sono rappresentati in figura 13. I dati di ECS ottenuti dalle computazioni in nm^2 sono riportati normalizzati sul massimo dei dati di estinzione sperimentali in unità arbitrarie. L'accordo tra gli SE sperimentali e teorici è molto buono e riproduce bene la posizione del massimo di estinzione. I massimi teorici presentano un piccolo shift verso il blu per entrambi i modelli utilizzati, ma lo shift risulta leggermente maggiore per il MSRA. Tale discrepanza è poco significativa, in quanto i due spettri sono quasi perfettamente sovrapponibili, ma sembrerebbe indicare che la reale struttura delle AuBP@Ag-84 è chirale a causa di una sua intrinseca asimmetria nella forma, vista la maggior somiglianza all'SE del MSDC. Gli SE teorici risultano entrambi più stretti attorno al massimo rispetto a quello sperimentale, e la ragione sta nel fatto che le AuBP@Ag-84 presentano una, seppur piccola, distribuzione in dimensioni, che causa un allargamento dell'intervallo di frequenze di risonanza rispetto ad un campione teorico perfettamente monodisperso.

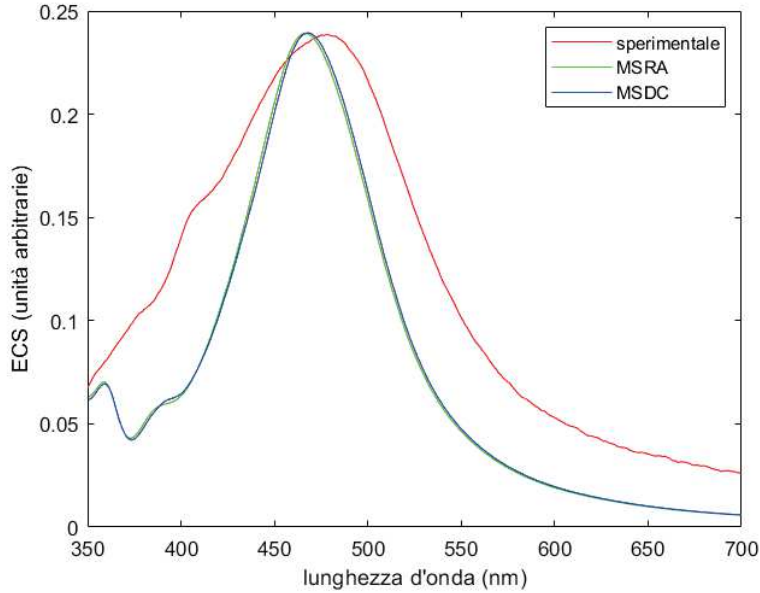


Figura 13: Confronto tra lo SE di AuBP@Ag-84 ottenuto sperimentalmente, calcolato sul MSRA e sul MSDC.

Gli spettri di CD e del fattore g delle AuBP@Ag-84 sono rappresentati in figura 14 e 15 rispettivamente. Lo spettro di CD sperimentale in unità arbitrarie riporta $CD(\lambda) = A_L(\lambda) - A_D(\lambda)$, differenza tra l'assorbanza dell'onda polarizzata circolarmente levogira e destrogira, mentre gli spettri teorici riportano σ_{CD} in nm^2 , e sono quindi riportati normalizzati sul massimo sperimentale. Il fattore g , adimensionale e indipendente dalla concentrazione delle NPM nel campione, è ottenuto [14, 15] sperimentalmente come

$$g(\lambda) = \frac{A_L(\lambda) - A_D(\lambda)}{\frac{1}{2}(A_L(\lambda) + A_D(\lambda))} = \frac{CD(\lambda)}{A_e(\lambda)} \quad (21)$$

e teoricamente come

$$g(\lambda) = \frac{\sigma_L(\lambda) - \sigma_D(\lambda)}{\frac{1}{2}(\sigma_L(\lambda) + \sigma_D(\lambda))} = \frac{\sigma_{CD}(\lambda)}{\sigma_e(\lambda)} \quad (22)$$

dove il fattore $\frac{1}{2}$ al denominatore delle (21) e (22), che indica la media del contributo delle due onde, rende conto del fatto che un'onda polarizzata linearmente è data dalla somma di due onde polarizzate circolarmente levogira e destrogira ma aventi un'ampiezza del campo elettrico pari alla metà dell'onda polarizzata linearmente.

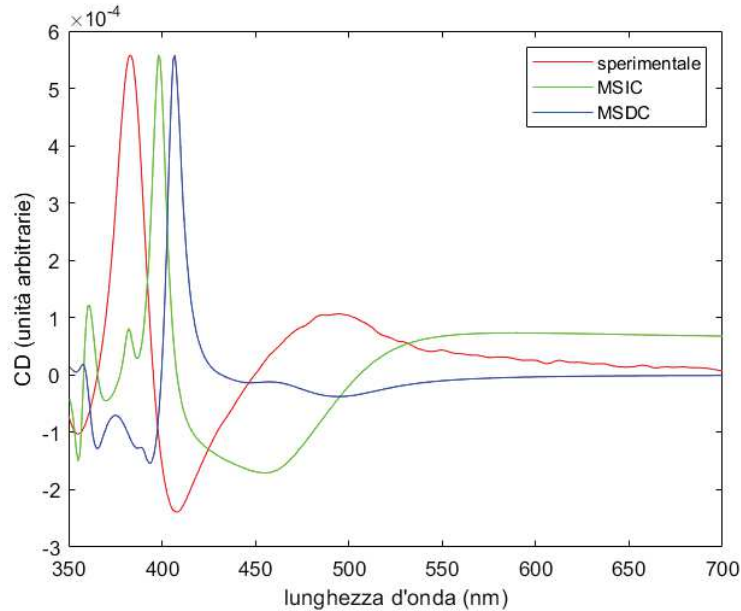


Figura 14: Confronto tra lo spettro CD di AuBP@Ag-84 ottenuto sperimentalmente, calcolato sul MSIC e sul MSDC.

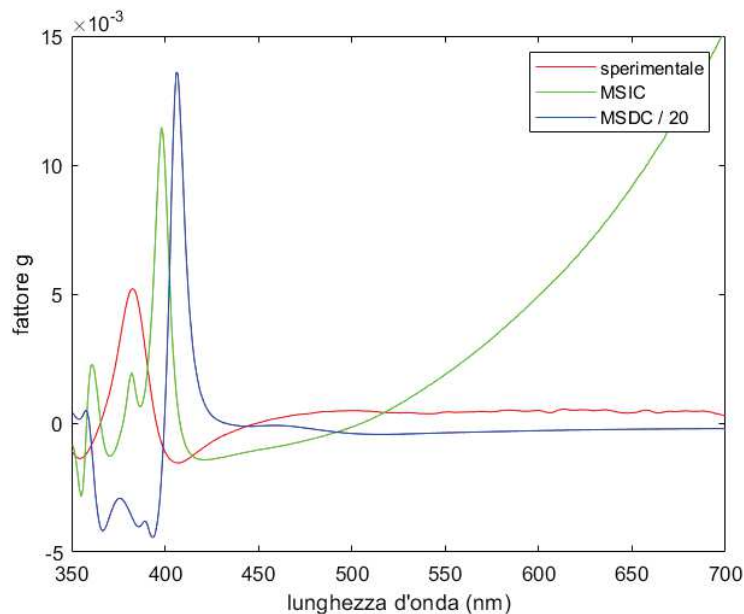


Figura 15: Confronto tra il fattore g di AuBP@Ag-84 ottenuto sperimentalmente, calcolato sul MSIC e sul MSDC. Per una miglior visione dell'accordo tra i dati sperimentali e relativi a MSIC le ordinate del MSDC sono divise per un fattore 20.

Osservando la figura 14 è possibile notare che gli shift nel massimo degli spettri calcolati rispetto al massimo sperimentale sono maggiori che per l'estinzione. Il confronto conclude che uno shift verso il blu nel massimo dello SE non correla con uno shift verso

il blu anche del massimo dello spettro di CD, in quanto in figura 14 i massimi teorici sono spostati verso il rosso rispetto al massimo sperimentale; ma che il MSDC presenta sistematicamente un massimo ad energie più basse rispetto al MSRA e al MSIC. Anche in questi spettri il picco teorico risulta più stretto di quello sperimentale a causa della monodispersione delle dimensioni delle AuBP@Ag-84 simulate. Un altro effetto che si nota è la miglior distinzione tra il picco principale e il picco negativo presente a frequenze immediatamente minori nello spettro calcolato per il MSDC. Nello spettro sperimentale la continuità dei due picchi si potrebbe spiegare con la presenza di artefatti dovuti alla larghezza della finestra di acquisizione: quando questa è troppo larga causa una fusione dei picchi vicini, mentre quando è troppo stretta rende i picchi meno intensi. Ad influire potrebbe anche essere la distribuzione in dimensioni delle AuBP@Ag-84, in quanto i picchi di risonanza si allargano e quindi potrebbero in parte sovrapporsi ed annullarsi, dal momento che questi due picchi contigui sono di segno opposto. La fusione dei due picchi è presente anche nello spettro calcolato per il MSIC, che inoltre sembra prevedere leggermente meglio le posizioni dei due picchi in questione. Tale risultato sembra suggerire che il tipo di deformazione della struttura adottato nel MSDC non sia esattamente quella che rende intrinsecamente asimmetrica le AuBP@Ag-84. Entrambi gli spettri teorici presentano infine delle oscillazioni nell'ampiezza alle lunghezze d'onda inferiori che non si osservano sperimentalmente. Osservando invece i fattori g di figura 15 si nota che il MSDC sovrastima di un ordine di grandezza le intensità di CD e quindi l'intensità del massimo sperimentale è molto più simile a quella ottenuta dal MSIC, che però presenta una deriva del fattore g per lunghezze d'onda maggiori a causa della tendenza a uno, e non zero, del rispettivo spettro di CD per tali lunghezze d'onda.

Oltre a valutare l'accordo tra gli spettri sperimentali e simulati è possibile, entro una certa misura, giustificare gli shift presenti nelle posizioni dei massimi. È noto dalla letteratura che un fattore che causa uno spostamento verso lunghezze d'onda minori dello spettro di una NPM è un minore volume, mentre fattori che ne causano uno shift verso lunghezze d'onda maggiori sono la presenza di spigoli laterali più estesi e una maggiore affilatura della superficie [3]. Se negli SE calcolati per AuBP@Ag-84 è presente in entrambi i modelli utilizzati un blueshift rispetto agli SE sperimentali per le stesse NPM questo può indicare che nei modelli la superficie risulta più liscia e regolare che nelle AuBP@Ag-84 sintetizzate; inoltre la superficie del MSDC è più affilata a causa delle deformazioni rispetto a quella del MSIC, coerentemente con il maggiore blueshift osservato per quest'ultima. È già stato detto che nelle AuBP@Ag-84 sintetizzate le punte potrebbero presentare uno strato più sottile del guscio in argento rispetto ai modelli, o addirittura non presentarlo affatto: questo effetto di appiattimento delle punte riduce il volume rispetto ai modelli BC a punte arrotondate utilizzati, ma genera una maggior affilatura; l'effetto complessivo dei vari contributi porta ad uno shift del massimo sperimentale verso il rosso rispetto ai modelli teorici.

4.2 Confronto con gli spettri in letteratura

Confrontando gli spettri delle AuBP@Ag-84 con spettri di NPM ottenute con la stessa procedura, ma di dimensioni diverse e metallo che costituisce il guscio diverso, è possibile tentare un'assegnazione dei picchi al relativo carattere oscillatorio della distribuzione di carica superficiale, di valutare se l'influenza dell'AR su posizione e intensità dei picchi è quella prevista teoricamente nel paragrafo 1.3 e di osservare l'effetto delle differenti proprietà dielettriche di Ag e Au.

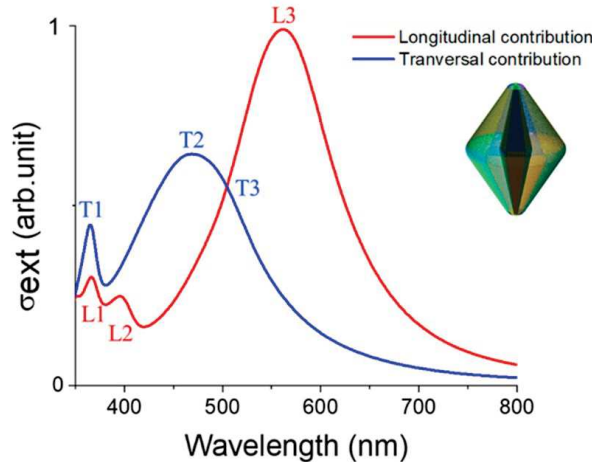


Figura 16: SE simulato e normalizzato per le AuBP@Ag-140 per un campo elettrico incidente orientato lungo la direzione trasversale o longitudinale della NPM. Le assegnazioni [2] fanno riferimento ai modi rappresentati in figura 10.

Come si può osservare anche dal confronto tra figura 13 e figura 16, nell'SE di AuBP@Ag-84 il picco principale attorno ai 475nm è stato attribuito ad un contributo di risonanza dipolare (T2, T3), mentre il picco a circa 410nm, presente come spalla al picco principale, è stato invece attribuito ad un contributo multipolare (L2) [2, 7]. Anche la spalla è prevista accuratamente dal modello con un piccolo shift verso il blu rispetto a quella sperimentale. Il picco tra i 350 e i 400nm presente nello spettro di CD è invece attribuito ai contributi multipolari T1, L1, L2 [2, 7]. Si noti che i modi multipolari sono più energetici dei modi dipolari a causa della maggiore separazione di carica e sono meno influenzati dall'AR [2].

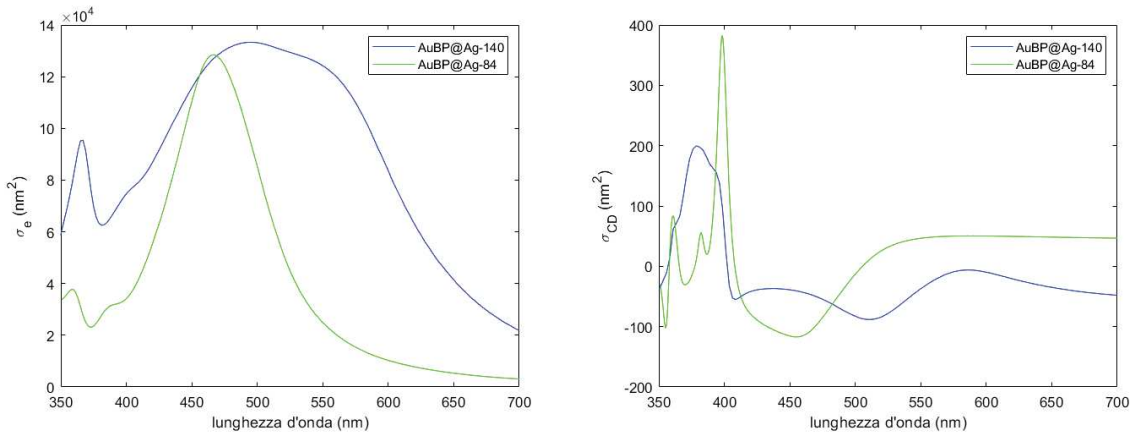


Figura 17: Confronto tra gli SE (sinistra) e gli spettri di CD (destra) calcolati per le AuBP@Ag-140 [2] e per le AuBP@Ag-84. Negli SE è stato adottato un MSRA e negli spettri di CD un MSIC.

Confrontando gli SE calcolati per le AuBP@Ag-84 e per le AuBP@Ag-140 (aventi altezza pari a $142 \pm 8nm$, AR di circa 1.4 ed un core di altezza $140 \pm 8nm$ e larghezza $36 \pm 3nm$ [2]) in figura 17, si nota uno shift verso il rosso nel picco principale e nella spalla per le AuBP@Ag-140, che hanno un AR maggiore. Tale redshift è però meno evidente nella spalla; comportamento coerente se si considera che il carattere oscillatorio multipolare è meno influenzato dall'AR rispetto a quello dipolare. In accordo con la teoria, i massimi di estinzione di AuBP@Ag-140 hanno intensità maggiore dei corrispondenti per AuBP@Ag-84, ma lo stesso non si osserva per il massimo del segnale CD di AuBP@Ag-140 rispetto

al massimo di AuBP@Ag-84, che è inoltre leggermente spostato verso il blu, in disaccordo con quanto atteso dallo SE. Il massimo meno intenso può essere un artefatto numerico dovuto alle differenze in numero di tessere e forma delle spirali nel modello delle due NPM; mentre lo shift verso il blu può essere in parte giustificato considerando che esso è dovuto prevalentemente ad oscillazioni multipolare, di cui una trasversale, che quasi per nulla risente degli effetti dell'AR. Si può concludere che dall'osservazione delle posizioni dei picchi e delle loro intensità negli SE per NPM di AR diversi è possibile fare delle previsioni su posizioni e intensità dei picchi dei loro spettri di CD, a patto di essere in grado di conoscere il loro carattere oscillatorio e considerando che queste previsioni potrebbero essere influenzate da artefatti numerici.

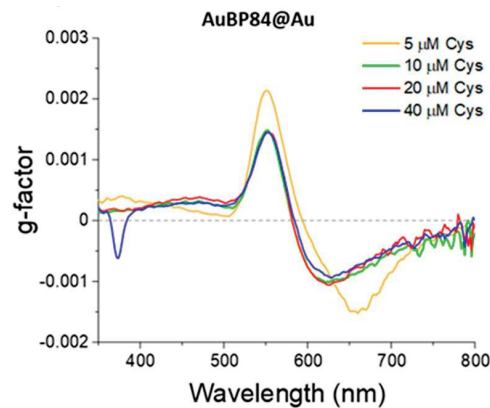


Figura 18: Spettro di CD delle AuBP@Au-84 sperimentale ottenuto per diverse concentrazioni di cisteina enantiomericamente pura nell'ambiente di reazione [2].

Si possono infine confrontare anche la risposta CD delle AuBP@Ag-84 con la risposta CD delle AuBP84@Au (altezza $97 \pm 5nm$, diametro della base $54 \pm 2nm$ [2]). Le AuBP@Ag-84 di cui si è registrato lo spettro sperimentale sono state sintetizzate in una miscela di reazione contenente cisteina $10\mu M$ [7], quindi lo spettro rosso di figura 15 va confrontato con quello verde di figura 18. Si nota una diminuzione in intensità del picco di CD nelle AuBP84@Au accompagnato anche da un piccolo allargamento; nonostante l'AR maggiore per queste ultime. Questo rispecchia l'andamento teorico delle ECS negli SE dei due diversi metalli e indica in questo caso una certa prevedibilità del massimo di CD noti i picchi di estinzione e forma, dimensioni e materiale che costituisce le NPM.

5 CONCLUSIONI

Nella tesi sono stati calcolati gli SE e gli spettri di CD per le NPM chiamate AuBP@Ag-84 applicando un BEM, trattato nella sezione 2.5, che consiste in una discretizzazione del calcolo descritto all'interno del capitolo 2. Noto il modello fisico che razionalizza il comportamento degli SE di NPM nell'ambito della RPS - descritto in parte nei paragrafi 1.2, 1.3 e nel paragrafo 2.1 -, l'analisi degli spettri ottenuti ha lo scopo di valutare la predittività dell'implementazione di tale modello sugli spettri di CD delle stesse NPM.

Dalle analisi degli spettri ottenuti sono stati confermati gli andamenti teorici previsti per gli SE anche per gli spettri di CD. Le posizioni, le intensità e le forme dei picchi negli spettri di CD variano con l'AR e la risposta dielettrica delle NPM allo stesso modo degli SE. Il modello delle NPM che riproduce adeguatamente gli SE è in grado di prevedere il segnale CD della risonanza plasmonica. L'accordo tra lo spettro di CD calcolato e sperimentale è meno buono che quello negli SE e le posizioni dei picchi possono presentare degli shift ed intensità dei massimi anche leggermente diversi da quanto atteso dalla semplice analisi degli SE, tuttavia le computazioni BEM si rivelano efficaci nel prevedere la regione in cui si ha un intenso picco nel segnale di CD. Le discrepanze nei picchi degli spettri di CD potrebbero essere dovute anche al metodo che induce la chiralità nella superficie delle NPM: la spirale di tessere è un modo esterno di introdurre la chiralità su una superficie che intrinsecamente non lo è e genera degli artefatti numerici a grandi lunghezze d'onda e nelle intensità, mentre la deformazione rende la struttura stessa chirale, ma non riproduce le irregolarità locali della superficie reale della NPM e rende chirale piuttosto la forma geometrica complessiva del guscio, portando ad una sovrastima dell'intensità del picco di CD. Da queste considerazioni è evidente la maggior difficoltà nel creare un modello di struttura che fornisca un perfetto accordo in ogni aspetto con i dati sperimentali di CD perché le caratteristiche della struttura che determinano il segnale sono meno facilmente riproducibili con il modello teorico.

L'accordo che forniscono i modelli della struttura e il metodo utilizzato è comunque piuttosto buono e utile allo studio computazionale della chiralità nelle nanoparticelle plasmoniche.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] Giannini, V.; Fernandez-Domínguez, A. I.; Heck, S. C.; Maier S. A. - Plasmonic Nanoantennas: Fundamentals and Their Use in Controlling the Radiative Properties of Nanoemitters - *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3888-3912.
- [2] Carone, A.; Mariani, P.; Désert, A.; Romanelli, M.; Marcheselli, J.; Garavelli, M.; Corni, S.; Rivalta, I.; Parola, S. - Insight on Chirality Encoding from Small Thiolated Molecule to Plasmonic Au@Ag and Au@Au Nanoparticles - *ACS Nano*, **2022**, *16*, 1089-1101.
- [3] Marcheselli, J.; Chateau, D.; Lerouge, F.; Baldeck, P.; Andraud, C.; Parola, S.; Baroni, S.; Corni, S.; Garavelli, M.; Rivalta, I. - Simulating Plasmon Resonances of Gold Nanoparticles with Bipyramidal Shapes by Boundary Element Methods - *J. Chem. Theory Comput.*, **2020**, *16*, 3807-3815.
- [4] Hohenester, U. - *Nano and Quantum Optics* - Springer: Gewerbestrasse, 2021.
- [5] Mazzoldi, P.; Nigro, M.; Voci, F. - *Fisica Elettromagnetismo e Onde* - EdiSES UNIVERSITA': Città di Castello, 2021.
- [6] Chateau, D.; Liotta, A.; Vadcard, F.; Navarro, J. R. G.; Chaput, F.; Lermé, J.; Lerouge, F.; Parola, S. - From gold nanobipyramids to nanojavelins for a precise tuning of the plasmon resonance to the infrared wavelengths: experimental and theoretical aspects - *Nanoscale*, **2015**, *7*, 1934-1943.
- [7] Carone, A.; Mariani, P.; Désert, A.; Parola, S. - Colloidal Assemblies of Chiral Plasmonic Nanoparticles Induce Tunable Circular Dichroism Response - *Adv. Optical Mater.*, **2023**, *11*, 2300119.
- [8] Hye-Eun, L.; Ryeong Myeong, K.; Hyo-Yong, A.; Yoon Young, L.; Gi Hyun, B.; Sang Won, I.; Jung-ho, M.; Junsuk, R.; Ki Tae, N. - Cysteine-encoded chirality evolution in plasmonic rhombic dodecahedral gold nanoparticles - *Nature Communication*, **2020**, *11*, 263.
- [9] Zhuo, X.; Zhu, X.; Li, Q.; Yang, Z.; Wang, J. - Gold Nanobipyramid-Directed Growth of Length-Variable Silver Nanorods with Multipolar Plasmon Resonances - *ACS Nano*, **2015**, *9*, 7523-7535.
- [10] Kaltsoyannis, N. - Relativistic effects in inorganic and organometallic chemistry - *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1-11.
- [11] Hohenester, U.; Trügler, A. - MNPBEM A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles - *Computer Physics Communications* **2012**, *183*, 370-381.
- [12] García de Abajo, F. J. - Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics - *PHYSICAL REVIEW B*, *65*, 115418.
- [13] <https://scholar.harvard.edu/files/schwartz/files/lecture14-polarization.pdf>
- [14] Sutherland, J. C. - "EXPERIMENTAL METHODS AND INSTRUMENTATION" - *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy, Volume 1: Instrumentation, Methodologies, and Theoretical Simulations* - Berova, N; Polavarapu, P. L.; Nakanishi, K.; Woody, R. W. (Ed.) John Wiley and Sons Inc: Hoboken, 2012, 37-61.
- [15] Deska, R.; Obstarczyk, P.; Matczyszyn, K.; Olesiak-Banska, J. - Circular Dichroism of Gold Bipyramid Dimers - *J. Phys. Chem.*, **2021**, *12*, 5208-5213.