



INAOE

Transferencia de energía Förster en la cercanía de dos nano-esferas metálicas (dímero)

Por

Ing. Jairo Méndez Villanueva

Tesis sometida como requisito parcial
para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS EN LA
ESPECIALIDAD DE ELECTRÓNICA**

en el

**Instituto Nacional de Astrofísica,
Óptica y Electrónica (INAOE).**

Marzo de 2017
Santa María Tonantzintla, Puebla

Supervisada por:

Dr. Jorge Roberto Zurita Sánchez

© INAOE 2017

El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y distribuir copias
de esta tesis en su totalidad o en partes mencionando la fuente.



Agradecimientos

En primer lugar le doy gracias al ser que muchos le nombran fuerza superior, energía cósmica, ley de la atracción y que otros nombramos Dios, por haberme dado la oportunidad de vivir esta experiencia tan enriquecedora para mi vida profesional. A mi familia: mi mamá, hermana y abuelita; por siempre estar conmigo durante ésta y otras travesías y nunca dejar de apoyarme en los malos momentos. Igualmente agradezco infinitamente al Ing. Salomón Gómez Hernández que ha sido la persona más influyente en mi vida, por enseñarme a soñar y darme los mejores consejos que han hecho de mi la persona que hoy soy. A mi pareja, amiga y compañera Yaqueline Romero Ochoa, por apoyarme a cada instante durante este proyecto de tesis. De igual manera le agradezco a la familia Romero Ochoa por la paciencia y comprensión que tuvieron cuando me encontraba escribiendo esta tesis. Asimismo le doy gracias a mi asesor, el Dr. Jorge Roberto Zurita Sánchez, por cada consejo, por enseñarme la formalidad de la ciencia, por tenerme paciencia y saberme guiar a través de este proyecto, el cual sin su gran ayuda no hubiera sido posible. A todos mis profesores y personal técnico del INAOE. En especial al Dr. Miguel Castro Licona (profesor del ITSCO), ya que a través de sus clases me motivó a conocer más a fondo la teoría electromagnética. A mis nuevos y antiguos amigos y profesores (Ing. Rafael Galán Mojica, Ing. Octavio Augusto García Alarcón, Lic. Carolina Armas Guzmán e Ing. Yohuali Quijada Pucheta), por nunca dejar de creer en mí. A todas las personas de Santa María Tonantzintla y San Francisco Acatepec que me apoyaron en momentos de angustia y en especial a la familia Rodríguez Hipólito por cobijarme en tiempos difíciles. A los Dres. Peter Halevi, Omar López Cruz y Alejandro Díaz Sánchez por recibirme durante mi estancia de verano científico, la cual desencadenó en mí la motivación necesaria

para ingresar a este instituto y continuar con mis estudios de posgrado. De la misma manera le agradezco al CONACYT por otorgarme la beca #625523 y al fondo SEP-CONACYT por financiar el proyecto de ciencia básica CB2008/98449-F en el cual participé.

Abstract

We present a detailed theoretical analysis of the Förster energy transfer process when a pair of molecules (donor and acceptor) is located nearby a cluster of two metallic nanospheres (dimer). We consider the case in which plasmonic resonances are within the overlap between the donor emission and acceptor absorption spectra, as well as the case that excludes such resonances from the aforementioned spectral overlap. Moreover we explore the dependence of the Förster energy transfer rate on different dimer configurations (size and separation of nanospheres) and several dipole orientations of molecules. The dimer perturbs strongly the Förster energy transfer rate when plasmons are excited, donor dipole is oriented along the longitudinal axis of the dimer, and the radii of nanospheres and the sphere-gap distance are on the order of a few nanometers. In case of plasmonic excitation, the Förster energy transfer rate is degraded as the sphere-gap distance and size of the nanoparticles increase due to the dephasing of the electronic motion arising from ohmic losses of metal. Also we study the Förster efficiency influenced by the dimer, finding that the high efficiency region (delimited by the Förster radius curve) is reduced as a consequence of the significant enhancement of the direct donor decay rate. Our study could impact applications that involve Förster energy transfer.

Resumen

Se presenta un análisis teórico detallado del proceso de transferencia de energía Förster cuando un par de moléculas (donador y aceptor) está en la vecindad de dos nano-esferas metálicas (dímero). Se considera el caso en el cual las resonancias plasmónicas están dentro del traslape entre los espectros de emisión del donador y absorción del aceptor, de igual manera, el caso que excluye tales resonancias de dicho traslape espectral. Además se explora la dependencia de la rapidez de la transferencia de energía Förster con diferentes configuraciones del dímero (tamaño y separación de las nano-esferas) y diversas orientaciones dipolares de las moléculas. El dímero perturba fuertemente la rapidez de la transferencia de energía Förster cuando: los plasmones son excitados, el dipolo donador está orientado a lo largo del eje longitudinal del dímero y el radio de las nano-esferas y separación entre esferas es del orden de unos cuantos nanómetros. En el caso de excitación plasmónica, la rapidez de la transferencia de energía Förster es degradada conforme la separación entre las esferas y el tamaño de las mismas se incrementan debido al desfase del movimiento electrónico originado por las pérdidas óhmicas del metal. También se estudia la influencia del dímero sobre la eficiencia de Förster, encontrando que la región de alta eficiencia (delimitada por la curva del radio de Förster) es reducida como una consecuencia del aumento significativo de la rapidez del decaimiento directo del donador en presencia del dímero. Este estudio podría impactar en aplicaciones que involucran a la transferencia de energía Förster.

Contenido

Agradecimientos	I
Abstract	III
Resumen	V
Lista de Figuras	IX
Lista de Tablas	XIII
1. Introducción	1
2. Teoría de la transferencia de energía de resonancia Förster en el límite cuasi-estático	7
2.1. Rapidez de la transferencia de energía Förster	8
2.2. Rapidez del decaimiento directo del donador	9
2.3. Eficiencia de la transferencia de energía Förster	9
3. Transferencia de energía Förster en la cercanía de un dímero metálico	11
3.1. Configuración del sistema dímero-moléculas	11
3.2. Campo eléctrico cuasi-estático creado por un dipolo	12
3.2.1. Transformación de la geometría del dímero	13
3.2.2. Ecuación de Poisson en el espacio de inversión	14
3.3. Propiedades dieléctricas del dímero y su entorno	16
3.4. Resonancias plasmónicas del dímero	17

3.5. Propiedades espectrales de los pares moleculares	21
4. Resultados y discusión	23
4.1. Rapidez de transferencia de energía Förster	23
4.1.1. Dipolos del donador y aceptor polarizados a lo largo de la dirección z	24
4.1.2. Dipolos del donador y aceptor polarizados a lo largo de la dirección x	27
4.2. Eficiencia	30
4.3. Comentarios adicionales	33
5. Conclusiones	35
Apéndices	38
A. Ajustes de las curvas espectrales de emisión y absorción de un fluóforo	41
A.1. Determinación de f_D y $\text{Im}[\alpha_A]$	41
B. K_F y K_D: orientaciones dipolares cruzadas y factor \tilde{l} grande	45
Bibliografía	51

Lista de Figuras

1.1.	Proceso de transferencia de energía Förster.	1
1.2.	Las dos vías de desexcitación posibles del donador: Förster y decaimiento directo	3
3.1.	Configuración geométrica del sistema	12
3.2.	Geometrías del dímero antes y después de la transformación de inversión: en la izquierda el dímero en el espacio original y a la derecha el dímero en el espacio de inversión. En la figura de la izquierda se aprecia que el centro de inversión σ no coincide con el centro de la esfera inferior. Los factores geométricos de la figura están dados por: $h_j = [d^2 + (-1)^{j-1}(a_1^2 - a_2^2)](2d)^{-1}$, $R_0^2 = h_j^2 - a_j^2$, $z_{c1} = R^2/(2R_0)$ y $a'_j = [R^2/(2R_0)][(h_j + a_j - R_0)/(h_j + a_j + R_0)]^{3-2j}$, ($j = 1, 2$).	13
3.3.	Función dieléctrica de una nano-esfera de plata en función de la longitud de onda y radios $a = 5$ nm y $a = 15$ nm. (a) Parte real de $\epsilon_{Ag}(\omega, a)$ y (b) Parte imaginaria de $\epsilon_{Ag}(\omega, a)$	18
3.4.	Eigenvalores ϵ/ϵ_0 vs. \tilde{l} para las resonancias plasmónicas del modo A_{01} y del modo S_{11}	19
3.5.	Distribución modal de la intensidad de las componentes del campo eléctrico $E_x(\mathbf{r})$ y $E_z(\mathbf{r})$ ($\mathbf{r} \in$ plano xz). Para el modo A_{01} : (a) $\tilde{l} = 1.2$ y $ E_x(\mathbf{r}) ^2/ E_0 ^2$; (b) $\tilde{l} = 1.2$ y $ E_z(\mathbf{r}) ^2/ E_0 ^2$; (c) $\tilde{l} = 1.4$ y $ E_x(\mathbf{r}) ^2/ E_0 ^2$; (d) $\tilde{l} = 1.4$ y $ E_z(\mathbf{r}) ^2/ E_0 ^2$. Para el modo S_{11} : (e) $\tilde{l} = 1.2$ y $ E_x(\mathbf{r}) ^2/ E_0 ^2$; (f) $\tilde{l} = 1.2$ y $ E_z(\mathbf{r}) ^2/ E_0 ^2$; (g) $\tilde{l} = 1.4$ y $ E_x(\mathbf{r}) ^2/ E_0 ^2$; (h) $\tilde{l} = 1.4$ y $ E_z(\mathbf{r}) ^2/ E_0 ^2$. La constante de normalización $ E_0 ^2$ para cada modo es igual al máximo valor de $ E_x ^2 + E_z ^2$	20

- 3.6. Espectros de emisión del donador $f_D(k)$ y absorción del aceptor $f_A(k)$ (normalizado a área unitaria). (a) En resonancia: POPOP (donador) y F2N12S (aceptor). (b) Fuera de resonancia: Alexa-Fluor 647 (donador) y Alexa-Fluor 680 (aceptor). Los datos de los espectros fueron obtenidos a partir de [26] con la excepción de POPOP [27] 22
- 4.1. Gráficas de contorno de $\log[\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)]$ donde \mathbf{r}_A pertenece al plano xz . Los dipolos donador y aceptor están polarizados a lo largo de la dirección z . Sin dímero: (a) y (b); son las mismas pero con diferente escala y el donador está localizado en el centro de estas gráficas. Para $\tilde{l} = 1.2$: (c) en resonancia y $a = 5$ nm; (d) en resonancia y $a = 15$ nm; (e) fuera de resonancia y $a = 5$ nm; (f) fuera de resonancia y $a = 15$ nm. Para $\tilde{l} = 1.4$: (g) en resonancia y $a = 5$ nm; (h) en resonancia y $a = 15$ nm; (i) fuera de resonancia y $a = 5$ nm; (j) fuera de resonancia y $a = 15$ nm 25
- 4.2. Gráficas de contorno de $\log[\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)]$ donde \mathbf{r}_A pertenece al plano xz . Los dipolos donador y aceptor están polarizados a lo largo de la dirección x . Sin dímero: (a) y (b); son las mismas pero con diferente escala y el donador está localizado en el centro de estas gráficas. Para $\tilde{l} = 1.2$: (c) en resonancia y $a = 5$ nm; (d) en resonancia y $a = 15$ nm; (e) fuera de resonancia y $a = 5$ nm; (f) fuera de resonancia y $a = 15$ nm. Para $\tilde{l} = 1.4$: (g) en resonancia y $a = 5$ nm; (h) en resonancia y $a = 15$ nm; (i) fuera de resonancia y $a = 5$ nm; (j) fuera de resonancia y $a = 15$ nm 29
- 4.3. Gráficas de contorno de $\log_2 \eta(\mathbf{r}_A)$ donde \mathbf{r}_A pertenece al plano xz . Los dipolos donador y aceptor están polarizados a lo largo de la dirección z . (a) Sin dímero. (b) En resonancia, $a = 15$ nm, y $\tilde{l} = 1.4$. La curva del radio de Förster es $\log_2 \eta(\mathbf{r}_A) = -1$ 32

- B.1. Gráficas de contorno de $\log[\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)]$ donde \mathbf{r}_A pertenece al plano xz . El dipolo donador (aceptor) está polarizado a lo largo de la dirección $z(x)$. Sin dímero: (a) y (b); son las mismas pero con diferente escala y el donador está localizado en el centro de estas gráficas. Para $\tilde{l} = 1.2$: (c) en resonancia y $a = 5$ nm; (d) en resonancia y $a = 15$ nm; (e) fuera de resonancia y $a = 5$ nm; (f) fuera de resonancia y $a = 15$ nm. Para $\tilde{l} = 1.4$: (g) en resonancia y $a = 5$ nm; (h) en resonancia y $a = 15$ nm; (i) fuera de resonancia y $a = 5$ nm; (j) fuera de resonancia y $a = 15$ nm 46
- B.2. Gráficas de contorno de $\log[\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)]$ donde \mathbf{r}_A pertenece al plano xz . Los dipolos donador y aceptor están polarizados a lo largo de la dirección z . Sin dímero: (a) y (b); son las mismas pero con diferente escala y el donador está localizado en el centro de estas gráficas. Para $\tilde{l} = 1.8$: (c) en resonancia y $a = 5$ nm; (d) en resonancia y $a = 15$ nm; (e) fuera de resonancia y $a = 5$ nm; (f) fuera de resonancia y $a = 15$ nm. 47
- B.3. Gráficas de contorno de $\log[\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)]$ donde \mathbf{r}_A pertenece al plano xz . Los dipolos donador y aceptor están polarizados a lo largo de la dirección x . Sin dímero: (a) y (b); son las mismas pero con diferente escala y el donador está localizado en el centro de estas gráficas. Para $\tilde{l} = 1.8$: (c) en resonancia y $a = 5$ nm; (d) en resonancia y $a = 15$ nm; (e) fuera de resonancia y $a = 5$ nm; (f) fuera de resonancia y $a = 15$ nm. 48

Lista de Tablas

4.1. Rapidez del decaimiento directo del donador normalizado \tilde{K}_D para: $\tilde{l} = 1.2$ y 1.4 , $a = 5$ nm y 15 nm, orientación dipolar a lo largo de los ejes z - (\uparrow) y x - (\rightarrow), y para los casos dentro y fuera de resonancia	31
A.1. Parámetros de ajuste (k_n y Ψ_n) de $f_D(k_o)$ para POPOP y Alexa 647. Aquí $\bar{k} = 1$ cm ⁻¹ .	44
A.2. Parámetros de ajuste (k_n y Ψ_n) de $f_D(k_o)$ para Alexa 680 y F2N12S. Aquí $\bar{k} = 1$ cm ⁻¹ .	44
B.1. Decaimiento directo del donador normalizado \tilde{K}_D para $\tilde{l} = 1.8$, $a =$ 5 nm y 15 nm, orientación dipolar a lo largo de los ejes z (\uparrow) y x (\rightarrow) para los casos dentro y fuera de resonancia.	49

Capítulo 1

Introducción

Cuando una molécula excitada (donador) está cerca de otra molécula en estado basal (aceptor), como una consecuencia de la interacción dipolo-dipolo, la energía del donador puede ser transferida al aceptor [1]. A este efecto no-radiativo, mostrado en la Fig. 1.1, se denomina como la transferencia de energía Förster o transferencia de energía de resonancia fluorescente (FRET por sus siglas en inglés) y ocurre típicamente a una distancia intermolecular de alrededor de una decena de nanómetros.

Este mecanismo de transferencia de energía es observado en la fotosíntesis de las plantas. Durante este proceso foto-químico, la energía proveniente del sol es transportada mediante FRET por las moléculas de clorofila hasta ser depositada en los centros de reacción fotosintéticos [2–4]. También, a través de este proceso, la energía puede transmitirse en ensamblajes moleculares complejos [5] y átomos artificiales (puntos cuánticos) [6]. Como mencionamos, el FRET solo sucede a escala nanométrica, por lo que este efecto se ha aplicado para observar los desplazamientos conformacionales de las proteínas [7]. Para monitorear la distancia entre dos sitios A y B de una o dos proteínas, primero se coloca un fluoroforo (donador) en A y otro (aceptor) en B. Luego hay dos formas para medir la separación entre los fluoroforos: (1) detectando la fluorescencia del aceptor y (2) midiendo la vida



Figura 1.1: Proceso de transferencia de energía Förster.

media del donador. En la primera forma, el donador es continuamente excitado mediante un haz de luz cuya frecuencia esté dentro (fuera) del espectro de absorción del donador (aceptor). Si sucede FRET, el aceptor eventualmente decaerá emitiendo un fotón (fluorescencia) con frecuencia diferente a la de la transición del donador. Entonces, el número de fotones del aceptor detectados en una ventana fija de tiempo está relacionada con la separación entre los fluoroforos (más fotones, menos separación). En la otra forma, la vida media del donador se obtiene mediante la técnica de "pump-probe" (el donador se excita con pulsos de luz y los foto-transientes del donador son detectados). La vida media del donador decrece conforme la separación entre los fluoroforos disminuye. Como un caso particular, usando FRET fue posible estudiar la dinámica de la actina y miosina (proteínas que conforman a los músculos) [8]. Igualmente al mezclar cierta cantidad de pares donador-aceptor específicos con arreglos de nano-tubos de TiO_2 ha sido posible mejorar la recolección de fotones que provienen del sol y la generación de fotocorriente en dispositivos fotovoltaicos [9].

La razón de cambio de la probabilidad de encontrar al aceptor en estado excitado K_F , o simplemente rapidez de transferencia Förster, caracteriza al proceso de transferencia de energía Förster. Sin embargo, como se esquematiza en la Fig. 1.2, éste no es el único proceso por el cual el donador se puede desexcitar, sino este último también puede decaer de su estado excitado como si el aceptor estuviera ausente, liberando su energía al entorno que lo rodea; la probabilidad de encontrar al donador en estado excitado decae exponencialmente, siendo K_D el parámetro que caracteriza dicho proceso y que también denominaremos rapidez de decaimiento directo. Por lo tanto el donador tiene dos vías de decaimiento posibles. La probabilidad de que ocurra el proceso Förster está determinado por el parámetro de eficiencia η (más adelante veremos cómo se cuantifica este factor).

Las propiedades radiativas de las moléculas y átomos dependen del entorno donde se encuentren embebidas [10]. Esto también aplica al mecanismo Förster ya que éste es mediado por interacción electromagnética [11]. Ha sido exhaustivamente explorado cómo estas propiedades radiativas son modificadas por nano-estructuras metálicas [12]. Debido a las propiedades dieléctricas propias de estos nano-objetos metálicos, al ser iluminados se posibilita la excitación de resonancias plasmónicas,

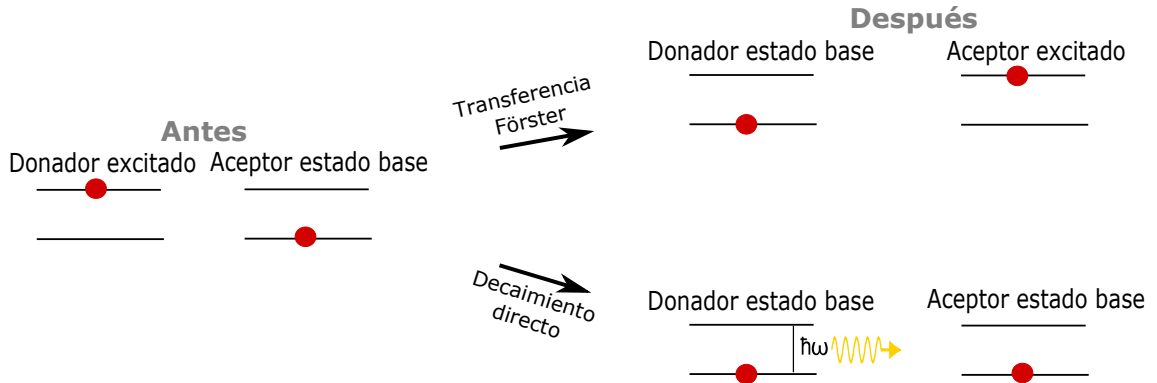


Figura 1.2: Las dos vías de desexcitación posibles del donador: Förster y decaimiento directo

las cuales son oscilaciones colectivas de electrones. Las frecuencias de estas resonancias dependen de la geometría y las propiedades dieléctricas del nano-objeto, y de las características dieléctricas del entorno que lo rodea. Como características peculiares, la excitación de tales resonancias permite confinar campos ópticos a una escala menor a longitud de onda (o equivalentemente a escala nanométrica) y generar campos esparcidos muy intensos [13, 14].

En [15] fue re-examinado en detalle la influencia en la transferencia de energía intermolecular Förster por la presencia de una nano-esfera metálica (allí está contenida una vasta lista de referencias relacionadas). Esta nano-esfera perturba a la rapidez de la transferencia de energía Förster cuando la distancia intermolecular es $\gtrsim 3$ nm (esta perturbación es más fuerte si las resonancias plasmónicas son excitadas) y la eficiencia Förster es deteriorada. Sin embargo, un dímero (un conjunto de dos partículas), en comparación con una nano-partícula aislada, tiene las siguientes ventajas: un campo de confinamiento más intenso y las frecuencias de las resonancias plasmónicas pueden ser sintonizadas al variar el tamaño y separación de las nano-partículas [16]. Estos hechos nos han incentivado a extender el análisis de la rapidez de la transferencia de energía Förster al caso cuando el par molecular se encuentra cercano a un dímero metálico. Por lo tanto la motivación de esta tesis es estudiar teóricamente hasta que grado la rapidez de la transferencia de energía intermolecular Förster y su eficiencia son influenciadas por un entorno conformado por dos nano-esferas metálicas (dímero). Particularmente, se simula la respuesta de dos pares donador-aceptor. Uno de ellos contiene frecuencias plasmónicas dentro

del traslape entre los espectros de emisión del donador y absorción del aceptor, mientras que el tralape espectral del otro excluye tales resonancias. Se analiza la dependendencia de la rapidez de la transferencia de energía Förster con la geometría del dímero (tamaño de las nano-esferas y la distancia de la separación entre esferas) y con las orientaciones dipolares de las moléculas. Además se analiza la eficiencia Förster. Como un comentario, se examina sistemáticamente la rapidez de la transferencia de energía Förster por la excitación de las resonancias plasmónicas.

A continuación se abordan trabajos experimentales previos que tratan sobre la influencia de dímeros en FRET. En [17], las mediciones de ensamble dan como resultado una eficiencia de FRET de 0.8 con la presencia del dímero (0.87 sin dímero) y un aumento de la rapidez del decaimiento directo del donador de alrededor de 5.8; la configuración experimental tenía dos nano-esferas de oro del mismo tamaño (diámetro de 40 nm) y una separación entre esferas de 4 nm. Experimentos a nivel de una molécula fueron llevados a cabo con un dímero compuesto de nano-prismas de aluminio (cada uno de ellos con tamaño de $77 \text{ nm} \times 52 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$) y separados 20 nm; el dímero estaba dentro de una cavidad [18]. En este entorno, relativo al caso sin dímero, fue observado: un aumento de cinco veces de la rapidez de FRET para una separación intermolecular $R = 10 \text{ nm}$ (el donador-aceptor se localizaba en el espacio que separa a las esferas), un incremento de alrededor de diez veces de la rapidez del decaimiento directo del donador y una reducción de la eficiencia de FRET. En el trabajo experimental [19] fue estudiada la influencia de un dímero constituido de nano-esferas de oro (dos tipos de dímeros: uno con nano-partículas de 40 nm de diámetro (configuración C1) y el otro con 60 nm de diámetro (configuración C2); ambos con un espacio de separación entre las esferas de 14 nm). Con respecto al caso sin dímero, la rapidez de FRET creció alrededor de cinco veces para la configuración 1 ($\sim 13\%$ menos que la configuración C2). Mientras que la rapidez de decaimiento directo del donador aumentó dos órdenes de magnitud (más grande para C2 que para C1), resultando en una reducción de la eficiencia FRET (más pequeña para C1 que para C2). En otro artículo experimental [20], las moléculas pudieron inmovilizarse, por lo tanto los efectos en la rapidez de FRET debido a la orientación molecular fueron observados en la presencia de un dímero constituido por nano-partículas

de aluminio (tamaño de 80 nm y un espacio de separación entre las esferas de 20 nm). Particularmente, la eficiencia FRET fue incrementada desde $\sim 33\%$ (sin dímero) hasta $\sim 50\%$ (con dímero) y la rapidez del decaimiento directo del donador aumentó en un factor de 3.6.

Por último se menciona que en un reciente estudio teórico de FRET en un ambiente de tres nano-esferas que no se traslapan con radios colineales (el diámetro de las partículas está entre un rango de 10 y 30 nm); el donador y aceptor estaban localizados en cada uno de los espacios que separan a la tercia de esferas [21]. Los autores reportaron un incremento de la rapidez de FRET (eficiencia) de alrededor de 9 (3) órdenes de magnitud con respecto al caso en ausencia de nano-partículas.

Esta tesis está organizada como sigue. En el capítulo 2 se establecen las expresiones generales que permiten calcular: la rapidez de transferencia de energía Förster, la rapidez del decaimiento directo del donador (ambas en el límite cuasi-estático) y la eficiencia de este proceso. En el siguiente capítulo se definen la geometría del entorno compuesto por el dímero y el par molecular y se presentan las propiedades dieléctricas del dímero y del medio donde éste está rodeado, así como los espectros de los pares moleculares empleados en la simulación del proceso Förster. También en este capítulo se describe la metodología para obtener el campo eléctrico que genera un dipolo en la cercanía de un dímero y las resonancias plasmónicas de dicha nano-estructura. Después, en el capítulo 4, se presentan los resultados de la rapidez de la transferencia de energía Förster y su eficiencia, incluyendo el análisis y discusión de estos resultados. Finalmente, el último capítulo está dedicado a las conclusiones. Además esta tesis está acompañada de dos apéndices: en uno se muestra el procedimiento y los parámetros particulares de ajuste multi-gaussiano de los espectros de los fluoroforos proporcionados por los fabricantes y en el otro se presentan resultados adicionales que complementan al capítulo 4.

Capítulo 2

Teoría de la transferencia de energía de resonancia Förster en el límite cuasi-estático

El proceso de transferencia de energía de resonancia Förster y el decaimiento directo del donador son fenómenos cuánticos, por lo tanto el marco teórico para su descripción es la electrodinámica cuántica [11]. Resulta que K_F y K_D están estrechamente vinculados con el campo eléctrico que genera un dipolo clásico. En particular, K_F está relacionado con la intensidad del campo eléctrico (generado por un dipolo en la posición del donador) en la posición del aceptor, mientras que K_D está conectada con la potencia que libera un dipolo en la posición del donador. Si se considera que tanto las moléculas como los nano-objetos están contenidos dentro de un volumen mucho más pequeño que $\bar{\lambda}^3$ ($\bar{\lambda}$ es la longitud de onda para la cual el traslape de los espectros de emisión del donador y absorción del aceptor es máximo), entonces podemos aplicar la aproximación cuasi-estática para obtener el campo eléctrico que genera un dipolo.

2.1. Rapidez de la transferencia de energía Förster

En el límite cuasi-estático K_F está dada por [15]

$$K_F = \frac{2|\mathbf{p}_D|^2}{\hbar} \int_0^\infty f_D(\omega) \text{Im}[\alpha_A(\omega)] \left| \mathbf{n}_A \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_D; \omega) \cdot \mathbf{n}_D \right|^2 d\omega, \quad (2.1.1)$$

donde \mathbf{p}_D es el dipolo del donador correspondiente a su transición electrónica, $\mathbf{r}_{D(A)}$ es la posición del dipolo donador (aceptor), \mathbf{n}_D es un vector unitario que indica la dirección de polarización del dipolo donador, \hbar es la constante de Planck reducida, ω es la frecuencia angular, $f_D(\omega)$ es el espectro de emisión del donador normalizado a un área unitaria, \mathbf{n}_A es un vector unitario que indica la dirección de polarización del aceptor cuya polarizabilidad $\overleftrightarrow{\alpha}_A$ es $\alpha_A(\omega)\mathbf{n}_A\mathbf{n}_A$ y $\overleftrightarrow{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_D; \omega)$ es el tensor de Green cuasi-estático. Además $\text{Im}[\alpha_A(\omega)]$ ($\text{Im}[\dots]$ denota la parte imaginaria) está relacionada con el espectro de absorción del aceptor $f_A(\omega)$ [normalizado a un área unitaria] y el campo eléctrico cuasi-estático creado por un dipolo está dado por

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \overleftrightarrow{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{p}, \quad (2.1.2)$$

donde \mathbf{p} es el momento dipolar de un dipolo puntual localizado en \mathbf{r}_0 . De hecho, $\overleftrightarrow{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ puede ser descompuesto como la adición de los términos $\overleftrightarrow{\mathbf{Q}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ y $\overleftrightarrow{\mathbf{Q}}_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$, donde el primer término determina el campo eléctrico generado por el dipolo en ausencia de los nano-objetos (interacción directa) y el segundo término da el campo de esparcimiento debido a la presencia de dichos objetos.

2.2. Rapidez del decaimiento directo del donador

La rapidez de decaimiento directo está vinculada con la potencia liberada por el donador y ésta a su vez es proporcional a la parte imaginaria del tensor de Green entonces de allí que K_D venga dada por [15]

$$K_D = \frac{2|\mathbf{p}_D|^2}{\hbar} \int_0^\infty f_D(\omega) \left\{ (\omega^3 \sqrt{\epsilon_0}) / (6\pi \epsilon_0 c^3) + \text{Im} \left[\mathbf{n}_D \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{Q}}_s(\mathbf{r}_D, \mathbf{r}_D) \cdot \mathbf{n}_D \right] \right\} d\omega, \quad (2.2.1)$$

donde el término $(\omega^3 \sqrt{\epsilon_0}) / (6\pi \epsilon_0 c^3)$ es la contribución debida a la interacción directa del dipolo donador, ϵ_0 es la constante dieléctrica del medio que rodea a los nano-objetos, ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío y c es la velocidad de la luz en el vacío.

2.3. Eficiencia de la transferencia de energía Förster

Como hemos mencionado anteriormente, hay dos procesos compitiendo por los cuales la energía del donador se puede liberar (Förster y decaimiento directo). La probabilidad de ocurrencia del proceso Förster se puede cuantificar a partir de [15]

$$\eta = K_F / (K_F + K_D), \quad (2.3.1)$$

donde η ($0 < \eta < 1$) es denominada como la eficiencia de Förster; si $\eta \rightarrow 1$ es más probable que Förster suceda, caso contrario si $\eta \rightarrow 0$ es muy probable que el donador decaiga libremente.

Transferencia de energía Förster en la cercanía de un dímero metálico

En el capítulo anterior se presentaron las expresiones que permiten calcular K_F y K_D de manera general en el límite cuasi-estático. Ahora aplicaremos la teoría para el caso particular en el cual las moléculas se encuentran en la cercanía de dos nano-esferas de plata (dímero). A continuación se muestra la configuración del sistema en el cual el par molecular se encuentra inmerso. Seguido de la metodología empleada para obtener el campo eléctrico cuasi-estático requerido para poder calcular K_F y K_D bajo estas nuevas condiciones. Asimismo se presentan las propiedades dieléctricas del dímero y su entorno, las características de las resonancias plasmónicas del dímero y finalmente las propiedades espectrales de los pares moleculares empleados en este estudio.

3.1. Configuración del sistema dímero-moléculas

Consideramos que la geometría del sistema está compuesta por dos esferas S_1 y S_2 . S_1 (S_2) tiene un radio a_1 (a_2) y constante dieléctrica ϵ_1 (ϵ_2). S_2 está centrada en el origen, mientras que el centro de S_1 está sobre el eje z en la coordenada $z = d$ restringido a un valor $d > 0$ (d es la separación entre los centros de las esferas). Además suponemos que $d > a_1 + a_2$, lo cual implica que las esferas no se traslapan. S_1 y S_2 están embebidas en un medio con constante dieléctrica ϵ_0 . Asimismo con-

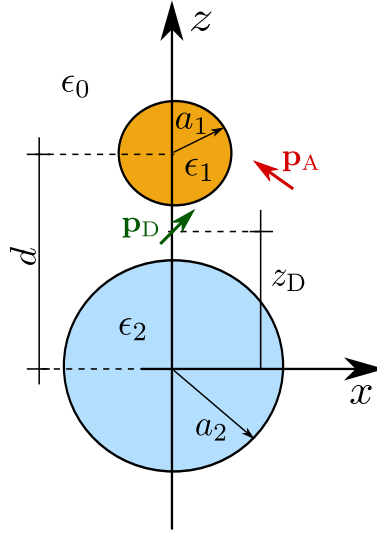


Figura 3.1: Configuración geométrica del sistema

sideramos la presencia de un par molecular donador-aceptor, en donde el donador se encuentra localizado en $\mathbf{r}_D = z_D \mathbf{n}_z$ (\mathbf{n}_z siendo el vector unitario Cartesiano a lo largo de la dirección z). De la misma manera hemos establecido que dicho par molecular se encuentra fuera de las esferas. En la Fig 3.1 se ilustra dicho sistema.

3.2. Campo eléctrico cuasi-estático creado por un dipolo

De acuerdo a las Ecs. (2.1.1) y (2.2.1), el principal elemento para encontrar K_F , K_D y subsecuentemente η es el campo eléctrico cuasi-estático producido por un dipolo en la presencia del dímero. Para encontrar dicho campo se empleó un método basado en la transformación de inversión [22]. A continuación se describe a grandes rasgos esta metodología.

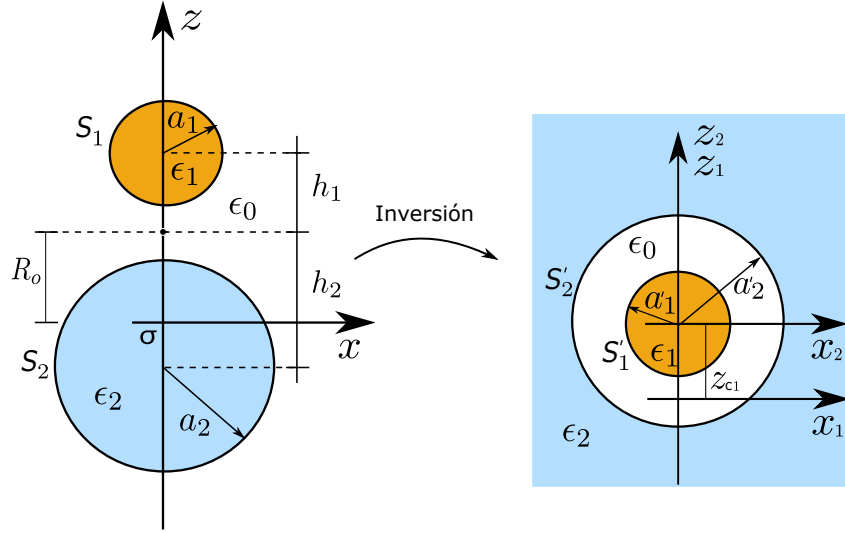


Figura 3.2: Geometrías del dímero antes y después de la transformación de inversión: en la izquierda el dímero en el espacio original y a la derecha el dímero en el espacio de inversión. En la figura de la izquierda se aprecia que el centro de inversión σ no coincide con el centro de la esfera inferior. Los factores geométricos de la figura están dados por: $h_j = [d^2 + (-1)^{j-1}(a_1^2 - a_2^2)](2d)^{-1}$, $R_0^2 = h_j^2 - a_j^2$, $z_{c1} = R^2/(2R_0)$ y $a'_j = [R^2/(2R_0)][(h_j + a_j - R_0)/(h_j + a_j + R_0)]^{3-2j}$, ($j = 1, 2$).

3.2.1. Transformación de la geometría del dímero

La transformación de inversión es un mapeo espacial una región del espacio a otra región a través de la regla de mapeo:

$$r_1 = R/r, \quad \theta_1 = \theta, \quad \phi_1 = \phi, \quad (3.2.1)$$

donde R es una constante positiva arbitraria, (r, θ, ϕ) y (r_1, θ_1, ϕ_1) son las coordenadas esféricas en el espacio original y de inversión, respectivamente.

En la Fig. 3.2 se muestra la transformación de inversión cuando se le aplica a la geometría del dímero. Nótese que la geometría de dos esferas que no se traslapan se ha convertido a una geometría conformada por dos esferas concéntricas, siendo esta última, en principio, una geometría más simple para resolver el problema eléctrico. En detalle, el interior de S_1 (S_2) ha sido mapeado en el interior (exterior) de la esfera S'_1 (S'_2) y la región que rodea al dímero se transformó en el espacio que existe entre las esferas S'_1 y S'_2 .

3.2.2. Ecuación de Poisson en el espacio de inversión

En el espacio original, para encontrar el campo eléctrico cuasi-estático, se tendría que encontrar el potencial eléctrico $\Phi(\mathbf{r})$, resolviendo primero la ecuación de Poisson

$$\nabla^2\Phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_0}\rho_D(\mathbf{r}), \quad (3.2.2)$$

donde $\rho_D(\mathbf{r}) = -\mathbf{p} \cdot \nabla\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ es la densidad de carga del dipolo puntual, $\delta(\dots)$ denota la función delta de Dirac, \mathbf{p} es el momento dipolar (como se verá más adelante, es conveniente expresarlo en coordenadas esféricas: $\mathbf{p} = -p_r\mathbf{n}_r + p_\theta\mathbf{n}_\theta + p_\phi\mathbf{n}_\phi$, siendo \mathbf{n}_r , \mathbf{n}_θ y \mathbf{n}_ϕ los vectores unitarios esféricos; nótese la convención del signo menos de la componente radial) y \mathbf{r}_0 es la posición del dipolo. Una vez encontrado $\Phi(\mathbf{r})$, el campo eléctrico se obtendría de

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\Phi(\mathbf{r}). \quad (3.2.3)$$

Resulta que en el espacio de inversión, se tendría que resolver otra ecuación de Poisson dada por

$$\nabla^2\Psi(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_0}\tilde{\rho}_D(\mathbf{r}_1), \quad (3.2.4)$$

donde $\tilde{\rho}_D(\mathbf{r}_1)$ puede ser interpretada como una densidad de carga efectiva dada por

$$\tilde{\rho}_D(\mathbf{r}_1) = \tilde{q}\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{01}) - \tilde{\mathbf{p}} \cdot \nabla\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{01}), \quad (3.2.5)$$

misma que está compuesta por la densidad debida a una carga puntual efectiva y otra correspondiente a un dipolo puntual efectivo, donde ambos se encuentran ubicados en la posición \mathbf{r}_{01} (este punto corresponde al mapeo del punto de ubicación del dipolo puntual en el espacio original). De hecho,

$$\tilde{q} = \frac{r_{01}^2}{R^2}p_r, \quad (3.2.6)$$

$$\tilde{\mathbf{p}} = \frac{r_{01}^3}{R^2}(p_r\mathbf{n}_{r1} + p_\theta\mathbf{n}_{\theta1} + p_\phi\mathbf{n}_{\phi1}), \quad (3.2.7)$$

donde $r_{01} = |\mathbf{r}_{01}|$ y \mathbf{n}_{r_1} , \mathbf{n}_{θ_1} y \mathbf{n}_{ϕ_1} son los vectores unitarios del sistema esférico en el espacio de inversión. Nótese que la carga efectiva es únicamente proporcional a la componente radial de \mathbf{p} y la componente radial del dipolo en el espacio de inversión a cambiado de signo con respecto al dipolo en el espacio original.

Es importante mencionar que el potencial $\Psi(\mathbf{r}_1)$ está relacionado con el potencial eléctrico $\Phi(\mathbf{r})$ del espacio original a través de

$$\Phi(r, \theta, \phi) \equiv \frac{1}{r} \Psi[r_1(r), \theta_1(\theta), \phi_1(\phi)]. \quad (3.2.8)$$

Las condiciones de frontera que debe de cumplir el potencial $\Psi(\mathbf{r}_1)$ son establecidas a continuación. Considérese que existe una frontera que separa dos medios con constante dieléctrica ϵ_a y ϵ_b . Los potenciales dentro de estos medios son $\Psi_a(\mathbf{r}_1)$ y $\Psi_b(\mathbf{r}_1)$, respectivamente. Sea \mathcal{L} el conjunto de puntos frontera entre ambos medios, entonces el potencial Ψ en el espacio de inversión debe de satisfacer las siguientes condiciones de frontera:

$$\Psi_a(\mathbf{r}_1) = \Psi_b(\mathbf{r}_1), \quad (3.2.9)$$

$$\epsilon_a \left[\left(\nabla_1 + \frac{\mathbf{r}_1}{|\mathbf{r}_1|^2} \right) \Psi_a(\mathbf{r}_1) \right] \cdot \mathbf{n}_{s1}(\mathbf{r}_1) = \epsilon_b \left[\left(\nabla_1 + \frac{\mathbf{r}_1}{|\mathbf{r}_1|^2} \right) \Psi_b(\mathbf{r}_1) \right] \cdot \mathbf{n}_{s1}(\mathbf{r}_1), \quad (3.2.10)$$

donde $\mathbf{r}_1 \in \mathcal{L}$ y \mathbf{n}_{s1} es un vector unitario normal a la superficie \mathcal{L} . Obviamente si Ψ satisface las Ecs. (3.2.9) y (3.2.10), las condiciones de frontera para el potencial Φ en el espacio original se cumplen (Φ y las componentes normales del vector desplazamiento \mathbf{D} son continuas).

Para el caso del sistema de esferas concéntricas de la Fig. 3.2 se propone como solución en cada una de las regiones [$\alpha = 1$ ($r_2 < a'_1$), 2 ($a'_1 < r_2 < a'_2$) y 3 ($r_2 > a'_2$)] una expansión multipolar respecto al centro de las esferas de la forma

$$\Psi_\alpha(r_2, \theta_2, \phi_2) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \left[\left(a_{nm}^{(\alpha)} r_2^n + \frac{b_{nm}^{(\alpha)}}{r_2^{n+1}} \right) P_n^m(\cos \theta_2) \cos(m\phi_2) + \left(c_{nm}^{(\alpha)} r_2^n + \frac{d_{nm}^{(\alpha)}}{r_2^{n+1}} \right) P_n^m(\cos \theta_2) \sin(m\phi_2) \right], \quad (3.2.11)$$

donde $a_{nm}^{(\alpha)}$, $b_{nm}^{(\alpha)}$, $c_{nm}^{(\alpha)}$, $d_{nm}^{(\alpha)}$ son coeficientes constantes, $P_n^m(\dots)$ son los polinomios asociados de Legendre de grado n y orden m y (r_2, θ_2, ϕ_2) son las coordenadas esféricas referenciadas al sistema cartesiano (x_2, y_2, z_2) que se muestra en la Fig. 3.2. Nótese que el origen en el espacio de inversión no coincide con el centro de las esferas sino que este último está desplazado una distancia z_{c1} sobre el eje z_1 . Por consiguiente, \mathbf{r}_2 y \mathbf{r}_1 están relacionados mediante una simple traslación de z_{c1} en la dirección del eje z_1 .

Los coeficientes son encontrados al resolver un sistema de ecuaciones lineales que provienen de aplicar las condiciones de frontera [Ecs. (3.2.9) y (3.2.10)]. Luego se encuentra $\Phi(\mathbf{r})$ mediante la Ec. (3.2.8) y posteriormente se calcula el campo eléctrico a través de la Ec. (3.2.3).

3.3. Propiedades dieléctricas del dímero y su entorno

Los fluoroforos son frecuentemente preparados en agua o en una solución tampón, por lo tanto un medio acuoso con constante dieléctrica $\epsilon_0 = 1.77$ es asumido.

La constante dieléctrica de la plata depende de su tamaño: $\epsilon_{Ag}(\omega, a)$ [a es el radio de la nano-partícula]. Esto es debido al confinamiento de los electrones libres en una distancia menor que la del camino libre de ellos en el medio ilimitado y a la interacción interfacial de los electrones con los átomos del medio que rodean a la nano-partícula. La respuesta de los electrones libres para una esfera está descrita por el modelo de Drude con una rapidez de colisión dependiente del tamaño $\gamma(a)$ [23], esto es,

$$\chi_D(\omega, \gamma(a)) = -\omega_p^2 / [\omega^2 + i\gamma(a)\omega], \quad (3.3.1)$$

donde ω_p es la frecuencia de plasma y $\gamma(a) = \gamma_0 + Av_F/a$ (γ_0 es la rapidez de colisión en el medio ilimitado, v_F es la velocidad de Fermi de los electrones y A es un factor adimensional que depende del medio en el cual la nano-partícula está embebida). Para la plata, $\omega_p = 1.38 \times 10^{16}$ rad/s, $\gamma_0 = 2.7 \times 10^{13}$ rad/s, $v_F = 1.4 \times 10^{14}$ nm/s y $A = 0.9$ el cual es un valor intermedio con respecto a los reportados en [23].

Entonces, la constante dieléctrica puede ser expresada como

$$\epsilon_{\text{Ag}}(\omega, a) = 1 + \chi_i(\omega) + \chi_D(\omega, \gamma(a)), \quad (3.3.2)$$

donde $\chi_i(\omega)$ es la susceptibilidad que proviene de las transiciones interbanda (si la nano-partícula contiene más de aproximadamente 200 átomos, entonces la susceptibilidad interbanda es independiente del tamaño, esto aplica a nuestros casos [23]). Consecuentemente, la susceptibilidad interbanda puede ser obtenida a partir de la constante dieléctrica del medio ilimitado $\epsilon_{\text{Ag}}(\omega)$, es decir, $\chi_i(\omega) = \epsilon_{\text{Ag}}(\omega) - 1 - \chi_D(\omega, \gamma_0)$. Los datos experimentales de $\epsilon_{\text{Ag}}(\omega)$ para la plata son encontrados en [24].

En la Fig. 3.3 se muestran las gráficas de la función dieléctrica de una nano-esfera de plata para diferentes radios de la partícula, así como la función dieléctrica del medio ilimitado. En la Fig. 3.3(a) se observa que no hay cambios notables en las curvas correspondientes a $\text{Re}[\epsilon_{\text{Ag}}(\omega)]$ respecto a los valores del medio ilimitado. Sin embargo, en las curvas de la Fig. 3.3(b), se aprecia un cambio en los valores de $\text{Im}[\epsilon_{\text{Ag}}(\omega)]$ a partir de $\lambda = 320$ nm para las curvas correspondientes a las esferas de radio $a = 15$ nm y $a = 5$ nm, siendo más notable la desviación respecto al medio ilimitado para el caso de la partícula más pequeña.

3.4. Resonancias plasmónicas del dímero

Para un dímero compuesto de partículas esféricas con el mismo tamaño y mismo material, las resonancias plasmónicas pueden ser categorizadas dentro de tres tipos: A_{ms} , S_{ms} y C_{ms} [25]; los modos para cada tipo están caracterizados por el número azimutal $m = 0, 1, 2, 3, \dots$ y un índice adicional $s = 1, 2, \dots$ el cual denota el orden del modo. El potencial eléctrico correspondiente al modo A_{ms} es anti-simétrico con respecto al plano perpendicular al eje z en el punto medio axial del espacio que separa a las esferas, mientras que los potenciales asociados a los modos S_{ms} y C_{ms} son simétricos. La diferencia entre estos modos simétricos es que el campo eléctrico de un modo C_{ms} está mucho más confinado en el espacio que separa a las esferas que el del modo S_{ms} . Para un dipolo que está en el eje z , el modo A_{01} (el más bajo

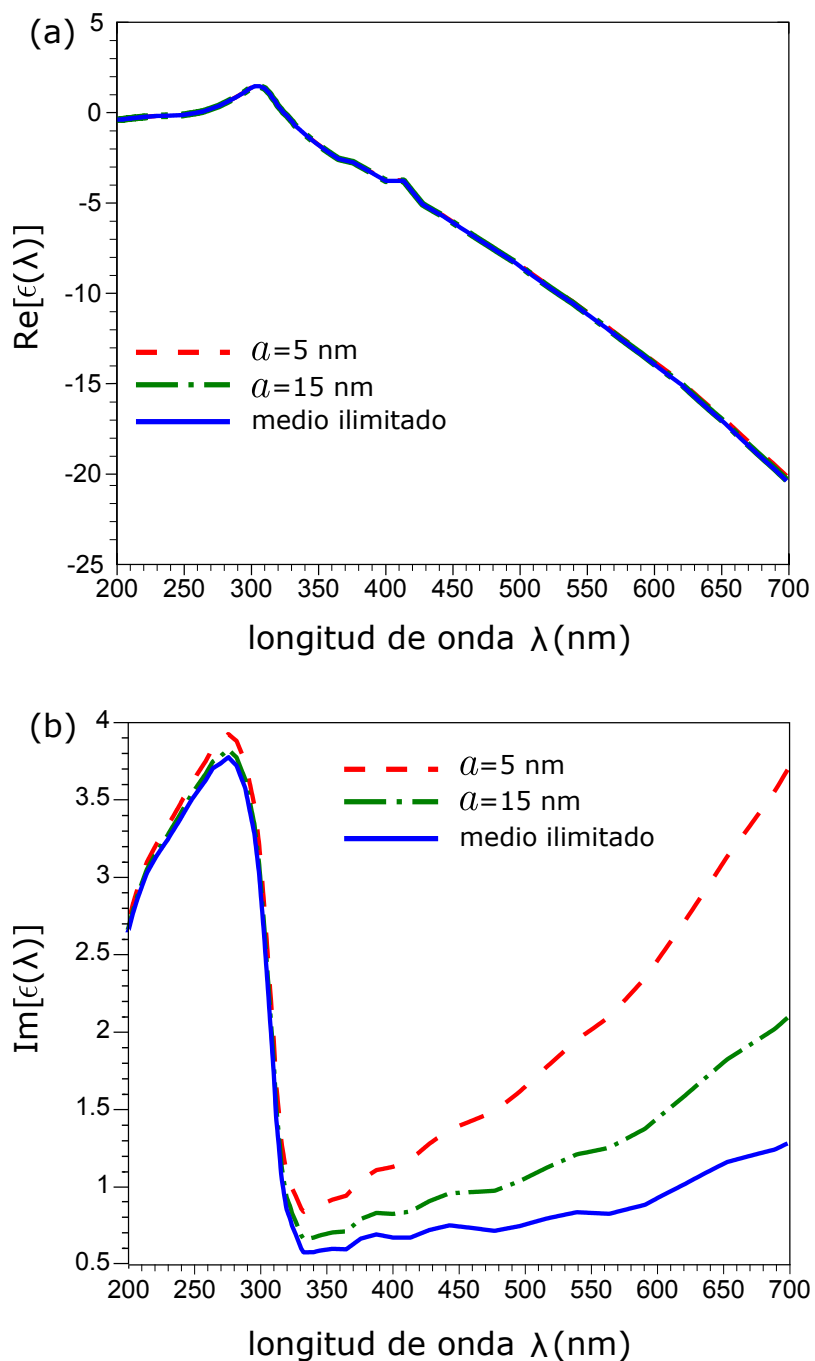


Figura 3.3: Función dieléctrica de una nano-esfera de plata en función de la longitud de onda y radios $a = 5$ nm y $a = 15$ nm. (a) Parte real de $\epsilon_{\text{Ag}}(\omega, a)$ y (b) Parte imaginaria de $\epsilon_{\text{Ag}}(\omega, a)$.

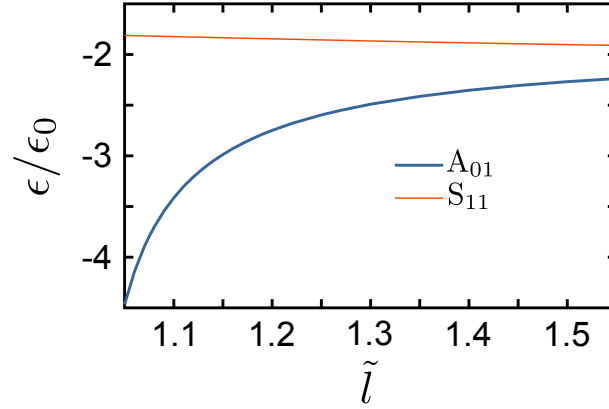


Figura 3.4: Eigenvalores ϵ/ϵ_0 vs. \tilde{l} para las resonancias plasmónicas del modo A_{01} y del modo S_{11} .

de la familia $m = 0$) puede ser excitado cuando el dipolo está polarizado a lo largo del eje z , mientras que un dipolo orientado perpendicularmente al eje z excita al modo S_{11} (el más bajo de la familia $m = 1$). En la Fig. 3.4 se muestran las curvas de los eigen-valores que permiten la excitación de las resonancias plasmónicas para dichas orientaciones dipolares en función del factor de separación normalizado

$$\tilde{l} \equiv d/(2a). \quad (3.4.1)$$

En la Fig. 3.4 se observa que el eigenvalor ϵ/ϵ_0 del modo S_{11} exhibe una débil dependencia del factor \tilde{l} , mientras que el modo A_{01} varía fuertemente conforme \tilde{l} se acerca a 1. También se puede observar que, en el límite $\tilde{l} \rightarrow \infty$, ϵ/ϵ_0 para ambas curvas tiende a -2 , es decir, el eigenvalor más bajo correspondiente a la de una esfera.

La Fig. 3.5 muestra la distribución de la intensidad del campo eléctrico de los modos S_{11} y A_{01} para los valores de $\tilde{l} = 1.2$ y $\tilde{l} = 1.4$. Ahí se observa que la mayor intensidad del campo eléctrico que corresponde al modo A_{01} ocurre en la región que separa a las esferas, mientras que la distribución de la intensidad del modo S_{11} es máxima en la parte de arriba y abajo de las esferas superior e inferior, respectivamente.

Se debe mencionar que las gráficas de la Fig. 3.5 fueron obtenidas aplicando la

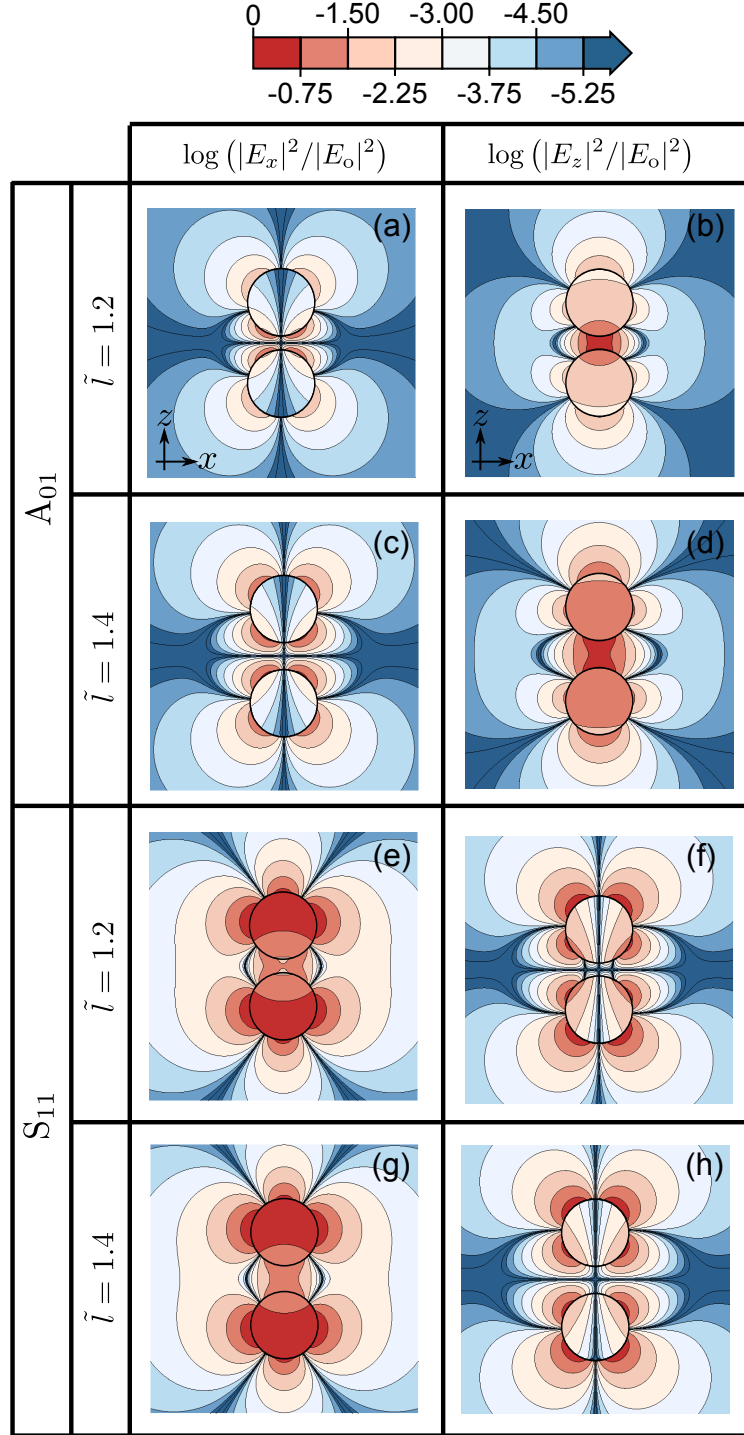


Figura 3.5: Distribución modal de la intensidad de las componentes del campo eléctrico $E_x(\mathbf{r})$ y $E_z(\mathbf{r})$ ($\mathbf{r} \in$ plano xz). Para el modo A₀₁: (a) $\tilde{l} = 1.2$ y $|E_x(\mathbf{r})|^2/|E_0|^2$; (b) $\tilde{l} = 1.2$ y $|E_z(\mathbf{r})|^2/|E_0|^2$; (c) $\tilde{l} = 1.4$ y $|E_x(\mathbf{r})|^2/|E_0|^2$; (d) $\tilde{l} = 1.4$ y $|E_z(\mathbf{r})|^2/|E_0|^2$. Para el modo S₁₁: (e) $\tilde{l} = 1.2$ y $|E_x(\mathbf{r})|^2/|E_0|^2$; (f) $\tilde{l} = 1.2$ y $|E_z(\mathbf{r})|^2/|E_0|^2$; (g) $\tilde{l} = 1.4$ y $|E_x(\mathbf{r})|^2/|E_0|^2$; (h) $\tilde{l} = 1.4$ y $|E_z(\mathbf{r})|^2/|E_0|^2$. La constante de normalización $|E_0|^2$ para cada modo es igual al máximo valor de $|E_x|^2 + |E_z|^2$.

antes mencionada metodología basada en la transformación de inversión donde el problema de eigenvalores que proviene de la eliminación de los términos fuentes de excitación fue resuelto.

3.5. Propiedades espectrales de los pares moleculares

Los fluoroforos son moléculas que emiten luz y se excitan con luz, los cuales son comúnmente empleados en los experimentos que involucran al proceso Förster. Consideramos dos pares moleculares específicos: el primer par es el POPOP (donador) y el F2N12S (aceptor), mientras que el segundo par está conformado por el Alexa-Fluor 647 (donador) y Alexa-Fluor 680 (aceptor). El traslape de los espectros de emisión y absorción del primer par contiene frecuencias de resonancia plasmónicas del dímero, mientras que el traslape espectral del segundo par excluye dichas resonancias. Es por ello que de ahora en adelante al caso del primer par se le nombrará “*en resonancia*” y al caso del segundo par “*fuera de resonancia*”. La figura 3.6 muestra el espectro de emisión del donador $f_D(\omega)$ y la parte imaginaria de la polarizabilidad del aceptor $\text{Im}[\alpha_A(\omega)]$ de los mencionados fluoroforos. Estos espectros fueron obtenidos al realizar el ajuste de los datos provistos por las compañías que sintetizan este tipo de moléculas (véase apéndice A). Se menciona que $\text{Im}[\alpha_A(\omega)] = \pi |\mathbf{p}_A|^2 f_A(\omega) / \hbar$ donde $|\mathbf{p}_A|$ es la magnitud de la transición dipolar del aceptor [15]. Para fines ilustrativos, se considera que $|\mathbf{p}_A| = 1.6 \times 10^{-29}$ Cm (carga del electrón separada 1 \AA) para el aceptor F2N12S, mientras que el aceptor Alexa-Fluor 680 tiene $|\mathbf{p}_A| = 0.315 \times 1.6 \times 10^{-29}$ Cm. Más tarde se explicará la razón por la cual la fuerza dipolar $|\mathbf{p}_A|$ del fluoroforo Alexa-Fluor 680 es un factor 0.315 más pequeño que el del fluoroforo F2N12S.

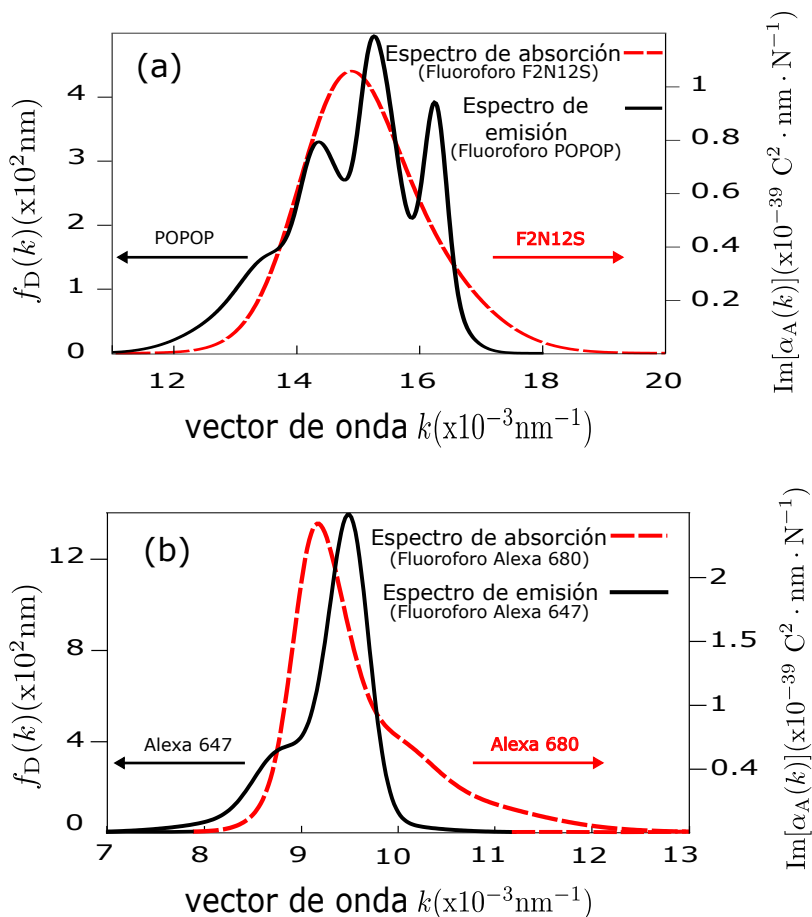


Figura 3.6: Espectros de emisión del donador $f_D(k)$ y absorción del aceptor $f_A(k)$ (normalizado a área unitaria). (a) En resonancia: POPOP (donador) y F2N12S (aceptor). (b) Fuera de resonancia: Alexa-Fluor 647 (donador) y Alexa-Fluor 680 (aceptor). Los datos de los espectros fueron obtenidos a partir de [26] con la excepción de POPOP [27]

Resultados y discusión

Como se observó en el capítulo 2, tanto la rapidez de la transferencia Förster K_F como la rapidez del decaimiento directo K_D dependen de la orientación de las moléculas donadora y aceptora así como del medio que rodea a dichas moléculas. Aquí se estudia como K_F , K_D y η son afectadas por la presencia de un dímero de plata, sus resonancias plásmonicas y las orientaciones dipolares moleculares.

4.1. Rapidez de transferencia de energía Förster

Se estudian dímeros que tienen esferas del mismo tamaño ($a = a_1 = a_2$) y material ($\epsilon = \epsilon_1 = \epsilon_2$). En particular, dímeros de tamaño $a = 5$ nm y 15 nm con separaciones normalizadas $\tilde{l} = 1.2$ y 1.4. Para $a = 5$ nm ($a = 15$ nm), $\tilde{l} = 1.2$ y 1.4 producen espacios de separación entre las esferas de $\Delta = 2$ nm ($\Delta = 6$ nm) y $\Delta = 4$ nm ($\Delta = 12$ nm), respectivamente; $\Delta \equiv d - 2a$. Además, el donador está localizado en el eje axial a la mitad de dicho espacio de separación entre las esferas, esto es, $z_D = d/2$. Bajo estas condiciones se analiza la rapidez de transferencia de energía Förster en función de la posición del aceptor (restringida al plano xz), es decir,

$$\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A) \equiv \frac{K_F(\mathbf{r}_A)}{K_{D0}}. \quad (4.1.1)$$

Aquí, la constante de normalización K_{D0} es la rapidez de decaimiento directo del donador cuando el dímero está ausente. Dicho término es obtenido al omitir el factor de esparcimiento en la Ec. (2.2.1).

Para fines comparativos, se considera que ambos pares de fluoroforos (POPOP-

F2N12S y Alexa-Fluor-647-Alexa-Fluor-680) tienen la misma distribución $\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)$ en *ausencia* del dímero. Esto es logrado al suponer los valores particulares de $|\mathbf{p}_A|$ que fueron establecidos en la sección previa.

4.1.1. Dipolos del donador y aceptor polarizados a lo largo de la dirección z

Con la finalidad de poder comparar los resultados se muestra $\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)$ en la parte superior de la Fig. 4.1 sin la presencia del dímero. Para el dímero con pequeñas partículas y pequeña separación entre esferas, la comparación de las Figs. 4.1(c) y (a) muestra que, cuando las resonancias son excitadas, $\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)$ es influenciada fuertemente por la presencia del dímero. Si el aceptor está cerca del donador, la interacción directa donador-aceptor domina. Consecuentemente, las curvas de contorno $\log \tilde{K}_F = 2$ y 3 sufren un pequeño pero notable elongación lateral, comparado con el caso en el cual el dímero está ausente. Sin embargo, las curvas de contorno con valores pequeños de $\log \tilde{K}_F$ son alargadas considerablemente. Por ejemplo, la extensión longitudinal de los lóbulos de $\log \tilde{K}_F = 1$ ($\log \tilde{K}_F = 0$) es de alrededor de 26.7 nm (34.4 nm) el cual es un factor de 3.6 (3.2) más grande que el caso sin dímero. ¡Cuando el aceptor es colocado en los puntos de la parte superior o inferior de esas curvas de contorno, el aumento de K_F/K_{F0} (K_{F0} siendo la rapidez de la transferencia de energía Förster sin dímero) es alrededor de 10^3 ! Para los casos fuera de resonancia, las curvas de nivel de $\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)$ exhiben un menor grado de perturbación con respecto al caso en resonancia [véase la Figs. 4.1(a) y (e)]; la extensión longitudinal de la curva de contorno $\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A) = 0$ excede apenas la distancia polo a polo ($d + 2a$) del dímero. Incluso, relativo al caso sin dímero, la extensión de las curvas de nivel $\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A) = 1, 2$ y 3 es reducido.

Ahora se considera al dímero con grandes partículas pero aún con el valor $\tilde{l} = 1.2$ ($\Delta = 6$ nm). Como se ve en la Fig. 3.5, idealmente, si \tilde{l} se mantiene constante para cualquier conjunto de valores de d y a , la distribución de campo de los modos plasmónicos se escalan de manera proporcional. Sin embargo, este no es el caso de las Figs. 4.1(c) y (d) donde ambas configuraciones tienen el mismo valor de \tilde{l} . Se le atribuye este efecto al desfaseamiento del movimiento de

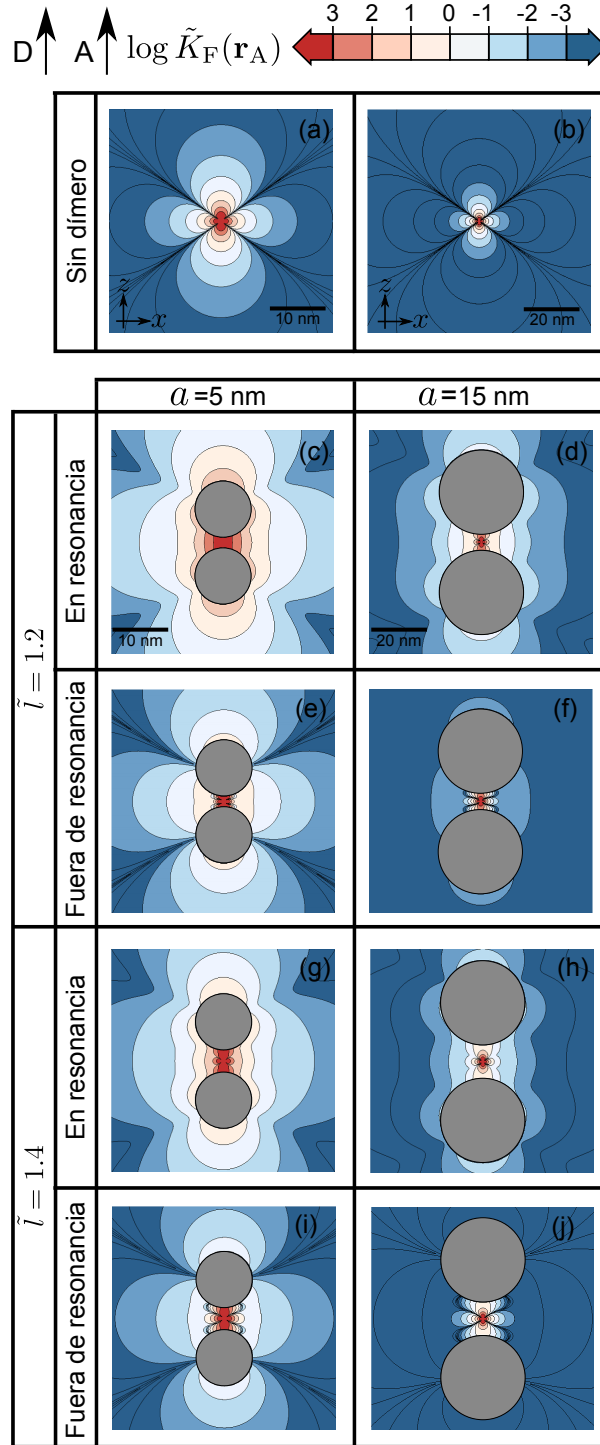


Figura 4.1: Gráficas de contorno de $\log[\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)]$ donde \mathbf{r}_A pertenece al plano xz . Los dipolos donador y aceptor están polarizados a lo largo de la dirección z . Sin dímero: (a) y (b); son las mismas pero con diferente escala y el donador está localizado en el centro de estas gráficas. Para $\tilde{l} = 1.2$: (c) en resonancia y $a = 5$ nm; (d) en resonancia y $a = 15$ nm; (e) fuera de resonancia y $a = 5$ nm; (f) fuera de resonancia y $a = 15$ nm. Para $\tilde{l} = 1.4$: (g) en resonancia y $a = 5$ nm; (h) en resonancia y $a = 15$ nm; (i) fuera de resonancia y $a = 5$ nm; (j) fuera de resonancia y $a = 15$ nm

los electrones que provienen de las pérdidas del metal, el cual empeora conforme el tamaño de las partículas aumenta. En lo que concierne particularmente al caso en resonancia de la Fig. 4.1(d), el patrón de la curva de contorno de $\log \tilde{K}_F = 3$ es prácticamente invariable en comparación con el caso sin dímero. Esto es debido al hecho de que el campo de esparcimiento no es lo suficientemente fuerte como para competir con el campo que se origina de la interacción directa. Lo mismo aplica para las curvas de contorno $\log \tilde{K}_F = 1, 2$ con la diferencia que sus extensiones longitudinales están limitadas por la brecha de separación de las esferas. Además, la curva de contorno $\log \tilde{K}_F = 0$ es débilmente afectada mientras que la forma y extensión de las curvas $\log \tilde{K}_F \leq -1$ son influenciadas substancialmente por la presencia del dímero; ahora el campo de esparcimiento domina al campo de interacción directa donador-aceptor. Específicamente la distancia entre los puntos longitudinales de la curva de contorno $\log \tilde{K}_F = -1$ es de alrededor de 716 nm y si el aceptor está localizado en alguno de estos puntos, entonces K_F/K_{F0} podría ser cercano a 10^4 . *Advertencia:* un gran aumento de K_F/K_{F0} no significa que la rapidez de la transferencia de energía Förster es acelerada en términos absolutos: en las mencionadas posiciones del aceptor de la curva de contorno $\log \tilde{K}_F = -1$, K_F ya es un orden de magnitud menor que K_{D0} y por lo tanto este es el hecho por el cual K_{F0} es alrededor de cinco órdenes de magnitud más pequeño que K_{D0} lo cual produce una proporción bastante grande de K_F/K_{F0} (¡otra situación que daría lugar a mal interpretaciones serían los puntos \mathbf{r}_A donde K_{F0} es nula!) Por el contrario, cuando las resonancias plasmónicas no son excitadas, se puede apreciar que el dímero impacta ligeramente en la rapidez de la transferencia de energía Förster [véase Fig. 4.1(f)]. Particularmente, los lóbulos laterales de las curvas de contorno se han contraído un poco con respecto al caso donde el dímero está ausente, exceptuando el patrón para $\log \tilde{K}_F = -3$ cuya extensión longitudinal es mucho más grande que la distancia de polo a polo ($d + 2a$) y la extensión lateral es un poco más grande que el diámetro de las partículas.

Al comparar los casos en resonancia para el dímero con pequeñas partículas y diferentes longitudes normalizadas [véase Figs. 4.1(c) y (g)], los patrones de las curvas de contorno de $\log \tilde{K}_F$ son menos perturbadas para $\tilde{l} = 1.4$ que para $\tilde{l} = 1.2$.

Esto se debe presumiblemente al desfaseamiento de electrones proveniente de las pérdidas óhmicas que deterioran más a la intensidad del modo ideal conforme \tilde{l} se incrementa, ya que esta distribución de intensidad es menos confinada al aumentar \tilde{l} , [véase la comparación de las Figs. 3.5(b) y (d)]. En detalle, las extensiones lateral y longitudinal de las curvas de contorno son menores para $\tilde{l} = 1.4$ que para $\tilde{l} = 1.2$; la extensión longitudinal de las curvas $\log \tilde{K}_F \leq 1$ aún supera la distancia polo a polo ($d + 2a$). Por otra parte, la situación fuera de resonancia muestra que solo las curvas $\log \tilde{K}_F \leq -1$ son notablemente perturbadas con respecto al caso sin dímero, pero su grado de perturbación es menor que los correspondientes a los casos fuera de resonancia con $\tilde{l} = 1.2$ [véase Figs. 4.1(e) y (i)].

Nuevamente, incluso para ambas configuraciones de la Fig. 4.1(g) y (h) que poseen el mismo valor de \tilde{l} , la influencia sobre K_F por el dímero con partículas más grandes es más débil que para el dímero con partículas pequeñas. Como se ha mencionado, conforme más grande sea el dímero, más grande es el grado de desfaseamiento. Además, para el dímero de la Fig. 4.1(h), las curvas de contorno de $\log \tilde{K}_F$ con valores altos (1, 2 y 3) casi recobran la forma y tamaño de los correspondientes al caso sin dímero, significando, como se ha mencionado, que la interacción directa domina en la transferencia de energía Förster en esa región. Para su contraparte (caso fuera de resonancia), la Fig. 4.1(j), el impacto del dímero en K_F es menor; todas las curvas de nivel de $\log \tilde{K}_F \geq -3$ están confinadas en la región formada por la separación entre esferas donde los lóbulos longitudinales de $\log \tilde{K}_F = -3, -2, -1, 0$ son apenas perturbados en comparación con el caso sin dímero.

Como una peculiaridad de los casos fuera de resonancia, en el espacio de separación entre las esferas, aparecen pozos de nivel bajo de K_F , como consecuencia de la interferencia del campo de esparcimiento y del directo [la escala de colores no es suficiente para poder apreciar este efecto en la Fig. 4.1(j)].

4.1.2. Dipolos del donador y aceptor polarizados a lo largo de la dirección x

De la misma manera que en la sección anterior, para fines comparativos, se muestra en la parte superior de la Fig. 4.2 $\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)$ sin la presencia del dímero.

Para el caso en resonancia, se puede apreciar que, tomando como referencia el caso sin dímero, la influencia sobre K_F por el dímero con $\tilde{l} = 1.2$ y pequeñas partículas se manifiesta como una elongación a lo largo de la dirección de los lóbulos laterales para $\log \tilde{K}_F \leq 0$; la extensión lateral de $\log \tilde{K}_F$ es débilmente perturbada [véase Figs. 4.2(c) y (a)]. También solo la longitud de los lóbulos longitudinales correspondientes a $\log[\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)] \geq -2$ es más grande que la distancia polo a polo. En este mismo dímero, pero para el caso fuera de resonancia, una contracción de las curvas de $\log \tilde{K}_F$ es percibida [compárese las Figs. 4.2(e) y (a)]. Lo que presumiblemente sucede es que existe una interferencia destructiva entre el campo de esparcimiento y el directo.

Como es mostrado en la Fig. 4.2(d), cuando el tamaño de las nano-esferas del dímero es incrementado pero manteniendo $\tilde{l} = 1.2$, el impacto de la excitación de las resonancias plasmónicas en K_F es prácticamente insignificante: los lóbulos laterales de las curvas de contorno de $\log \tilde{K}_F \geq -2$ son comprimidas en el espacio de la separación entre las esferas. Como se ha mencionado, las pérdidas del metal del dímero han degradado las oscilaciones plasmónicas coherentes. La gráfica del caso fuera de resonancia de $\log \tilde{K}_F$ de la Fig. 4.2(f) luce muy similar a la gráfica de su contraparte [Fig. 4.2(d)], exceptuando las líneas de contorno que encierran al dímero ($\log \tilde{K}_F \leq -3$) las cuales son más perturbadas para el caso en resonancia que para el fuera de resonancia.

Conforme el parámetro del dímero \tilde{l} incrementa a 1.4 con $a = 5$ nm, en la región exterior del dímero, la gráfica de contorno de Fig. 4.2(g) (en resonancia) se parece a la primera con respecto al caso donde $\tilde{l} = 1.2$ [Fig. 4.2(c) (en-resonancia)]: la forma y tamaño de las curvas de contorno $\log \tilde{K}_F = -3, -2$ y -1 prácticamente no cambian con la excepción de las últimas curvas las cuales sufren una ligera contracción a la mitad de sus segmentos laterales. Esto puede ser explicado al ver las Figs. 3.5(e) and (g) donde la distribución de la intensidad del modo plasmónico S_{11} para $\tilde{l} = 1.2$ y 1.4 son casi idénticos. En la región situada en la separación entre las esferas de la Fig. 4.2(g), sin la consideración de las pequeñas zonas de perturbación adyacentes a las superficies de las esferas, las

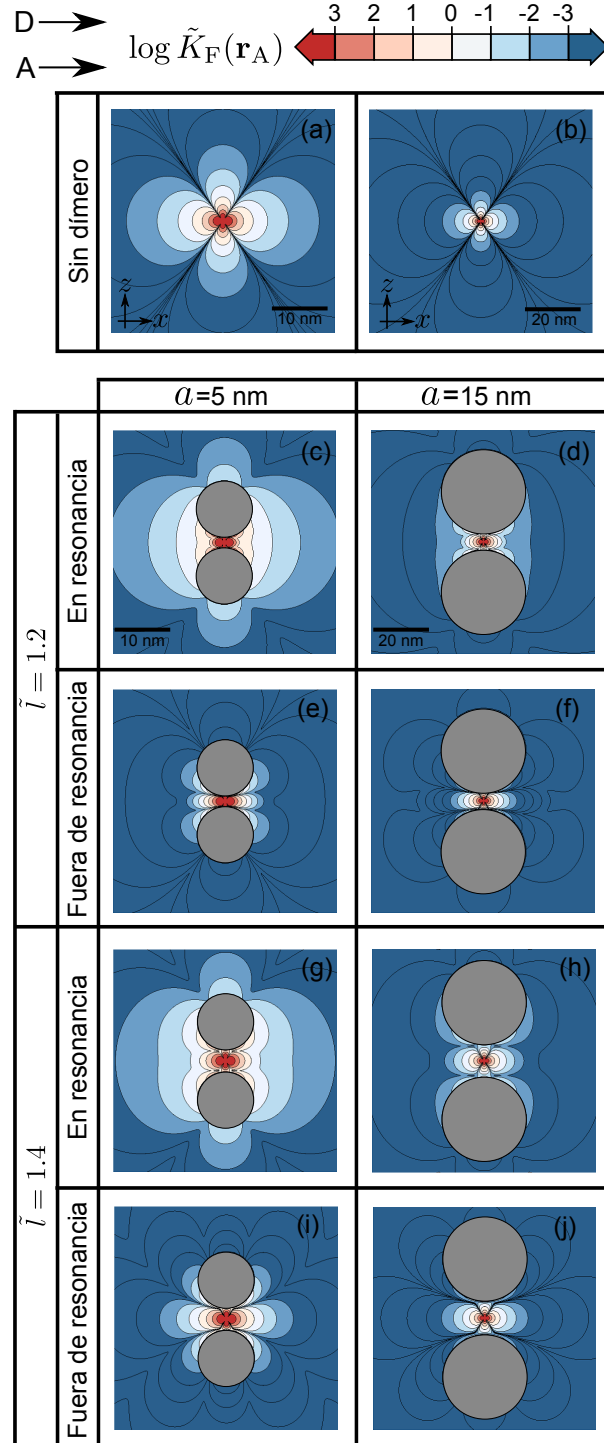


Figura 4.2: Gráficas de contorno de $\log[\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)]$ donde \mathbf{r}_A pertenece al plano xz . Los dipolos donador y aceptor están polarizados a lo largo de la dirección x . Sin dímero: (a) y (b); son las mismas pero con diferente escala y el donador está localizado en el centro de estas gráficas. Para $\tilde{l} = 1.2$: (c) en resonancia y $a = 5$ nm; (d) en resonancia y $a = 15$ nm; (e) fuera de resonancia y $a = 5$ nm; (f) fuera de resonancia y $a = 15$ nm. Para $\tilde{l} = 1.4$: (g) en resonancia y $a = 5$ nm; (h) en resonancia y $a = 15$ nm; (i) fuera de resonancia y $a = 5$ nm; (j) fuera de resonancia y $a = 15$ nm

curvas $\log \tilde{K}_F = 0, \dots, 3$ recuperan casi sus configuraciones sin dímero. Ahora se comparan los casos fuera de resonancia. En la Fig. 4.2(i), se ha reducido el efecto mencionado de la interferencia destructiva que aparece en las Figs. 4.2(e). Por lo tanto, un alargamiento de las curvas de contorno $\log \tilde{K}_F = -3$ a 3 es notado.

El dímero con partículas grandes y $\tilde{l} = 1.4$. Similarmente como el caso de Fig. 4.2(d) con $\tilde{l} = 1.2$, la excitación de los plasmones causa un impacto prácticamente nulo sobre K_F en la Fig. 4.2(h); en esta última figura con respecto a la forma de la penúltima figura, como una consecuencia del incremento de la distancia de la separación de las esferas, los lóbulos de las curvas de contorno han crecido longitudinalmente y la extensión de estos lóbulos de $\log \tilde{K}_F \leq 0$ se ha incrementado unos pocos nanómetros. Un comportamiento análogo de este alargamiento de los lóbulos es también observado para las gráficas de curvas de contorno del caso fuera de resonancia de la Fig. 4.2(j) relativo al de la Fig. 4.2(f).

4.2. Eficiencia

De acuerdo a la Ec. (2.3.1), el decaimiento directo del donador se requiere para el cálculo de la eficiencia de Förster. Para los casos particulares que fueron examinados anteriormente, la Tabla 4.1 tabula el decaimiento directo del donador normalizado con respecto al decaimiento directo sin dímero, esto es,

$$\tilde{K}_D(\mathbf{r}_D) = K_D(\mathbf{r}_D)/K_{D0}. \quad (4.2.1)$$

Se reitera que el dímero está localizado en el medio de la separación formada por las esferas. Como se observa en la Tabla 4.1: \tilde{K}_D alcanza un valor máximo de no más de alrededor de 5 órdenes de magnitud; conforme \tilde{K}_D es mayor, más pequeña es la separación entre las esferas; \tilde{K}_D es más grande para el caso en resonancia que para fuera de resonancia, asimismo para el dipolo orientado a lo largo de la dirección z que para el que está a lo largo de la dirección x .

En términos de \tilde{K}_F y \tilde{K}_D , la eficiencia puede ser re-escrita como

$$\eta(\mathbf{r}_A) = 1 / \left[1 + \tilde{K}_D / \tilde{K}_F(\mathbf{r}_A) \right]. \quad (4.2.2)$$

		$\log \tilde{K}_D$			
		a (nm)	\tilde{l}	donador \uparrow	donador \rightarrow
en resonancia	5	5	1.2	5.205 ^a	4.401 ^a
			1.4	4.293 ^a	3.569 ^a
	15	15	1.2	3.785 ^a	2.904 ^b
			1.4	2.892 ^b	2.117 ^b
fuera de resonancia	5	5	1.2	4.426 ^a	3.775 ^a
			1.4	3.449 ^a	2.830 ^b
	15	15	1.2	2.755 ^b	2.105 ^b
			1.4	1.784 ^c	1.185 ^c

La curva del radio de Förster está dentro de: (a) $\log \tilde{K}_F(\mathbf{r}_A) > 3$, (b) $2 < \log \tilde{K}_F(\mathbf{r}_A) < 3$, y (c) $1 < \log \tilde{K}_F(\mathbf{r}_A) < 2$.

Tabla 4.1: Rapidez del decaimiento directo del donador normalizado \tilde{K}_D para: $\tilde{l} = 1.2$ y 1.4 , $a = 5$ nm y 15 nm, orientación dipolar a lo largo de los ejes z - (\uparrow) y x - (\rightarrow), y para los casos dentro y fuera de resonancia

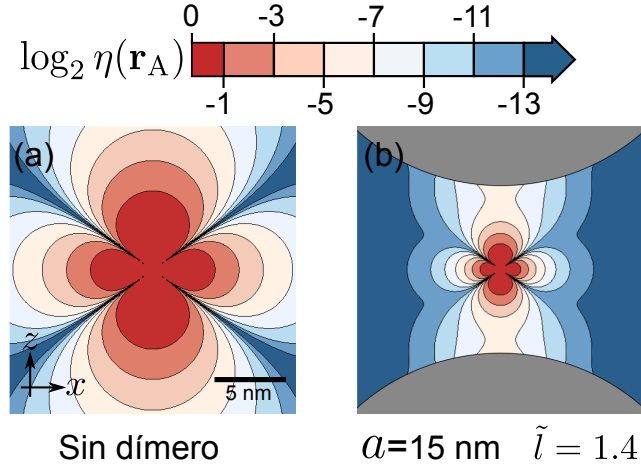


Figura 4.3: Gráficas de contorno de $\log_2 \eta(\mathbf{r}_A)$ donde \mathbf{r}_A pertenece al plano xz . Los dipolos donador y aceptor están polarizados a lo largo de la dirección z . (a) Sin dímero. (b) En resonancia, $a = 15 \text{ nm}$, y $\tilde{l} = 1.4$. La curva del radio de Förster es $\log_2 \eta(\mathbf{r}_A) = -1$

El conjunto de puntos \mathbf{r}_A tales que $\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A) = \tilde{K}_D$ define el radio de Förster, resultando una eficiencia Förster $\eta = 1/2$. El radio de Förster delimita la región de alta y baja eficiencia. Cuando el dímero está ausente, la curva del radio de Förster está dada por las curvas de contorno de $\log \tilde{K}_F = 0$ de las gráficas (a) y (b) de las Figs. 4.1 y 4.2. Cuando el dímero está presente, se nota que, como consecuencia del aumento de \tilde{K}_D , la curva del radio de Förster está dentro de la región delimitada por: $\log \tilde{K}_F > 3$ en 8 de los 16 casos, $2 < \log \tilde{K}_F < 3$ en 6 de los 16 casos, y $1 < \log \tilde{K}_F < 2$ en 2 de los 16 casos (véase Tabla 4.1). En estas regiones, la interacción directa del campo domina. Por lo tanto, se espera que las líneas de contorno de la eficiencia Förster con altos valores mantengan la misma forma que las del caso sin dímero, pero reducidas. Como se ilustra en la Fig. 4.3, esto es en efecto lo que sucede; en la presencia del dímero (en resonancia, $a = 15 \text{ nm}$, $\tilde{l} = 1.4$, y \tilde{K}_D está cercano a 3 ordenes de magnitud), los patrones de $\log_2 \eta(\mathbf{r}_A) = -5, -3, -1$ son estos los del caso sin dímero con un factor de escalamiento de alrededor de $1/3$. Solo las líneas de contorno correspondientes a una eficiencia aproximadamente menor que 1% son modificadas por la presencia del dímero. Nótese que este caso particular tiene un modesto aumento de \tilde{K}_D en comparación con algunos otros casos particulares. Por supuesto, un valor más grande de \tilde{K}_D decrecería incluso más que el antes mencionado factor de escalamiento. Por lo tanto, la presencia del

dímero reduce las curvas del radio de Förster que corresponden al caso sin dímero, implicando una contracción de la región de alta eficiencia Förster.

4.3. Comentarios adicionales

Ya que la geometría y el material del dímero de las configuraciones experimentales [17–20] fueron diferentes que las de los dímeros aquí empleados, no es posible una comparación cuantitativa de estos resultados teóricos con esos resultados experimentales. Sin embargo, observaciones cualitativas pueden ser realizadas. En [17], aunque la reducción de la eficiencia Förster con la presencia del dímero está cualitativamente en acuerdo con nuestros resultados numéricos, el orden del aumento del decaimiento directo del donador medido (involucrado en el cálculo de la eficiencia) es más pequeño que el factor de aumento teórico correspondiente al caso cuando el donador está dentro del espacio entre las esferas del dímero de unos pocos nanómetros. Mediciones del ensamble (muestras in-homogéneas con diversos pares donador-aceptor atados a nano-partículas metálicas) podrían haber afectado la inferencia de los datos asociados a una sola molécula. Los casos estudiados en este trabajo para $\tilde{l} = 1.4$ con $a = 5$ nm ($\Delta = 12$ nm) pueden ser comparables con una de las configuraciones experimentales de [19] (nano-esferas de 40 nm de diámetro con una separación entre esferas de 14 nm). El orden de magnitud de la rapidez de FRET de nuestro cálculo teórico coincide a grosso modo con estos resultados experimentales, así como el orden de magnitud de \tilde{K}_D . En los escenarios de [18,20], la distancia de la separación de las esferas de los dímeros es lo suficientemente grande para perturbar débilmente a la rapidez del decaimiento directo. De hecho, esta condición permite, con la presencia del dímero, incrementar la eficiencia a un alto nivel (> 0.5) [20]. Esto se explica como sigue. En el espacio libre y para orientaciones fijas dipolares del donador y del aceptor, hay un conjunto de posiciones del donador y aceptor para las cuales la rapidez de FRET es nula porque el campo creado por el donador no puede acoplarse con el aceptor [véase por ejemplo Fig. 4.1(a)]. Cuando el dímero está presente, la interacción donador-aceptor puede ser establecida, lo cual implica un incremento de la eficiencia de FRET.

El apéndice B complementa nuestros resultados y a continuación se especifican

las figuras y la tabla que contiene éste. Para $\tilde{l} = 1.2, 1.4$ y $a = 5 \text{ nm}, 15 \text{ nm}$, la Fig. B.1 ilustra las gráficas de contorno de $\log \tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)$ cuando las orientaciones dipolares están cruzadas [dipolo donador (acceptor) en la dirección $z(x)$]. Cuando los dipolos moleculares son simultáneamente orientados a lo largo de la dirección z , la Fig. B.2 muestra las curvas de contorno de $\log \tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)$ para $\tilde{l} = 1.8$, $a = 5 \text{ nm}$ y 15 nm . Este valor de \tilde{l} muestra el efecto del incremento del espacio de separación entre las esferas con respecto a los dímeros que fueron examinados previamente (esto aplica si ambas configuraciones del dímero tienen el mismo tamaño de partículas). La Fig. B.3 grafica lo mismo que la Fig. B.2, pero ambos dipolos moleculares están orientados a lo largo de la dirección x . Por completitud, en la Tabla B.1, se tabula el decaimiento directo del donador normalizado \tilde{K}_D para las configuraciones del dímero de las Figs. B.2 y B.3.

Capítulo 5

Conclusiones

Se estudió la rapidez de la transferencia de energía Förster K_F y su eficiencia η cuando un par donador-aceptor es colocado en la cercanía de dos nano-esferas metálicas. En detalle se examinó la respuesta de K_F para diferentes geometrías del dímero y orientaciones dipolares del par donador-aceptor cuando se consideró la inclusión y exclusión de las resonancias plasmónicas dentro del traslape de los espectros de emisión del donador y absorción del aceptor.

El impacto más grande en $K_F(\mathbf{r}_A)$ por el dímero ocurre cuando: las resonancias plasmónicas son excitadas; el dipolo donador está orientado longitudinalmente; el factor \tilde{l} del dímero es cercano a uno con nano-esferas que tienen unos pocos nanómetros de radio, implicando un espacio de separación entre las esferas de alrededor de un par de nanómetros (un alto impacto significa que, relativo al caso cuando el dímero está ausente, un cierto nivel de K_F puede ser alcanzado a una mayor distancia intermolecular con la presencia del dímero). También al considerar el donador con dipolo longitudinal y el caso en resonancia, el mencionado grado de perturbación de K_F decrece conforme \tilde{l} y el tamaño de las nano-partículas se incrementan. Mientras que la influencia sobre K_F por el dímero es más débil para su contraparte (fuera de resonancia) con dicha polarización del dipolo donador. Se enfatiza que, en la región donde el aceptor está a unos cuantos nanómetros alejado del donador, el campo directo domina la interacción y las curvas de $\log \tilde{K}_F$ (valores altos) dentro de esta región sufren ligeras desviaciones con respecto a aquellas del caso en el cual el dímero está ausente. Entonces las curvas de $\log \tilde{K}_F$ con valores bajos son las más perturbadas por el dímero ya que el campo de esparcimiento es más fuerte que el campo directo.

Cuando el dipolo donador está polarizado perpendicularmente al eje longitudinal del dímero, la perturbación de K_F debido a las resonancias es prácticamente nula, exceptuando la perturbación de las curvas de contorno de $\log \tilde{K}_F$ con pequeños valores para el caso en el cual el dímero tiene pequeñas nano-partículas ($a = 5$ nm). Mientras la respuesta de los casos fuera de resonancia de K_F se manifiesta como una contracción de las curvas de contorno de $\log \tilde{K}_F$ con respecto al caso sin dímero, resultado de una interferencia destructiva entre los campos directo y de esparcimiento; esta contracción es más grande conforme la separación entre las esferas decrece.

Como se ha visto, idealmente la distribución de campo de los modos plasmónicos está determinada por el factor \tilde{l} . Sin embargo se ha mostrado que el desfaseamiento del movimiento electrónico que proviene de las pérdidas en el metal deteriora el grado de influencia de las resonancias plasmónicas sobre K_F . Específicamente, por una parte, este efecto es empeorado conforme el tamaño de las partículas incrementa tal como se observa al comparar dos geometrías diferentes del dímero que poseen el mismo valor de \tilde{l} . Por otra parte, fueron comparadas las configuraciones del dímero con diferentes valores de \tilde{l} pero con el mismo tamaño. En esta situación, el campo del modo plasmónico excitado por el donador con dipolo longitudinal se vuelve más confinado conforme \tilde{l} decrece, por lo tanto las oscilaciones electrónicas coherentes se degradan a medida que \tilde{l} se incrementa. Aunque este comportamiento degradante es más débil para el modo plasmónico creado por la otra orientación del dipolo donador porque su correspondiente distribución espacial cambia ligeramente al variar el factor \tilde{l} .

Como se ha mencionado un dímero puede generar un alto impacto en K_F bajo ciertas condiciones. Sin embargo, este efecto es acompañado de un incremento significativo de la rapidez del decaimiento del donador normalizado \tilde{K}_D . Como una consecuencia, la eficiencia de Förster es en gran medida deteriorada: la región de alta eficiencia, donde el campo directo domina, es reducida en comparación con la del caso sin dímero y por lo tanto las curvas de contorno de la eficiencia de Förster $\eta(\mathbf{r}_A)$ tienen la misma forma como la del caso sin dímero, pero estas curvas están reducidas. Consecuentemente, este efecto reductor aplica a las curvas del radio de Förster.

Se ha discutido cualitativamente como algunos resultados experimentales se comparan con nuestros cálculos numéricos; una de las configuraciones experimentales es parecida a uno de nuestros casos examinados, dando un acuerdo aceptable entre estos resultados experimentales y nuestras simulaciones numéricas.

Este trabajo podría tener implicaciones en técnicas y aplicaciones que involucran a la transferencia de energía Förster.

Apéndices

Ajustes de las curvas espectrales de emisión y absorción de un fluóroforo

De acuerdo a las Ecs. (2.1.1) y (2.2.1) que describen la rapidez de transferencia de energía Förster y la rapidez del decaimiento directo del donador, es necesario encontrar el espectro de emisión normalizado del donador y la parte imaginaria de polarizabilidad (espectro de absorción del aceptor). Los espectros de absorción y emisión (conjunto discreto datos) son provistos por las compañías que sintetizan dichas moléculas. Partiendo de los datos espectrales dados por estas compañías, a continuación se detallará el procedimiento para hallar funciones analíticas de f_D y $\text{Im}[\alpha_A]$ (ajuste de datos).

A.1. Determinación de f_D y $\text{Im}[\alpha_A]$

Por conveniencia la integración espectral de las expresiones de la rapidez de transferencia de energía Förster K_F y la rapidez del decaimiento directo K_D será calculada con respecto al vector de onda en el espacio libre k_o en vez de ω . Aquí $\sigma_{e(a)}(\lambda_{oi})$ [en función de un conjunto discreto de valores de longitud de onda del vacío λ_{oi} donde $i = 1, 2, \dots, M$] denotan los datos espectrales de los fluoro-foros que dan las compañías; $\text{Max}[\sigma_{e(a)}(\lambda_{oi})] = 100$ y los subíndices “e”, “a” indican emisión y absorción, respectivamente. Por lo pronto, se supone que $\sigma_{e(a)}(\lambda_o)$ son funciones espectrales continuas de λ_o y que ahora se quiere encontrar los espectros

en función del vector de onda k_o [$\hat{\sigma}_{e(a)}(k_o)$]. Dicho proceso de conversión se logra mediante la siguiente relación

$$\hat{\sigma}_{e(a)}(k_o) = \frac{2\pi}{k_o^2} \sigma_{e(a)}(\lambda_o = 2\pi/k_o), \quad (\text{A.1.1})$$

El factor $2\pi/k_o^2$ en la Ec. (A.1.1) garantiza que las áreas debajo de las curvas $\hat{\sigma}_{e(a)}(k_o)$ y $\sigma_{e(a)}(\lambda_o)$ sean iguales, esto es,

$$\mathcal{N}_{e(a)} = \int_0^\infty \hat{\sigma}_{e(a)}(k_o) dk_o = \int_0^\infty \sigma_{e(a)}(\lambda_o) d\lambda_o. \quad (\text{A.1.2})$$

Por lo tanto, el espectro de emisión (absorción) $f_{D(A)}$ del donador (aceptor) normalizado a área unitaria es:

$$f_{D(A)}(k_o) \equiv \frac{1}{\mathcal{N}_{e(a)}} \hat{\sigma}_{e(a)}(k_o). \quad (\text{A.1.3})$$

Para el caso del espectro de emisión del donador, la función espectral f_D dada por la Ec. (A.1.3) es la que se introduce en las Ecs. (2.1.1) y (2.2.1) para obtener K_F y K_D , respectivamente.

Como se puede observar en la Ec. (2.1.1) también es necesario encontrar la parte imaginaria de la polarizabilidad de la molécula aceptora, es decir, el espectro de absorción del aceptor. Como se había establecido en la sección 3.5, esta última se obtiene multiplicando el espectro de absorción del aceptor (f_A) normalizado a área unitaria por un factor de polarizabilidad molecular, esto es,

$$\text{Im}[\alpha_A(k_o)] = \frac{\pi |\mathbf{P}_A|^2}{\hbar c} f_A(k_o). \quad (\text{A.1.4})$$

Para justificar la Ec. (A.1.4) hacemos la conexión con la polarizabilidad de un sistema cuántico de dos niveles (la diferencia de energía entre estos dos niveles es $\hbar\omega_0$). En la región cerca de resonancia, la polarizabilidad es [13]

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{\omega - \omega_o - i\gamma/2}, \quad (\text{A.1.5})$$

donde γ es el coeficiente de amortiguamiento (colisiones, pérdidas de radiación).

De la Ec. (A.1.5), se obtiene que

$$\text{Im}[\alpha(k_o)] = \frac{\pi |\mathbf{P}_A|^2}{\hbar c} \mathcal{L}_N(k; \bar{k}, \bar{\gamma}). \quad (\text{A.1.6})$$

donde $\mathcal{L}_N(k; \bar{k}, \bar{\gamma}) = (\bar{\gamma}/2\pi)[(\bar{k} - k)^2 + \frac{\bar{\gamma}^2}{4}]^{-1}$ es una función lorentziana normalizada a área unitaria, $k = \omega/c$, $\bar{k} = \omega_0/c$ y $\bar{\gamma} = \gamma/c$. Obviamente $\text{Im}[\alpha(k_o)]$ tiene un pico de absorción y éste ocurre cuando $k_o = \bar{k}$ y $\bar{\gamma}$ indica su ancho. De la Ec. (A.1.6), hacemos la conexión con la Ec. (A.1.4) donde hemos reemplazado la distribución $\mathcal{L}_N(k; \bar{k}, \bar{\gamma})$ con el espectro de absorción normalizado f_A .

Dado que los fluoróforos pueden tener varios picos de emisión y absorción hemos predeterminado el ajuste de los datos espectrales a una superposición de gaussianas de la siguiente forma

$$f_{D(A)}(k_o) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} N} \sum_{n=1}^N \frac{1}{\Psi_n} \exp \left[-\frac{(k_o - \bar{k}_n)^2}{2\Psi_n^2} \right], \quad (\text{A.1.7})$$

donde N es el número de funciones gaussianas (propuestas *a priori*), \bar{k}_n y Ψ_n son el desplazamiento del pico y el ancho de la n -ésima función gaussiana, respectivamente.

En las Tablas A.1 y A.2 se muestran los parámetros de ajuste \bar{k}_n y Ψ_n de los fluoróforos empleados en nuestro estudio.

n	POPOP		Alexa 647	
	k_n/\bar{k}	Ψ_n/\bar{k}	k_n/\bar{k}	Ψ_n/\bar{k}
1	155 125	522 302	93 918	1 722
2	162 036	401 327	93 918	1 722
3	156 105	199 436	86 775	2 546
4	163 616	166 857	88 603	7 399
5	139 191	441 866	92 721	2 232
6	134 372	723 668	92 772	2 221
7	148 826	267 446		
8	144 892	234 936		
9	153 414	173 131		

Tabla A.1: Parámetros de ajuste (k_n y Ψ_n) de $f_D(k_o)$ para POPOP y Alexa 647. Aquí $\bar{k} = 1 \text{ cm}^{-1}$.

n	Alexa 680		F2N12S	
	k_n/\bar{k}	Ψ_n/\bar{k}	k_n/\bar{k}	Ψ_n/\bar{k}
1	105 422	8 410	151 158	7 297
2	91 392	1 924	172 219	12 301
3	99 604	4 161		
4	93 851	2 435		
5	92 143	3 538		

Tabla A.2: Parámetros de ajuste (k_n y Ψ_n) de $f_D(k_o)$ para Alexa 680 y F2N12S. Aquí $\bar{k} = 1 \text{ cm}^{-1}$.

Apéndice

K_F y K_D : orientaciones dipolares
cruzadas y factor \tilde{l} grande

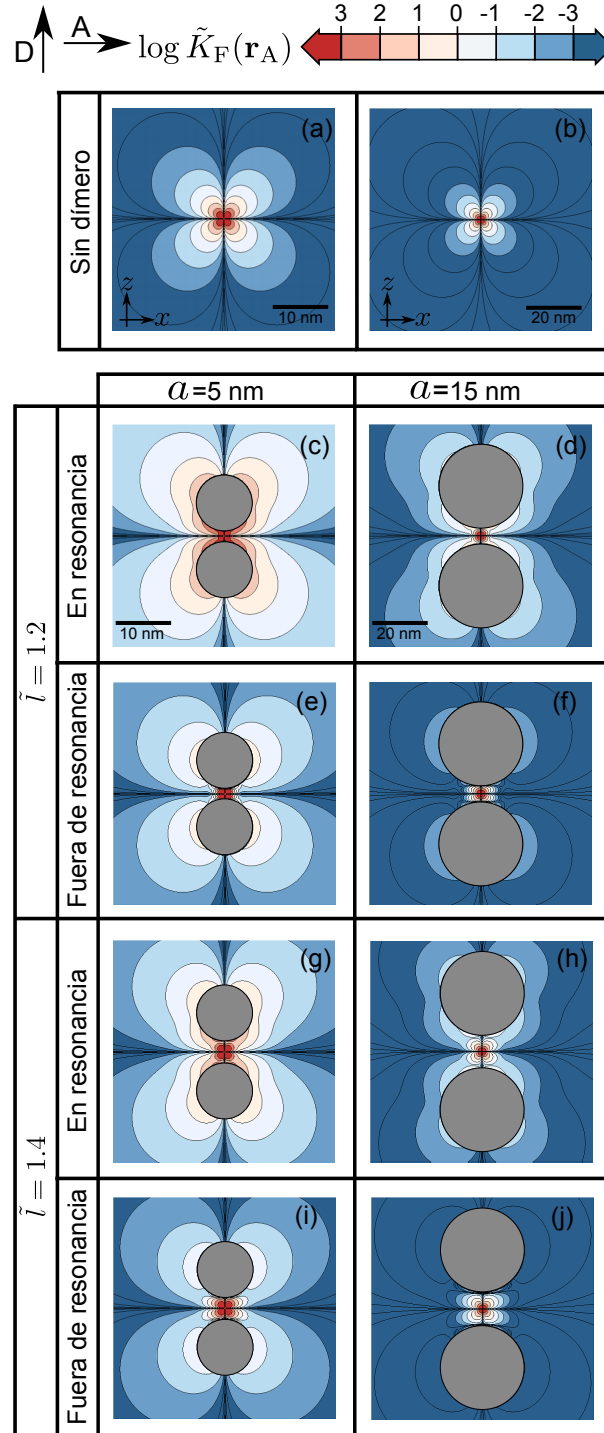


Figura B.1: Gráficas de contorno de $\log[\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)]$ donde \mathbf{r}_A pertenece al plano xz . El dipolo donador (aceptor) está polarizado a lo largo de la dirección $z(x)$. Sin dímero: (a) y (b); son las mismas pero con diferente escala y el donador está localizado en el centro de estas gráficas. Para $\tilde{l} = 1.2$: (c) en resonancia y $a = 5$ nm; (d) en resonancia y $a = 15$ nm; (e) fuera de resonancia y $a = 5$ nm; (f) fuera de resonancia y $a = 15$ nm. Para $\tilde{l} = 1.4$: (g) en resonancia y $a = 5$ nm; (h) en resonancia y $a = 15$ nm; (i) fuera de resonancia y $a = 5$ nm; (j) fuera de resonancia y $a = 15$ nm

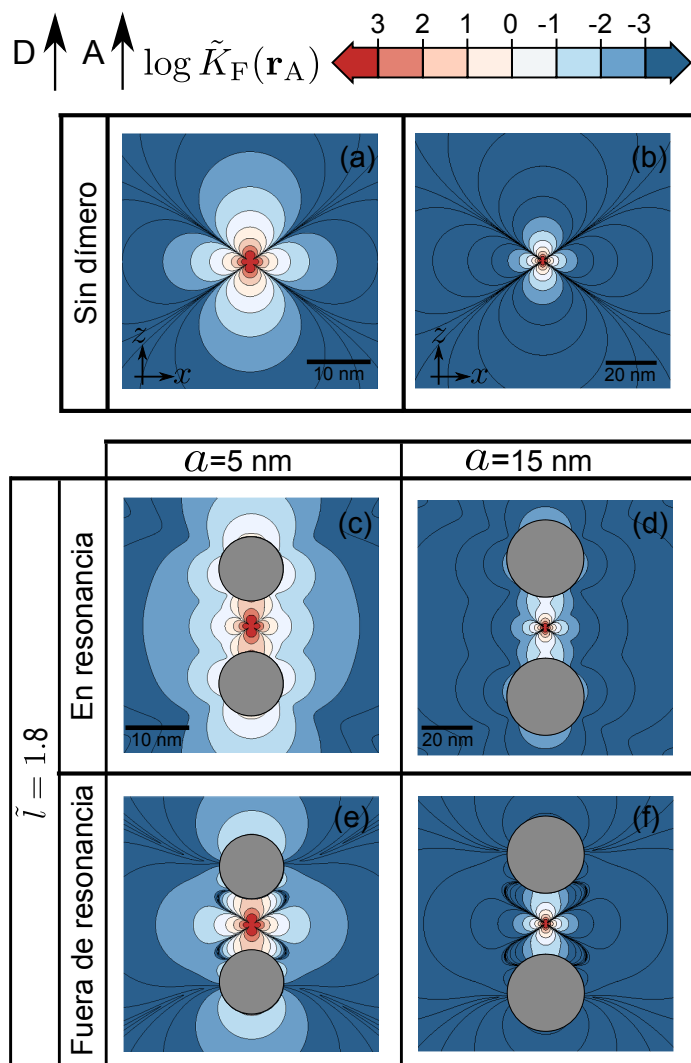


Figura B.2: Gráficas de contorno de $\log[\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)]$ donde \mathbf{r}_A pertenece al plano xz . Los dipolos donador y aceptor están polarizados a lo largo de la dirección z . Sin dímero: (a) y (b); son las mismas pero con diferente escala y el donador está localizado en el centro de estas gráficas. Para $\tilde{l} = 1.8$: (c) en resonancia y $a = 5$ nm; (d) en resonancia y $a = 15$ nm; (e) fuera de resonancia y $a = 5$ nm; (f) fuera de resonancia y $a = 15$ nm.

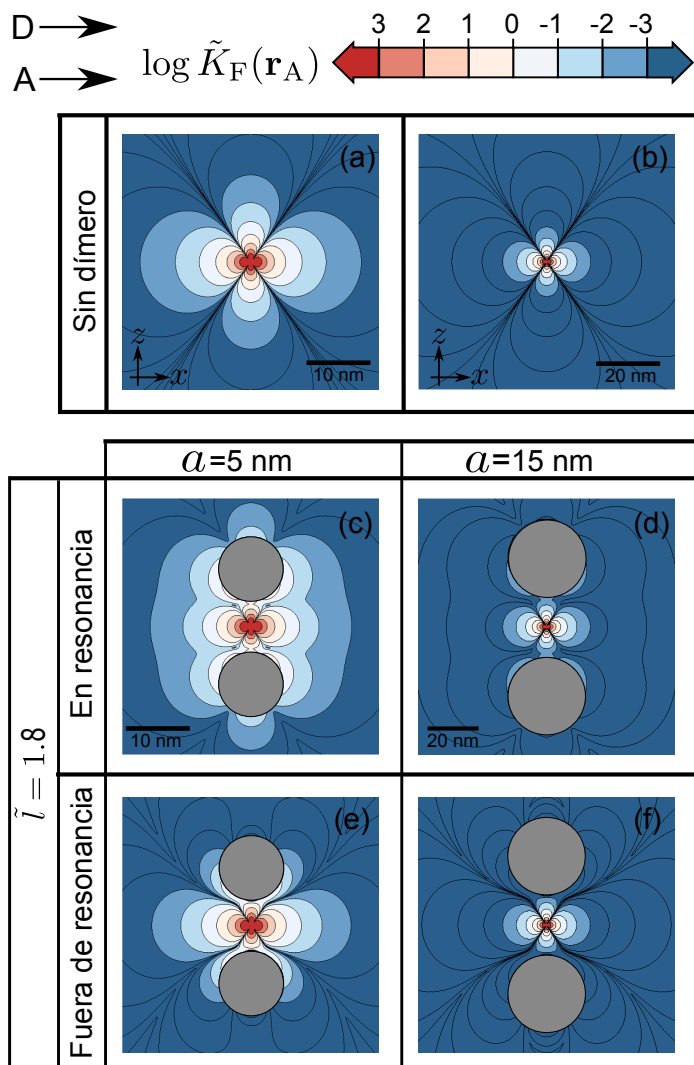


Figura B.3: Gráficas de contorno de $\log[\tilde{K}_F(\mathbf{r}_A)]$ donde \mathbf{r}_A pertenece al plano xz . Los dipolos donador y aceptor están polarizados a lo largo de la dirección x . Sin dímero: (a) y (b); son las mismas pero con diferente escala y el donador está localizado en el centro de estas gráficas. Para $\tilde{l} = 1.8$: (c) en resonancia y $a = 5$ nm; (d) en resonancia y $a = 15$ nm; (e) fuera de resonancia y $a = 5$ nm; (f) fuera de resonancia y $a = 15$ nm.

		$\log \tilde{K}_D$			
		\tilde{l}	a (nm)	donor \uparrow	donor \rightarrow
en resonancia	1.8	5	3.303	2.665	
		15	1.938	1.285	
fuera de resonancia	1.8	5	2.406	1.818	
		15	0.808	0.376	

Tabla B.1: Decaimiento directo del donador normalizado \tilde{K}_D para $\tilde{l} = 1.8$, $a = 5$ nm y 15 nm, orientación dipolar a lo largo de los ejes z (\uparrow) y x (\rightarrow) para los casos dentro y fuera de resonancia.

Bibliografía

- [1] Th. Förster, “Energiewanderung und Fluoreszenz,” *Naturwissenschaften* **33**, 166-175 (1946).
- [2] G. M. Cooper y R. E. Hausman, *The Cell: A Molecular Approach* (ASM Press, Washington, 2009).
- [3] R. Clegg, *The history of FRET: From conception through the labors of birth*, en *Reviews in Fluorescence 2006*, vol. 3, C. D. Geddes y J. R. Lakowicz eds, (Springer, Berlín, 2006), págs. 30–36.
- [4] J. R. Oppenheimer, “Internal conversion in photosynthesis,” *Phys. Rev.* **60**, 158 (1941).
- [5] G. D. Scholes, “Long-range resonance energy transfer in molecular systems,” *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 57–87 (2003).
- [6] C. R. Kagan, C. B. Murray, M. Nirmal y M. G. Bawendi, “Electronic energy transfer in CdSe quantum dot solids,” *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1517–1520 (1996).
- [7] P. R. Selvin, “The renaissance of fluorescence resonance energy transfer,” *Nat. Struct. Biol.* **7**, 730–734 (2000).
- [8] C. G. dos Remedios, M. Miki y J. A. Barden “Fluorescence resonance energy transfer measurements of distances in actine and myosin. A critical evaluation,” *J. Muscle Res. Cell M.* **8**, 97–117 (1987).

-
- [9] G. K. Mor, J. Basham, M. Paulose, S. Kim, O. K. Varghese, A. Vaish, S. Yoriya y C. A. Grimes, “High-efficiency Förster resonance energy transfer in solid-state dye sensitized solar cells,” *Nano Lett.* **10**, 2387–2394 (2010).
- [10] E. M. Purcell, “Spontaneous emission probabilities at radio frequencies,” *Phys. Rev.* **69**, 681 (1946).
- [11] H. T. Dung, L. Knöll y D.-G. Welsch, “Intermolecular energy transfer in the presence of dispersing and absorbing media,” *Phys. Rev. A* **65**, 043813 (2002).
- [12] M. Pelton, “Modified spontaneous emission in nanophotonic structures,” *Nat. Photon.* **9**, 427–435 (2015).
- [13] L. Novotny y B. Hecht, *Principles of Nano-optics* (Cambridge University Press, Neva York, 2006).
- [14] C. F. Bohren y D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles* (Wiley-VCH, Weinheim, 1983).
- [15] J. A. Gonzaga-Galeana y J. R. Zurita-Sánchez, “A revisitación of the Förster energy transfer near a metallic spherical nanoparticle: (1) efficiency enhancement or reduction? (2) the control of the Förster radius of the unbounded medium. (3) the impact of the local density of states,” *J. Chem. Phys.* **139**, 244302 (2013).
- [16] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li y M. Stockman, “Plasmon hybridization in nanoparticle dimers,” *Nano Lett.* **4**, 899–903 (2004).
- [17] V. Faessler, C. Hrelescu, A. A. Lutich, L. Osinkina, S. Mayilo, F. Jäckel y J. Feldmann, “Accelerating fluorescence resonance energy transfer with plasmonic nanoresonators,” *Chem. Phys. Lett.* **508**, 67–70 (2011).
- [18] P. Ghenuche, M. Mivelle, J. de Torres, S. B. Moparthi, H. Rigneault, N. F. V. Hulst, M. F. García-Parajó y J. Wenger, “Matching nanoantenna field confinement to FRET distances enhances Förster energy transfer rates,” *Nano Lett.* **15**, 6193–6201 (2015).

- [19] S. Bidault, A. Devilez, P. Ghenuche, B. Stout, N. Bonod y J. Wenger, “Competition between Förster resonance energy transfer and donor photodynamics in plasmonic dimer nanoantennas,” *ACS Photonics* **3**, 895–903 (2016).
- [20] J. de Torres, M. Mivelle, S. B. Moparthi, H. Rigneault, N. F. V. Hulst, M. F. García-Parajó, E. Margeat y J. Wenger, “Plasmonic nanoantennas enable forbidden Förster dipole-dipole energy transfer and enhanced the fret efficiency,” *Nano Lett.* **16**, 6222–6230 (2016).
- [21] J. Ren, T. Wu, B. Yang y X. Zhang, “Simultaneously giant enhancement of Förster resonance energy transfer rate and efficiency based on plasmonic excitations,” *Phys. Rev. B* **94**, 125416 (2016).
- [22] J. R. Zurita-Sánchez y A. I. Tec-Chim, “Quasi-static potential created by an oscillating dipole in the vicinity of two dielectric spheres (dimer): inversion transformation method,” *J. Opt.* **16**, 065002 (2014).
- [23] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig y M. Vollmer, “Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping,” *Phys. Rev. B* **48**, 18178–18188 (1993).
- [24] E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*, vol. 4 (Academic Press, San Diego, 1998).
- [25] V. V. Klimov y D. V. Guzatov, “Optical properties of an atom in the presence of a two-nanosphere cluster,” *Quantum Electron.* **37**, 209–230 (2007).
- [26] Thermofisher Scientific, “Fluorescence spectraviewer,” www.thermofisher.com/mx/es/home/life-science/cell-analysis/labeling-chemistry/fluorescence-spectraviewer.html. Accesado: mayo de 2016.
- [27] Fluorophores.org, “Data of fluorescent dyes, properties and applications,” <http://www.fluorophores.tugraz.at/substance/490>. Accesado: mayo de 2016.