



Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Física

Mestrado em Física

**Nanoestruturas Plasmônicas para  
Aplicações em Ótica Não Linear**

Anderson Monteiro Amaral

Dissertação de Mestrado

Recife  
14 de fevereiro de 2012



Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Física

Anderson Monteiro Amaral

## **Nanoestruturas Plasmônicas para Aplicações em Ótica Não Linear**

*Trabalho apresentado ao Programa de Mestrado em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.*

Orientador: *Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo*  
Co-orientador: *Prof. Dr. Edilson Lucena Falcão Filho*

Recife  
14 de fevereiro de 2012

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Vimário Carvalho da Silva, CRB 4-1204.

Amaral, Anderson Monteiro.

Nanoestruturas plasmônicas para aplicações em  
ótica não linear. / Anderson Monteiro Amaral. –  
Recife: O Autor, 2012.  
xx, 117 f.: fig. tab.

Orientador: Prof. Cid Bartolomeu de Araújo.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de  
Pernambuco. CCEN. Física, 2012.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Nanotecnologia. 2. Plasmônica. 3. Ótica não linear.  
4. Transições de dipolo magnético. I. Araújo, Cid  
Bartolomeu de (orientador). II. Falcão Filho, Edílson  
Lucena (co-orientador). Título.

620.5

(22. ed.)

FQ 2012-007



Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Física – CCEN  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil  
Fone (++) 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (++) 55 81) 3271-0359  
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: [posgrad@df.ufpe.br](mailto:posgrad@df.ufpe.br)

---

## Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

---

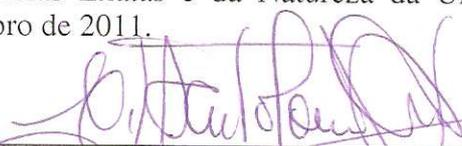
Anderson Monteiro Amaral

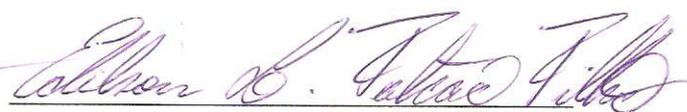
### *NANOESTRUTURAS PLASMÔNICAS PARA APLICAÇÕES EM ÓPTICA NÃO LINEAR*

A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araujo (Presidente e Orientador), Edilson Lucena Falcão Filho (Co-orientador), Sergio Machado Rezende, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco e Luiz Carlos Sampaio Lima, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Rio de Janeiro, consideram o candidato:

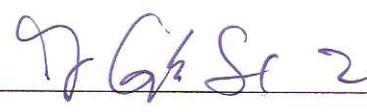
Aprovado                      ( ) Reprovado                      ( ) Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em 21 de dezembro de 2011.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Cid Bartolomeu de Araujo  
Presidente e Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Edilson Lucena Falcão Filho  
Co-Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Sergio Machado Rezende

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Luiz Carlos Sampaio Lima



# Agradecimentos

Inicialmente gostaria de agradecer aos meus pais, Adailton e Sandra. Sem seu carinho, apoio, suporte e incentivo oferecidos, nada disto seria possível. Também devo dizer que enquanto meu pai me serviu de grande inspiração para perseverar nos estudos, sou grato ao meu avô Romualdo pelo seu exemplo na resolução mágica de problemas, por caminhos bastante criativos. Estas foram minhas fortes inspirações para embrenhar-me no mundo da física.

Devo agradecer também à toda minha família, especialmente a paterna, pela paciência comigo em meu isolamento mesmo estando relativamente próximo. Outra pessoa que requisi-tei muita paciência, e precisarei de um pouco mais, é minha amada Jéssica, quem me tolerou e compreendeu ao longo de bastante tempo.

Em minha jornada científica, tenho muito a agradecer inicialmente ao prof. Sebastião, que me apresentou a ótica, e me garantiu acesso a um estimulante espaço na UnB. Ambiente este compartilhado com meu eterno amigo Fábio Lacerda, o sábio Fábio Nakagomi, e a inconstante Rayssa. Muita diversão.

Saindo de Brasília, fui muito bem acolhido no DF pelo prof. Cid, que me apresentou o mundo da ótica não linear e da plasmônica. Sua orientação e energia servirão sempre de exemplo para mim. Também foi muito importante na minha formação o suporte dado pelo prof. Edilson, que me instigou a perseverar em resultados que eu dispunha de pouca fé, e me apresentou ao mundo das simulações. Agradeço também especialmente aos profs. Antônio Azevedo, Ernesto Raposo, Lúcio Acioli, Flavio Aguiar, e Adriaan Schakel, que me dedicaram parte de suas córneas na leitura de minhas letras miúdas. É essencial agradecer também aos técnicos, que mantêm a estrutura do DF em funcionamento. Falo com especial atenção à Alexandra e à Flávia, sempre muito prestativas e atenciosas.

Não posso esquecer de falar daqueles que me acompanharam mais de perto ao longo desse período, Murilo, Hans, Javier e Douglas. Muito de útil e inútil foi discutido entre nós. Outras interações interpessoais de ordem perturbativa superior bastante interessantes ocorridas no DF se deram com os prezados Betson, Heloísa e a Rebecca.

Tantas são as pessoas importantes numa dada jornada espalhadas por potenciais repulsivos que é impossível nomeá-las todas. Para finalizar, esta lista certamente não estaria completa sem agradecer ao Fábio Diniz pelos furiosos embates filosóficos e ao Ítalo pelos longos devaneios.



*A vida é dura.*  
*A maldade, infinita.*

—PEDRO AUGUSTO MATOS RODRIGUES



# Resumo

Nesta Dissertação são analisadas teoricamente duas aplicações da plasmônica a problemas de interesse corrente em ótica não linear: Não linearidades óticas efetivas de nanocompósitos contendo inclusões metálicas elipsoidais, e a amplificação do campo eletromagnético em frequências óticas no espectro visível devido à presença de nanoestruturas metálicas. No primeiro estudo, foram obtidas as susceptibilidades não lineares efetivas de terceira e quinta ordens para um nanocompósito em função das propriedades de nanopartículas elipsoidais (nanoarroz e nanocascas). Mostra-se também que para inclusões metálicas ocorre um crescimento das não linearidades do metal por várias ordens de grandeza na ressonância de plásmon. No outro estudo é mostrado como se pode obter um engrandecimento dos campos elétrico e magnético em frequências no visível pela utilização de nanofios cuja seção transversal é tipo U (*U Split-Ring Resonators*). Uma característica importante desta proposta é que ela é realizável pelas atuais técnicas litográficas. As simulações numéricas realizadas demonstram um aumento do campo elétrico maior que 250 e do campo magnético maior que 25 em todo o espectro visível, e que o comprimento de onda da ressonância é principalmente determinado pela profundidade do U. A determinação disto explica o fato de mesmo sendo uma geometria bastante conhecida, uma magnificação considerável do campo magnético em frequências no visível nunca haviam sido reportados na literatura. Aplicações em potencial para esta geometria estão na indução de transições de dipolo magnético em frequências no visível e metamateriais.

**Palavras-chave:** Plasmônica, ótica não linear, nanocompósitos, *U split-ring resonator*, transições de dipolo magnético, metamateriais



# Abstract

This Dissertation analyzes theoretically two plasmonic applications to current nonlinear optics' problems: Effective optical nonlinearities of nanocomposites containing metallic ellipsoidal inclusions, and the electromagnetic field enhancement at optical frequencies in the visible spectrum due to the proximity to metallic nanostructures. In the first study, the composite effective third and fifth order nonlinear susceptibilities were obtained as a function of the properties of ellipsoidal nanoparticles (nanorice and nanoshells). It was also shown that for metallic inclusions the metal nonlinearity is enhanced by many orders of magnitude. In the other study it was shown how to use nanowires with an "U"-like cross-section (U Split-Ring Resonators) for enhancing the electric and magnetic fields at visible frequencies. An important characteristic of this proposal is that it is realizable by current lithographic techniques. The numeric simulations showed that the electric field can be enhanced by a factor greater than 250, and the magnetic field enhancement is larger than 25 over the entire visible spectrum. It was also determined that the resonance wavelength is mainly determined by the U depth. This fact explains why even being a widely known geometry, considerable magnetic field enhancements at visible frequencies were never reported on literature. Potential applications for this geometry are inducing magnetic dipole transitions and metamaterials.

**Keywords:** Plasmonics, nonlinear optics, nanocomposites, U Split-Ring Resonators, magnetic dipole transitions, metamaterials



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentos de plasmônica</b>	<b>5</b>
2.1	Introdução	5
2.2	Modelo de Drude para elétrons em metais	6
2.2.1	Limitações do modelo de Drude	9
2.3	Tratamento quântico para os elétrons de condução	12
2.3.1	O modelo de Drude como um limite do caso quântico	15
2.3.2	Efeitos de blindagem no metal	16
2.4	Plásmons de volume	18
2.5	Plásmons de superfície	19
2.5.1	Plásmons superficiais no modelo de Drude	22
2.5.2	Plásmons superficiais em materiais reais	24
2.5.3	Excitação de plásmons superficiais	26
2.5.4	Aplicações	28
2.6	Plásmons localizados	29
2.6.1	Efeitos geométricos no engrandecimento do campo elétrico local	31
2.6.2	Aplicações	32
<b>3</b>	<b>Ótica não linear e dispositivos plasmônicos</b>	<b>35</b>
3.1	Introdução	35
3.2	Noções de ótica não linear	36
3.2.1	Transições de dipolo elétrico	38
3.2.2	Taxas de transição em ressonâncias	46
3.2.3	Transições de dipolo magnético	48
3.3	Ótica e dispositivos plasmônicos	49
<b>4</b>	<b>Não linearidades em elipsoides metálicos</b>	<b>53</b>
4.1	Introdução	53
4.2	Elipsoide	54
4.3	Elipsoide com casca	61
4.4	Sintonia da ressonância de plásmem em partículas elipsoidais	63
4.5	<i>Ensembles</i> de partículas	64
4.6	Efeitos não lineares	66
4.6.1	Tratamento geral	66
4.6.2	Elipsoide sem casca	68

4.6.3	Campo efetivo numa casca elipsoidal	69
4.6.4	Elipsoide com casca	71
4.6.5	Limite esférico	73
4.7	Resultados para alguns compósitos	74
4.8	Perspectivas e comentários gerais	80
<b>5</b>	<b>Estabilidade espectral em dímeros plasmônicos híbridos</b>	<b>83</b>
5.1	Introdução	83
5.2	Método de elementos finitos	84
5.3	Simulações computacionais	85
5.4	Conclusão	90
<b>6</b>	<b>Nanofios tipo <i>U Split-Ring Resonator</i></b>	<b>91</b>
6.1	Introdução	91
6.2	Nanoantena tipo diabolô	91
6.2.1	Deslocamento para o vermelho	93
6.3	<i>U Split-Ring Resonator</i>	94
6.4	Simulações	95
6.5	Perspectivas	97
<b>7</b>	<b>Conclusão e perspectivas</b>	<b>101</b>
<b>A</b>	<b>Perturbação de Rayleigh-Schrödinger na matriz densidade</b>	<b>103</b>
<b>B</b>	<b>Expressões simplificadas para as derivadas do Capítulo 4</b>	<b>107</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>109</b>

# Lista de Figuras

2.1	Taça de Licurgo (séc. 4 D.C.) quando iluminada externamente (esquerda), ou internamente (direita) ou por trás.	5
2.2	Ajuste do modelo de Drude aos dados experimentais para a prata.	10
2.3	Ajuste do modelo de Drude aos dados experimentais para o ouro.	10
2.4	Representação esquemática do plásmon de volume. A aplicação de um campo elétrico uniforme a um metal gera duas superfícies com densidade uniforme de cargas $\sigma = \pm nex$ deslocadas de suas posições de equilíbrio por uma distância $x$ .	18
2.5	Representação esquemática do plásmon-poláriton superficial (SPP).	20
2.6	Relação de dispersão de Plásmon-Polárítions Superficiais em uma interface Ag-Ar de acordo com o modelo de Drude sem dissipação.	22
2.7	Partes real e imaginária de $k_+$ e $k_-$ em função da frequência angular $\omega$ .	22
2.8	Relações de dispersão para plásmons superficiais em interfaces de prata-ouro/ar-vidro.	24
2.9	Parte real de $k_{\pm}$ em interfaces prata-ouro/ar-vidro.	25
2.10	Comprimento efetivo de propagação em interfaces de prata e ouro.	26
2.11	(Esquerda) Configuração Kretschmann para excitação de plásmons superficiais via ondas evanescentes. (Direita) Excitação de SPP's utilizando uma grade de difração.	27
2.12	Interação entre um campo elétrico incidente $\mathbf{E}_0$ e uma partícula esférica de constante dielétrica $\epsilon_m$ imersa em um meio de constante dielétrica $\epsilon_h$ .	29
3.1	a) Representação esquemática do termo ressonante para soma de frequência em $\chi^{(2)}$ quando o estado fundamental possui energia $E_a$ , e $E_a < E_b < E_c$ . b), c) e d) são os diagramas de Feynman correspondentes aos termos explícitos na expressão (3.32).	44
3.2	Vários processos de espalhamento Raman entre os níveis vibracionais $a$ e $b$ . Os diagramas a) e b) representam, respectivamente, espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes espontâneos, enquanto os diagramas c) e d) representam espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes coerentes.	51
4.1	Sistema de coordenadas elipsoidais. A coordenada $\xi$ representa elipsoides, $\eta$ corresponde a hiperboloides de uma folha e $\zeta$ está associado a hiperboloides de duas folhas.	55

- 4.2 Ressonâncias de plásmon em elipsoides de prata imersos em água. Neste caso  $c = 30$  nm, e  $a = b$  em função  $a$ . A linha tracejada representa a SPR ao longo dos eixos degenerados ( $a$  e  $b$ ) enquanto a linha contínua representa a SPR ao longo do eixo de comprimento  $c$ . A intersecção representa a SPR da esfera, onde  $a = b = c$ . 63
- 4.3 Ressonância de plásmon em função dos parâmetros geométricos em nanocascas elipsoidais de prata sobre um caroço de sílica em água. 64
- 4.4 Quadrado do campo elétrico em nanocascas esféricas normalizado pelo valor onde não há caroço ( $r = 0$ ) em função do raio do caroço normalizado pelo raio externo. 74
- 4.5 Engrandecimento efetivo do campo dentro do elipsoide e  $R^{(3)}$  em função do comprimento de onda para elipsoides de prata cujos semieixos são 10 nm, 15 nm e 20 nm imersos em água. 76
- 4.6 Fatores  $R$  de crescimento das não linearidades de 5ª ordem para um compósito formado por elipsoides de prata cujos semieixos são 10 nm, 15 nm e 20 nm imersos em água 77
- 4.7 Engrandecimento efetivo do campo dentro do elipsoide e  $R^{(3)}$  em função do comprimento de onda para um compósito formado por elipsoides de ouro cujos semieixos são 10 nm, 50 nm e 80 nm imersos em água. 78
- 4.8 Engrandecimento efetivo do campo na casca metálica de prata de nanocompósitos formados por elipsoides de sílica recobertos por uma camada de 5 nm de prata imersos em água. 79
- 4.9 Fatores  $R$  de crescimento das não linearidades de 5ª ordem para um compósito formado por elipsoides de sílica recobertos por uma camada de 5 nm de prata imersos em água. 81
- 5.1 (a) Parâmetros geométricos das estruturas simuladas.  $L$  é o comprimento de cada monômero,  $0 < h < L$  é a profundidade do corte lateral, e  $g$  é o *gap* de separação entre as estruturas. O campo elétrico foi mantido polarizado na direção vertical da figura, enquanto a luz propagava na direção  $x$ . Exemplos do perfil espacial do campo elétrico local nas geometrias híbrida (b) e gravata borboleta (c). As regiões em vermelho possuem campos mais elevados que nas regiões em azul. 85
- 5.2 Dímeros híbridos de prata (a,b,c) e ouro (d,e,f). Todas as propriedades apresentadas foram extraídas de um ponto a 1nm de separação da ponta no *gap*. (a,d) Magnitude do campo elétrico como função do comprimento de onda. (b,e) Note que para ambos os materiais há um valor mínimo para o comprimento de onda de plásmon da estrutura. (c,f) O campo elétrico aumenta monotonicamente com a profundidade de corte, como esperado devido ao aumento da agudeza da ponta. 86
- 5.3 Dependência de  $\lambda_{SPR}$  com o corte lateral normalizado em um dímero de ouro com  $L = 115$  nm e  $w = 40$  nm. 87

- 5.4 (a) Dependência de  $\lambda_{SPR}$  em dímeros de nanofios de ouro com  $w = 40$  nm em função de  $L$  e do corte lateral normalizado.  $+, \Delta, \square$  e  $\times$  representam, respectivamente,  $L = 80, 115, 150, 180$  nm. (b) Mantendo-se  $L = 115$  nm e variando-se a largura  $w$ . Nesta figura,  $+, \Delta, \square$  e  $\times$  representam, respectivamente,  $w = 40, 60, 90, 120$  nm. 88
- 5.5 (a) Variação máxima de  $\lambda_{SPR}$  durante o processo de corte e (b) tamanho da variação na profundidade de corte máxima que resulta numa variação em  $\lambda_{SPR}$  menor que 1 nm. Estruturas com  $w = 40$  nm e altura variável são representadas por bolas vermelhas enquanto para  $L = 115$  nm e variação na largura são quadrados pretos. 88
- 5.6 Sintonia da ressonância de plásmon para variações em  $L$  (a, onde  $w = 40$  nm) e  $w$  (b, onde  $L = 115$  nm) para gravatas borboleta ( $\blacktriangle$ ), e os dímeros híbrido ( $\blacksquare$ ) e de dipolos retangulares ( $\bullet$ ). A inclinação  $m$  das curvas em (a) é dada por  $m(\blacksquare) = 1, 2$ ,  $m(\bullet) = 1, 7$  e  $m(\blacktriangle) = 1, 5$ , enquanto em (b) obtém-se  $m(\blacksquare) = -0, 5$ ,  $m(\blacktriangle) = -0, 4$ . 89
- 5.7 ECL-E para variações com  $L$  (a) e  $w$  (b) para gravatas borboleta ( $\blacktriangle$ ), e os dímeros híbrido ( $\blacksquare$ ) e de dipolos retangulares ( $\bullet$ ). 89
- 6.1 Representação da nanoantena tipo diabolô. 92
- 6.2 Comprimento de onda da ressonância de plásmon para um dímero de esferas em função da separação  $d$  entre as esferas. 93
- 6.3 Representação esquemática do U-SRR (*U Split-Ring Resonator*) 94
- 6.4 Perfil espacial de ECL-E e ECL-H para a estrutura U-SRR. 95
- 6.5 Espectros de ECL-E, e ECL-H para diferentes valores de  $w$  em nanofios U-SRR. 96
- 6.6 Mesma geometria que na figura 6.4, para radiação incidente de comprimento de onda  $\lambda = 580$  nm. (a) A magnitude dos campos elétricos próximo às pontas no *gap* e nas pontas externas são da mesma ordem de magnitude. (b) Note aqui que uma corrente elétrica do lado direito do U gera uma região com campo magnético elevado. Este padrão para o campo magnético é o esperado para uma corrente senoidal na superfície. 97
- 6.7 (a) Comprimento de onda da ressonância de plásmon versus  $w$ . Note que neste caso onde  $w = d/2$ , a relação entre  $\lambda$  e  $w$  é aproximadamente linear. (b) ECL-H é sempre maior que 25 para frequências no visível para U-SRR's de prata. 98
- 6.8 (a) O comprimento de onda da ressonância de plásmon aumenta monotonicamente com  $d$ . Como uma boa aproximação pode-se ajustar a curva por uma parábola, para propósitos de sintonização. (b) O ECL-H é maior para fios mais estreitos (maiores valores de  $d$ ). 99



# Lista de Tabelas

2.1	Dados obtidos a partir do ajuste teórico pelo modelo de Drude, energia de transição interbanda e seu respectivo comprimento de onda.	11
2.2	Parâmetros de blindagem para o ouro e a prata	17
2.3	Comprimento de onda (nm) de plásmon para algumas configurações metal/isolante obtido por meio da equação (2.68)	23
2.4	Comprimentos de onda (nm) das ressonâncias de plásmon superficial obtidas a partir da figura 2.8	25
2.5	Comprimento de onda (nm) da ressonância de plásmon localizado para esferas metálicas em algumas configurações metal-hospedeiro no regime quase estático.	31



# CAPÍTULO 1

## Introdução

A ótica moderna pode ser dividida em alguns grandes tópicos. Temos, por exemplo,

- Ótica quântica.
- Metamateriais e meios complexos.
- Interações óticas com a matéria condensada e fenômenos ultrarrápidos.
- Ótica não linear.
- Nano-ótica, fotônica e plasmônica.
- Física de altos campos e attociência.

Cada um destes tópicos é bastante complexo, e possui uma vasta literatura associada. Vastas também são as interações entre cientistas especializados em tópicos distintos.

Esta Dissertação discute de forma mais específica algumas formas de utilizar nanoestruturas plasmônicas para aplicações em ótica não linear. Os plásmons são oscilações coerentes do gás de elétrons em meios condutores, e sua manipulação vem sendo estudada com maior atenção em ótica desde a década de 90. A grande motivação na comunidade acadêmica ao estudar este tipo de sistema se deve às aplicações em potencial. Para se ter ideia, de uma forma geral, todos os tópicos descritos acima podem se beneficiar do uso de estruturas plasmônicas. Por exemplo:

1. Em ótica quântica, pode-se guiar fótons por distâncias nanométricas sem perda de coerência [1].
2. Muitos metamateriais utilizam estruturas plasmônicas para seu funcionamento [2].
3. Na matéria condensada pode-se aumentar a eficiência de células solares [3].
4. Fenômenos óticos não lineares podem ser amplificados por muitas ordens de grandeza nas proximidades de uma estrutura plasmônica [4].
5. Pode-se concentrar a luz em regiões menores que o comprimento de onda, o que leva à nano-ótica [5].
6. E por último, mas não finalmente, pode-se gerar estruturas que amplificam o campo elétrico suficientemente para geração de altos harmônicos óticos [6].

A plasmônica é portanto uma importante fronteira em ótica, e uma visão geral sobre seus fundamentos são apresentados no Capítulo 2. Discutem-se inicialmente neste capítulo alguns aspectos teóricos de dois modelos que descrevem metais, o de Drude (caso clássico), e o de Lindhard (caso quântico). O modelo de Drude é largamente utilizado na literatura de plasmônica, e justamente devido a isto fala-se também das suas principais limitações. Posteriormente são apresentados os conceitos de plásmom volumar, superficial e localizado, e algumas aplicações nas mais variadas áreas da ótica.

Antes de descrevermos os resultados originais deste trabalho, são apresentados no Capítulo 3 alguns aspectos de ótica não linear relacionados com os problemas abordados nos Capítulos 4 e 5. Em resumo, fenômenos óticos não lineares ocorrem quando existem feixes de luz muito intensos. Esta é uma área que possui uma fenomenologia muito rica, e uma boa introdução geral pode ser vista em [7]. A breve introdução apresentada no Capítulo 3 tem como objetivo familiarizar o leitor com a ótica não linear e também mostrar a utilidade de plasmônica neste tipo de aplicação. Em nanoestruturas metálicas, as oscilações coerentes dos elétrons (plásmons) podem entrar em ressonância com a luz de um dado feixe incidente. Nesta situação é induzido um grande acúmulo de carga na superfície do metal, o que gera grandes campos elétricos nas proximidades da nanoestrutura. Esta é uma das grandes vantagens em se utilizar a plasmônica: Obter grandes campos eletromagnéticos sem necessariamente utilizar fontes de luz mais intensas.

No Capítulo 4 são apresentados os primeiros resultados originais desta Dissertação, onde são calculados os crescimentos das não linearidades óticas na ressonância de plásmom para partículas metálicas elipsoidais. Da forma como é tratada, esta é uma aplicação pouco usual, pois o material não linear é o próprio metal. Deve-se recordar que, em metais reais, o campo elétrico penetra por uma pequena distância. Em partículas metálicas nanométricas pode haver um campo elétrico significativo em todo o seu interior, e as altas suscetibilidades não lineares dos metais permitem a detecção de fenômenos não lineares num nível macroscópico mesmo com baixas concentrações de partículas. A motivação para este estudo resultou do trabalho experimental [8] onde foram determinadas as susceptibilidades de terceira e quinta ordens de nanocascas de sílica-ouro na região do infravermelho próximo. O tratamento teórico desenvolvido neste trabalho visou a generalização dos casos estudados em [8] e [9], onde as partículas possuem simetria esférica. A geometria elipsoidal foi escolhida por dois motivos principais: Existe uma solução analítica para o problema estático, e ao tomar os limites adequados pode-se particularizar para várias outras geometrias. A contribuição desta Dissertação consiste na obtenção das susceptibilidades efetivas de quinta ordem para coloides contendo inclusões elipsoidais e as de terceira e quinta ordens para nanocascas elipsoidais não lineares. Até o presente momento não se conhece na literatura deduções para tais propriedades. Conhece-se apenas tratamentos para não linearidades de terceira ordem em elipsoides [10] e para não linearidades em caroços de nanocascas elipsoidais [11]. Boas referências ao tratamento matemático inicial deste capítulo são o livro do Stratton [12] e o de Bohren e Huffman [13].

A obtenção de informações quantitativas na interação entre a luz e estruturas de geometria complexa requer o uso de cálculos numéricos. Há várias técnicas numéricas para resolver as equações de Maxwell, e uma das mais importantes é denominada por método de elementos finitos (*Finite Element Method-FEM*). Nos capítulos 5 e 6 são apresentadas interações entre

a luz e estruturas de geometria complexa. A implementação utilizada de FEM é o aplicativo COMSOL MULTIPHYSICS 4.0. No intuito de dominar as técnicas associadas a este tipo de cálculo, foi desenvolvido no capítulo 5 uma extensão do conjunto de simulações realizado em [14]. Na referência, mostra-se as vantagens de se utilizar um dímero híbrido entre dímeros plasmônicos de retângulos e prismas. Uma das novidades nesta Dissertação é a introdução de um parâmetro geométrico  $h$  que realiza uma transição suave entre as duas geometrias limite. Da transição geométrica, pode-se observar uma faixa de valores de  $h$  onde a posição espectral da ressonância de plásmom depende pouco da geometria da estrutura plasmônica. Este resultado pode ser significativo no projeto de estruturas onde o alargamento espectral inhomogêneo da ressonância de plásmom é indesejado, como no projeto de sensores moleculares.

Para finalizar, é apresentada no capítulo 6 uma proposta de nanoestrutura plasmônica que exhibe um considerável aumento para o campo magnético oscilando com frequência no espectro visível. Em geral, quando se fala de aplicações em plasmônica não se dá muita importância aos efeitos magnéticos. Isto porque em geral os fenômenos magnéticos são muito pequenos para grandes frequências do campo magnético [15]. Existe uma notável exceção justamente nas pesquisas em metamateriais, onde é necessário que os materiais apresentem permeabilidades magnéticas efetivas não nulas [16]. O desenvolvimento de metamateriais que operem em frequências óticas é uma área de pesquisa em grande atividade nos tempos recentes devido à aplicações como capas de invisibilidade e lentes perfeitas [17, 18]. Apesar disto, o objetivo aqui é similar ao de [19], onde se busca confinar e engrandecer o campo magnético. Considerando o grande desafio associado a obtenção de uma estrutura com resposta magnética em frequências no visível, foi projetada uma estrutura tipo *U Split-Ring Resonator* que exhibe as propriedades desejadas de sintonia geométrica da ressonância de plásmom no espectro visível e significativa amplificação do campo magnético ( $>25$ ). Como uma primeira aplicação em potencial, pensa-se em investigar a elevação da amplitude de transições de dipolo magnético em íons de terras raras situados nas vizinhanças das nanoestruturas metálicas.

No Capítulo 7 são apresentadas as conclusões deste trabalho e suas perspectivas.



## Fundamentos de plasmônica

### 2.1 Introdução

Apesar de estudada com maior ênfase a partir dos anos 1990, estruturas plasmônicas são utilizadas pelo homem há muitos séculos. Por exemplo, o vidro que compõe a taça de Licurgo (séc. 4 D.C. - Ver figura 2.1) possui nanocristais de ouro cujas ressonâncias de plásmon definem sua coloração [2]. Para compreender o fato de que quando iluminada externamente por luz branca a coloração da taça é verde, enquanto que ao se introduzir a fonte de luz branca em seu interior sua coloração modifica-se para vermelho, as descrições matemáticas do eletromagnetismo e dos metais são necessárias.



Figura 2.1: Taça de Licurgo (séc. 4 D.C.) quando iluminada externamente (esquerda), ou internamente (direita) ou por trás.

Com o advento das equações de Maxwell e da descoberta de Thomson que as correntes elétricas em fios metálicos eram compostas de partículas de carga negativa, modelos que descrevem o comportamento de metais começaram a surgir, sendo o modelo de Drude o primeiro de relevância entre estes [20]. Combinando as equações de Maxwell com modelos que descrevem efetivamente o comportamento físico dos metais, pode-se identificar que sob determinadas condições é possível excitar modos coerentes de oscilação da densidade de carga (oscilações de plasma<sup>1</sup>, ou plásmons<sup>2</sup>).

<sup>1</sup>Neste trabalho, falo especificamente de metais; contudo, uma vez que para plasmas “gasosos” não relativísticos os íons positivos são muito mais lentos que os elétrons, a aproximação descrita posteriormente de íons fixos também é válida neste caso [21]. Desta forma, parte do que tratarei aqui é similar para plasmas nestas condições.

<sup>2</sup>No contexto deste trabalho o termo plásmon não está associado ao quanta de oscilação de plasma, mas sim ao fenômeno clássico de oscilação coerente da nuvem eletrônica.

Uma consequência interessante que surge em frequências óticas é que neste regime a constante dielétrica dos metais varia muito rapidamente [22] (podendo inclusive mudar de sinal). A depender da disposição geométrica do sistema e da frequência da radiação eletromagnética pode-se excitar um plásmom ressonante no metal. As ressonâncias de plásmom possuem uma característica bastante geral: confinam os campos eletromagnéticos próximo à superfície do metal. Esta é a característica mais importante dos plásmons nas aplicações em ótica não linear. O confinamento pode intensificar os efeitos não lineares por várias ordens de grandeza.

Dadas estas considerações gerais acerca de plasmônica, serão descritos a seguir neste capítulo dois modelos que podem ser utilizados para explicar o comportamento de metais: O modelo de Drude (caso clássico), e o desenvolvimento de Ehrenreich [23] para a constante dielétrica de Lindhard (caso quântico); em seguida, serão introduzidos os conceitos de plásmons de volume (ocorrem dentro de um metal), superfície (ocorrem em interfaces metal-isolante) e localizados (quando a estrutura de metal tem dimensões da ordem de nanômetros).

## 2.2 Modelo de Drude para elétrons em metais

A primeira descrição bem sucedida de algumas das propriedades físicas de um metal por primeiros princípios foi realizada por Drude. Ele desenvolveu um modelo clássico que consegue explicar com sucesso as condutividades AC, DC e o efeito Hall. Algumas precauções devem ser tomadas ao considerar neste modelo as propriedades térmicas do gás de elétrons livres: a explicação correta exige uma descrição tipo gás quântico de férmions [20]. No entanto, em termos de interações entre estruturas metálicas e luz, pode-se dizer de forma bastante geral que apenas as propriedades elétricas desempenham um papel relevante. Devido a isto, o modelo de Drude é bastante utilizado e citado na literatura de plasmônica.

O objetivo desta seção é encontrar a constante dielétrica complexa associada ao metal. Há essencialmente duas alternativas: (i) Pode-se deduzir a condutividade do metal e utilizar a relação fundamental entre a constante dielétrica e condutividade [24],

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = 1 + \frac{i\sigma(\mathbf{k}, \omega)}{\omega\varepsilon_0}, \quad (2.1)$$

(ii) também é possível obter  $\varepsilon$  de forma direta. Por simplicidade, será apresentado aqui o tratamento à segunda maneira, muito próximo àquele utilizado na referência [20].

Conhecendo os resultados dos experimentos de Thomson, Drude formulou algumas hipóteses na tentativa de descrever classicamente o comportamento dos elétrons num metal. Uma vez que os elétrons se movem facilmente nos metais, por simplicidade, pode-se considerar os elétrons como um gás clássico ideal. Também era conhecido que existe uma pequena resistência ao fluxo de carga, que ele associou às colisões entre os elétrons e os íons positivos fixos.

As hipóteses básicas do modelo são:

1. Os elétrons se comportam como partículas livres entre colisões sucessivas;
2. Os elétrons possuem uma probabilidade por unidade de tempo,  $\frac{1}{\tau}$ , de colidirem com os íons, onde  $\tau$  é o tempo médio entre as colisões;

3. As colisões relevantes ocorrem apenas entre os elétrons e os íons. Colisões elétron-elétron são desprezíveis<sup>3</sup>.

Partindo destas hipóteses, podemos descrever o comportamento eletrônico segundo este modelo. Suponha que haja uma força externa  $\mathbf{f}(t)$  atuando por um tempo infinitesimal sobre um elétron de momento  $\mathbf{p}_{nc}(t)$ . No intervalo de tempo  $dt$  existe a probabilidade  $\frac{dt}{\tau}$  de um dado elétron sofrer uma colisão. Se este elétron não colidir com um íon, a probabilidade de não haver uma colisão num tempo  $dt$  é  $1 - \frac{dt}{\tau}$ , e seu momento após este intervalo é dado em primeira ordem por

$$\mathbf{p}_{nc}(t + dt) = \mathbf{p}_{nc}(t) + \mathbf{f}(t)dt + \mathcal{O}(dt^2). \quad (2.2)$$

Uma vez que as colisões redirecionam aleatoriamente o elétron, o momento médio<sup>4</sup> dos elétrons espalhados será  $\mathbf{p}_c(t + dt) = 0$ . Desta forma, o momento médio associado a todos os elétrons após um tempo  $dt$  é

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(t + dt) &= \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) [\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + \mathcal{O}(dt^2)] + \frac{dt}{\tau} [0], \\ &= \mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt - \frac{dt}{\tau}\mathbf{p}(t) + \mathcal{O}(dt^2). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Desprezando os termos de segunda ordem em  $dt$ , temos a equação de movimento para os elétrons sob ação de uma força externa  $\mathbf{f}(t)$ :

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} + \frac{1}{\tau}\mathbf{p} = \mathbf{f}(t). \quad (2.4)$$

O elétron efetivo descrito pela equação de movimento acima é uma partícula pontual. Este comportamento é válido desde que o livre caminho médio dos elétrons  $l_t = v_f\tau \ll \delta$ , onde  $\delta$  é o comprimento de penetração da radiação no metal  $\delta = \frac{c}{\kappa\omega}$ ,  $v_f$  é a velocidade de Fermi e  $\tau$  é o tempo médio entre colisões [25]. Uma explicação mais detalhada destas condições será apresentada mais adiante, na subseção 2.3.1. Para os propósitos desta seção, basta considerar o elétron como uma partícula pontual clássica interagindo com o campo elétrico associado à luz de frequência angular  $\omega$ .

A força externa  $\mathbf{f}(t)$  que atua nos elétrons é a força de Lorentz. Usualmente não é necessário considerar o termo magnético. Recordando do eletromagnetismo que  $|\mathbf{B}| = |\mathbf{E}|/c$ , e que para metais em geral [20]

$$|\mathbf{v}| \leq v_f \approx 10^{-2}c \ll c, \quad (2.5)$$

o termo de interação com o campo magnético da luz é muito pequeno e vale a aproximação

$$\mathbf{f} = (-e) [\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}] \approx -e\mathbf{E}. \quad (2.6)$$

<sup>3</sup>Será mostrado a seguir que de fato para comparar os metais de interesse com um modelo quântico, as interações elétron-elétron levam a importantes correções na constante dielétrica. As interações elétron-íon são importantes para se descrever, por exemplo, a formação de bandas de energia.

<sup>4</sup>Numa média orientacional.

Uma vez que pacote de ondas correspondente ao elétron é muito menor que o comprimento de onda da radiação, o elétron não enxerga qualquer variação espacial no campo elétrico, e a aproximação de dipolo elétrico é essencialmente exata:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re} \left\{ \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right\} \approx \text{Re} \left\{ \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \right\}. \quad (2.7)$$

A aproximação (e a origem da nomenclatura) serão detalhados na seção 2.6, onde se trata de plásmos localizados. Daqui em diante consideraremos que as partes real e imaginária de  $\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$  sejam linearmente independentes, e portanto pode-se obter os parâmetros físicos a partir das partes reais das expressões que se seguem. Denotando por  $m_e$  a massa do elétron, tem-se que a equação de movimento pode ser escrita em termos da posição  $\mathbf{r}$  do elétron como

$$m_e \left[ \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right] = -e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (2.8)$$

Apenas a solução da equação não homogênea é de interesse aqui, uma vez que o deslocamento eletrônico associado ao gás ideal de elétrons possui polarização média nula. Desta forma,

$$\mathbf{r} = \frac{e}{m_e} \frac{1}{\omega^2 + i\omega/\tau} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (2.9)$$

Este deslocamento está associado à polarização induzida no meio pelo campo elétrico associado à luz incidente. Supondo que a densidade de elétrons seja  $n$  no volume  $V$ , esta polarização é dada pela média volumétrica do momento de dipolo induzido nos elétrons em  $V$ :

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_{e^- \text{ em } V} (-e) \mathbf{r}_i = -ner \mathbf{r} = -\frac{ne^2}{m_e} \frac{1}{\omega^2 + i\omega/\tau} \mathbf{E}. \quad (2.10)$$

Da definição do deslocamento elétrico, pode-se encontrar a constante dielétrica associada aos elétrons de condução num metal

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_{cond} \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (2.11)$$

$$\epsilon_{cond} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau}, \quad (2.12)$$

e

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e \epsilon_0}}, \quad (2.13)$$

onde  $\omega_p$  é conhecida como frequência de plasma. O comportamento descrito na equação (2.12) representa apenas os elétrons de condução, mas os elétrons ligados ao íon positivo também desempenham um papel importante na constante dielétrica. Estes podem ser levados em consideração através de uma simples modificação na equação de movimento. Uma vez que os tais elétrons estão ligados ao íon, pode-se adicionar ao lado direito de (2.8) um termo  $-\omega_j^2 \vec{r}$  representando em primeira aproximação o potencial de confinamento de elétrons no nível atômico  $j$ .

De forma similar aos passos apresentados anteriormente, vê-se que para os elétrons ligados

$$\mathbf{r}_j = \frac{e}{m_{e,j}} \sum_{j=1}^N \frac{1}{\omega^2 - \omega_j^2 + i\omega/\tau_j} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (2.14)$$

de onde, por analogia,

$$\epsilon_{lig} = 1 + \sum_{j=1}^N \frac{\omega_{p,j}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_j}. \quad (2.15)$$

Valores típicos de  $\omega_j$  para os elétrons nos mais variados níveis atômicos abrangem frequências do visível aos raios-X. Entretanto, uma vez que o interesse aqui é para  $\omega$  em frequências no visível, os termos associados aos elétrons ligados podem ser simplificados. Supondo que haja elétrons ocupando  $N - 1$  níveis  $\omega_j$  e a banda de condução ( $\omega_N = 0$ ) podemos aproximar a constante dielétrica por  $\epsilon \approx 1 + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\omega_{p,j}^2}{\omega_0^2} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau}$ . Definindo  $\epsilon_\infty = 1 + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\omega_{p,j}^2}{\omega_0^2}$ , pode-se afirmar que a constante dielétrica do metal é

$$\epsilon = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau}. \quad (2.16)$$

O modelo de Drude é essencialmente muito simples, e ajusta muito bem o comportamento de metais importantes para plasmônica, como a prata e o ouro, numa vasta região de frequências. Estes dois metais são bastante utilizados em estruturas operando em frequências óticas pois, como metais nobres, apresentam baixa absorção e os valores de  $\omega_p$  e  $\epsilon_\infty$  são adequados para sintonizar a frequência de plásmem no visível e infravermelho próximo. Contudo, não é um requisito fundamental utilizar metais nobres. Pode-se por exemplo projetar estruturas que utilizam semicondutores [26], óxidos metálicos condutores [27] e mesmo grafeno [28]. Materiais não metálicos são geralmente mais adequados para aplicações em maiores comprimentos de onda, uma vez que  $\omega_p \propto \sqrt{n}$  (ver eq. (2.13)), e os materiais com maior densidade de portadores na banda de condução são os metais [26].

Nas figuras 2.2 e 2.3 foram ajustados os valores experimentais medidos por Johnson e Christy [22] para as partes real e imaginária da constante dielétrica ( $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$ , respectivamente) a partir da expressão acima em termos da energia do fóton incidente. Os parâmetros de ajuste das curvas exibidas são dados na tabela 2.1. Os gráficos para a parte imaginária mostram claramente que a partir de uma dada energia a absorção aumenta consideravelmente e a descrição do metal por meio deste modelo não é mais válida. Isto ocorre pois a energia dos fótons incidentes é suficiente para que ocorram transições interbanda ( $\hbar\omega \geq E_{interbanda}$ ) [29]. A energia  $E_{interbanda}$  representa portanto um limite para a validade do modelo de Drude. Para que se possam descrever analiticamente transições interbanda exige-se uma descrição quântica do problema.

### 2.2.1 Limitações do modelo de Drude

As figuras 2.2 e 2.3 mostram que o modelo de Drude descreve muito bem o comportamento da constante dielétrica da prata e do ouro até a energia  $E_{interbanda}$ , mas existem outras limitações inerentes ao modelo e é importante conhecê-las.

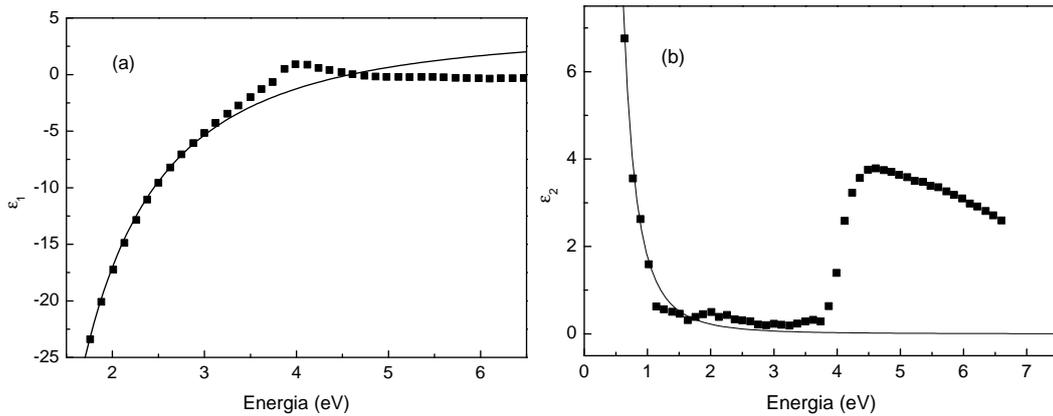


Figura 2.2: Ajuste do modelo de Drude aos dados experimentais para a prata. Partes real (a) e imaginária (b) da constante dielétrica. Os quadrados são os resultados experimentais obtidos por Johnson & Christy [22].

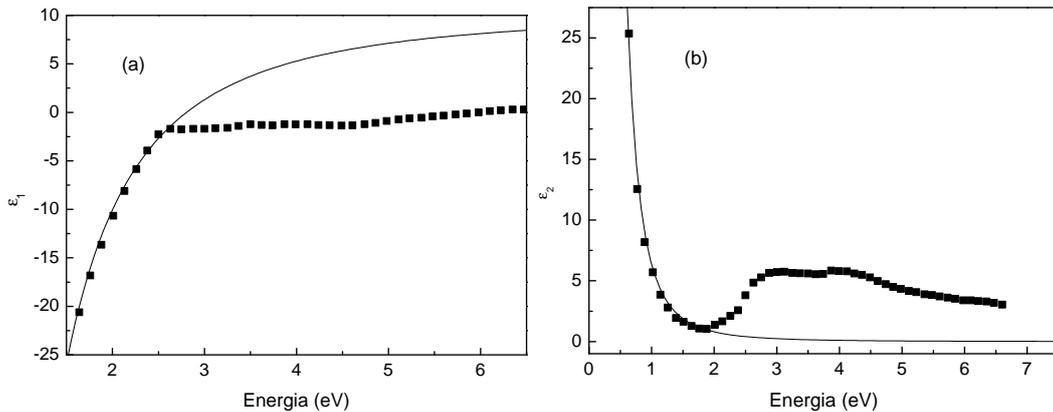


Figura 2.3: Ajuste do modelo de Drude aos dados experimentais para o ouro. Partes real (a) e imaginária (b) da constante dielétrica. Os quadrados são os resultados experimentais obtidos por Johnson & Christy [22].

Em metais ultrapuros a baixas temperaturas pode ocorrer o efeito pelicular anômalo (*anomalous skin effect*), onde o comportamento dos elétrons depende fundamentalmente da curvatura da superfície de Fermi [25]. A origem deste efeito será descrita brevemente na seção 2.3.1.

Outra limitação incorre do pressuposto de que pode-se descrever o material por meio de uma constante dielétrica. Se o problema possuir alguma dimensão característica inferior ao comprimento de blindagem (*screening*) do metal, deve-se ter bastante cuidado ao descrever o metal por uma constante dielétrica [30]. De fato, em alguns casos é necessário um tratamento completo do problema utilizando a mecânica quântica.

Num plasma, as flutuações de carga sofrem um processo de blindagem, tal que há um decaimento do campo gerado pela flutuação em regiões suficientemente distantes. Se os metais (ou qualquer sistema de elétrons, como um átomo ou um ponto quântico) estiverem muito

Tabela 2.1: Dados obtidos a partir do ajuste teórico pelo modelo de Drude, energia de transição interbanda e seu respectivo comprimento de onda.

	$\epsilon_\infty$	$\omega_p$ ( $10^{15} \text{ rad.s}^{-1}$ )	$\frac{1}{\tau}$ ( $10^{14} \text{ rad.s}^{-1}$ )	$E_{\text{interbanda}}$ (eV)	$\lambda_{\text{interbanda}}$ (nm)
Prata	4,0	13,9	0,32	3,7	330
Ouro	10,4	13,8	1,19	2,4	520

próximos, esta blindagem não é eficiente. Este efeito influi diretamente nos cálculos de engrandecimento de campo local [31], que são um aspecto essencial para aplicações em ótica não linear. Especificamente, para duas estruturas metálicas cuja separação é inferior ao comprimento de blindagem, estas comportam-se como se estivessem unidas. Em baixas temperaturas, a blindagem pode ser caracterizada pelo comprimento de Thomas-Fermi do metal, e no limite de altas temperaturas, o comprimento característico de blindagem de um plasma (denominado comprimento de Debye-Hückel) pode ser escrito como [32]

$$r_{DH} = \left( \frac{\epsilon_0 k_B T}{n e^2} \right)^{1/2}, \quad (2.17)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura do sistema,  $n$  é a densidade volumétrica de elétrons e  $e$  denota a carga fundamental. A expressão acima é em geral aplicada a plasmas não relativísticos e soluções iônicas. Mais adiante, na seção 2.3.2, os efeitos de blindagem serão descritos de forma mais apropriada a metais.

Outra categoria de sistema que exige atenção são estruturas metálicas muito pequenas: No caso de uma esfera cujo raio  $R$  é da ordem de  $l_t = v_f \tau$ , as colisões do elétron com a superfície devem ser consideradas e entram como um mecanismo extra de relaxação. Quando efeitos quânticos de confinamento não alteram a constante dielétrica, pode-se apenas fazer a seguinte correção em (2.16) [33]:

$$\frac{1}{\tau} \rightarrow \frac{1}{\tau} + \frac{v_f}{R}. \quad (2.18)$$

Para  $v_f \sim 10^{-2}c$ , e  $\frac{1}{\tau} \sim 10^{14}$  Hz, estes termos são comparáveis se  $R \sim 10$  nm.

As limitações descritas acima em geral não levam a grandes dificuldades, pois as aplicações em ótica não linear geralmente se dão nos regimes de validade da descrição do metal por meio de uma constante dielétrica, em temperaturas não criogênicas. Em geral, os casos que exigem maior atenção em aplicações práticas são a utilização de estruturas muito pequenas, onde há o mecanismo extra de relaxação. Este problema também pode ser contornado de forma similar à substituição indicada na equação (2.18) em vários outros casos. Portanto é possível compreender os fenômenos de ressonância de plásmo que serão descritos mais adiante utilizando meramente soluções da equação de Maxwell, não sendo em geral exigidas descrições quânticas para o problema. Apesar disto, na seção a seguir será demonstrado um tratamento quântico para os elétrons de condução, de onde é possível compreender a origem das duas primeiras dificuldades.

### 2.3 Tratamento quântico para os elétrons de condução

A resposta de um metal à luz incidente depende fortemente dos elétrons de condução. Como foi visto na seção anterior, estes elétrons comportam-se em boa aproximação como um gás de elétrons livres até que a energia dos fótons incidentes seja suficiente para excitar transições interbanda. O tratamento clássico de Drude fornece a constante dielétrica, mas apenas através de uma análise mais rigorosa é possível compreender fenômenos como a blindagem em baixas temperaturas ou o efeito pelicular anômalo. É possível construir um modelo semiclássico por meio da equação de transporte de Boltzmann [25], ou então realizar uma abordagem quântica. A segunda alternativa será adotada aqui. Neste tratamento, permanece a suposição de que os elétrons de condução formam em primeira aproximação um gás ideal homogêneo. Esta aproximação também é muito boa no regime quântico [20], e dela pode-se obter várias propriedades termodinâmicas importantes. Assim, analisarei nesse contexto a constante dielétrica dos elétrons de condução num metal eletricamente neutro.

Para simplificar a análise, será considerado um volume  $V$  de metal, onde  $V$  é macroscopicamente muito pequeno, e mesmo assim grande o suficiente para conter muitos elétrons de condução<sup>5</sup>. Uma vez que neste volume os elétrons se comportam como um gás ideal, suas funções de onda são descritas pela seguinte equação de onda:

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} \psi^{(0)}(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^{(0)}(\mathbf{r}, t), \quad (2.19)$$

onde  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}$  é o operador momento. Esta equação diferencial parcial é separável, e sua solução bastante conhecida. Seja  $\mathbf{k}$  o vetor de onda do elétron de energia  $E_{\mathbf{k}}^{(0)}$ , então

$$E_{\mathbf{k}}^{(0)} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_e}, \quad (2.20)$$

e

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}, t) = A(\mathbf{k}) \exp \left\{ i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \frac{i}{\hbar} E_{\mathbf{k}}^{(0)} t \right\}. \quad (2.21)$$

É evidente que, uma vez que não estão sendo definidas condições de contorno numa região finita, a solução não é normalizável [34]. Para que o fosse, seria necessário definir um pacote de onda. Porém, podemos considerar que para as propriedades volumétricas descritas a seguir qualquer característica associada às condições de contorno não é física, de onde podemos considerar seguramente que  $A(\mathbf{k}) = 1$ .

O interesse aqui é encontrar a contribuição à constante dielétrica associada aos elétrons de condução. O formalismo apresentado a seguir acompanha as referências [23, 35], e também é válido no contexto de plasmas frios não relativísticos [21]. A solução é obtida de forma autoconsistente, e é mostrado em [23] que esta abordagem equivale à aproximação de fase aleatória (*Random-Phase Approximation*) da teoria quântica de muitos corpos.

<sup>5</sup>Por exemplo, no volume de um cubo de lado 10 nm, há cerca de  $10^6$  elétrons. Para volumes desta ordem ou maiores supõe-se que tratamento seja adequado.

Livre da ação de campos externos, o sistema é composto por um gás de elétrons livres imersos em uma região contendo uma distribuição uniforme de cargas positivas (*Jellium Approximation*) tal que a soma total das cargas é nula. A aplicação de um campo elétrico externo fraco induz uma pequena flutuação na densidade de carga eletrônica

$$\int d^3k (-e) \left| \psi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}, t) \right|^2, \quad (2.22)$$

o que gera campos eletromagnéticos associáveis a potenciais perturbativos. Resolvendo o problema quântico para um potencial induzido arbitrário e posteriormente o problema eletromagnético, pode-se obter uma relação de consistência para a constante dielétrica do gás de elétrons.

A constante dielétrica é uma propriedade macroscópica do gás de elétrons. Como tal, há uma abordagem direta na obtenção deste tipo de informação em *ensembles* quânticos. Utilizando o formalismo da matriz densidade, definida como

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle F(\alpha) \langle \alpha|, \quad (2.23)$$

pode-se descrever simultaneamente a estatística quântica e seus efeitos de interferência por meio dos bras e kets, ao mesmo tempo em que  $F(\alpha)$  descreve a parte clássica (incoerente) da estatística do sistema. Fica então evidente que a matriz densidade para um dado sistema não está unicamente definida. Deve-se escolher uma base completa apropriada de estados  $|\alpha\rangle$ . Lembrando que os elétrons de condução formam aproximadamente um gás ideal, a base de autoestados do vetor de onda  $|\mathbf{k}\rangle$  é bastante apropriada para um tratamento perturbativo. Além disso, uma vez que o objetivo é descrever o sistema em equilíbrio termodinâmico, a função de distribuição  $F(\mathbf{k})$  de equilíbrio para um gás de elétrons

$$F(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T} \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right)} + 1}, \quad (2.24)$$

é a distribuição de Fermi-Dirac quando  $\mu$  é o potencial químico,  $T$  é a temperatura do gás e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Dado um potencial perturbativo  $\hat{V}$  genérico, e um hamiltoniano separável em  $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}$ , onde  $\hat{H}^{(0)}$  tem solução conhecida, pode-se expandir a matriz densidade em ordens de perturbação  $\hat{\rho} = \hat{\rho}^{(0)} + \hat{\rho}^{(1)} + (\dots)$ . A correção em primeira ordem é (ver equação (A.16) no apêndice A)

$$\rho_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^t \frac{i}{\hbar} \left[ \hat{\rho}^{(0)}, \hat{V}(t') \right]_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i(\omega_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} + \gamma_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}) (t' - t)} dt'. \quad (2.25)$$

De forma geral, os campos eletromagnéticos externos perturbam fracamente o gás de elétrons. As flutuações geradas tanto na densidade de carga quanto de corrente são associáveis a potenciais perturbativos. Sem perda de generalidade, a energia de um elétron devido a um potencial escalar genérico pode ser escrita como

$$\hat{V}(\mathbf{x}, t) = (-e) \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} d\Omega \tilde{V}(\mathbf{q}, \Omega) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x} - \Omega t)}. \quad (2.26)$$

Então, os elementos de matriz do comutador em  $\rho^{(1)}$  podem ser escritos como

$$\left[ \hat{\rho}^{(0)}, \hat{V}(t') \right]_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = [F(\mathbf{k}) - F(\mathbf{k}')] \langle \mathbf{k} | \hat{V}(t') | \mathbf{k}' \rangle. \quad (2.27)$$

É evidente portanto que os termos na diagonal de  $\rho_{\mathbf{k}, \mathbf{k}}^{(1)}$  são nulos (ou seja, não há transições ressonantes). Denotando  $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{q}$ , e omitindo as linhas, os elementos de matriz de  $\hat{V}$  são

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \hat{V}(t') | \mathbf{k} \rangle &= \int d\mathbf{x}' d\mathbf{x}'' \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \hat{V} | \mathbf{x}'' \rangle \langle \mathbf{x}'' | \mathbf{k} \rangle \\ &= \frac{-e}{(2\pi)^3} \int d\Omega \tilde{V}(\mathbf{q}, \Omega) e^{-i\Omega t'}, \end{aligned} \quad (2.28)$$

onde é usado aqui que  $\langle \mathbf{x} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$ . Substituindo na expressão para  $\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}}^{(1)}$  e integrando em  $t'$ , obtemos

$$\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}}^{(1)}(t) = -\frac{2e}{\hbar (2\pi)^3} \int d\Omega \tilde{V}(\mathbf{q}, \Omega) \frac{[F(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - F(\mathbf{k})] e^{-i\Omega t}}{\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}} - \Omega - i\gamma_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}}}. \quad (2.29)$$

O fator multiplicativo 2 é devido à degenerescência de spin dos elétrons.

A densidade de carga num ponto  $\mathbf{r}$  é obtida a partir da matriz densidade  $\rho$ . Contudo, estamos supondo que no estado não perturbado o material seja eletricamente neutro. Então, a flutuação na densidade de carga é dada apenas pela correção de primeira ordem:

$$n(\mathbf{r}, t) = Tr \left[ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) (-e) \rho^{(1)} \right] = -e \int d^3\mathbf{k} \langle \mathbf{k} | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) \rho^{(1)} | \mathbf{k} \rangle. \quad (2.30)$$

Mas  $\langle \mathbf{k} | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) \rho^{(1)} | \mathbf{k} \rangle = \int d^3\mathbf{q} \langle \mathbf{k} | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \rho^{(1)} | \mathbf{k} \rangle = \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}}^{(1)}$ , e daí resulta

$$n(\mathbf{r}, t) = \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} d\Omega \tilde{V}(\mathbf{q}, \Omega) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x} - \Omega t)} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{2e^2}{\hbar} \frac{[F(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - F(\mathbf{k})]}{\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}} - \Omega - i\gamma_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}}}. \quad (2.31)$$

Esta flutuação na densidade de carga induz um potencial  $\tilde{V}_{ind}$ , que deve satisfazer a equação de Poisson  $\nabla^2 V_{ind}(\mathbf{r}, t) = -\frac{n(\mathbf{r}, t)}{\epsilon_0}$ . Simultaneamente, o potencial  $V$  é o potencial total que atua no elétron, e portanto é a soma do potencial aplicado externamente  $\tilde{V}_{ext}$  com  $\tilde{V}_{ind}$ . Supondo que para a magnitude de campo elétrico aplicado o material comporta-se linearmente, valem as equações

$$\tilde{V} = \tilde{V}_{ext} + \tilde{V}_{ind}, \quad (2.32)$$

e

$$\tilde{V}_{ext} = \epsilon(\mathbf{q}, \Omega) \tilde{V}. \quad (2.33)$$

Substituindo estas expressões na equação de Poisson, obtém-se que

$$\int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} d\Omega \tilde{V}(\mathbf{q}, \Omega) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x} - \Omega t)} \left\{ q^2 (1 - \epsilon) - \frac{2e^2}{\epsilon_0 \hbar} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{[F(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - F(\mathbf{k})]}{\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}} - \Omega - i\gamma_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}}} \right\} = 0. \quad (2.34)$$

A igualdade só pode ser verdadeira para qualquer potencial  $V$  se

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \Omega) = 1 - \frac{2e^2}{\varepsilon_0 q^2} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{F(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - F(\mathbf{k})}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}} - \hbar\Omega - i\hbar\gamma_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}}}. \quad (2.35)$$

Esta é a conhecida constante dielétrica de Lindhard, e corresponde à parte longitudinal do tensor dielétrico da banda de condução, sendo válida para  $q \ll 2k_F$  [32]. Pode-se generalizar facilmente este tratamento para considerar as várias bandas de energia de um dielétrico qualquer, e obter todos os componentes do tensor dielétrico [35]. Uma deficiência desta expressão é que sua validade se dá apenas no regime não dissipativo ( $\gamma_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}}$  é infinitesimal), pois  $\gamma$  finito não conserva localmente o número de partículas. O tratamento adequado para este problema é apresentado em [36].

Apenas no intuito de complementar as deduções matemáticas que seguem, há uma informação importante acerca a expressão de Lindhard. Os resultados calculados nas próximas subseções para os elétrons na banda de condução de um metal foram obtidos tomando o limite  $q \rightarrow 0$ . No regime  $T = 0$  K isto não é necessário, pois existe uma solução analítica para a integral (2.35). Tal resultado pode ser apreciado no livro do Dressel [32]. Da fórmula lá apresentada podem-se obter outras características importantes dos elétrons de condução, como a expressão correta para a blindagem que exhibe as chamadas oscilações de Friedel. Tais refinamentos, porém, fogem aos objetivos desta Dissertação.

### 2.3.1 O modelo de Drude como um limite do caso quântico

Não há qualquer dependência no vetor de onda para a constante dielétrica no modelo de Drude. Espera-se portanto que no limite  $q \rightarrow 0$  a expressão de Lindhard se reduza à equação (2.12) com  $\frac{1}{\tau} = 0$ . Uma condição necessária para tomar este limite é  $\frac{\hbar^2}{m_e} \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} \ll \hbar\Omega - i\hbar\gamma \rightarrow v_f q \ll \Omega - i\gamma$ . Para  $q$  e  $\Omega$  correspondentes à uma onda plana propagando no metal de índice de refração  $\eta + i\kappa$ , pode-se escrever esta condição como [25]

$$\frac{\eta v_f}{c} \ll 1, \quad (2.36)$$

e

$$\frac{\kappa\Omega}{c} v_f \ll \gamma = \frac{1}{\tau}. \quad (2.37)$$

Mesmo que a equação (2.35) não seja válida no regime dissipativo, o denominador que aparece no integrando da fórmula de Lindhard também surgirá numa expressão que inclui efeitos de dissipação ( $\gamma$  finito). A forma geral deste termo em  $q \rightarrow 0$  é similar tanto no tratamento quântico correto dos efeitos dissipativos [36] quanto em um cálculo utilizando a equação de transporte de Boltzmann [25].

A primeira das condições descritas acima é sempre satisfeita, pois  $v_f \ll c$  e  $\eta \sim 1$ . A segunda pode ser reescrita, usando as definições para o comprimento de penetração dos campos eletromagnéticos no metal  $\delta = \frac{c}{\kappa\Omega}$  e do livre caminho médio  $l_t = v_f \tau$ , como

$$l_t \ll \delta. \quad (2.38)$$

Metais ordinários à temperatura ambiente satisfazem esta condição, pois  $l_t \sim 10$  nm e  $\delta \sim 100$  nm [25]. Uma exceção ocorre em metais muito puros à temperaturas muito baixas ( $\sim 10$  K). O livre caminho médio pode aumentar o suficiente para reverter esta condição, tornando  $\delta \ll l_t$  [25]. Neste caso, a constante dielétrica do metal depende fortemente da superfície de Fermi do metal e ocorre o denominado efeito pelicular anômalo. Uma vez que não há interesse aqui em sistemas ultrapuros, supõe-se a validade de (2.38). Para  $T = 0$  K, um metal isotrópico pode então ser aproximado por

$$\begin{aligned}
\varepsilon(\mathbf{q} \rightarrow 0, \Omega) &\approx 1 - \frac{2e^2}{\varepsilon_0 q^2} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{q \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{q}} \frac{\partial F}{\partial k}}{(-\hbar \Omega) \left(1 - \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{m_e \Omega}\right)}, \\
&\approx 1 + \frac{2e^2}{\varepsilon_0 \hbar \Omega} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{q} \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{q}} \frac{\partial F}{\partial k} \left(1 + \frac{\hbar k q \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{q}}}{m_e \Omega}\right), \\
&\approx 1 + \frac{2e^2}{\Omega^2 \varepsilon_0 m_e} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} k (\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{q}})^2 \frac{\partial F}{\partial k}, \\
&\approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\Omega^2}, \tag{2.39}
\end{aligned}$$

onde foram utilizados no desenvolvimento que a média orientacional de  $\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{q}} = 0$ , e que no limite de  $T = 0$  valem  $\frac{\partial F}{\partial k} = -\delta(k - k_f)$ , e  $\frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_f^3 = \frac{k_f^3}{3\pi^2} = n$ .

### 2.3.2 Efeitos de blindagem no metal

Existem impurezas nos metais que possuem uma carga líquida. Os elétrons de condução se redistribuem em torno deste defeito de forma a reduzir a carga efetiva percebida em pontos distantes. Diz-se que a impureza sofre um processo de blindagem de carga. Este é um efeito estático [32], e é obtido ao considerar  $\Omega = 0$  em (2.35). No limite de pequenos vetores de onda ( $q \approx 0$ ), pode-se escrever que

$$\begin{aligned}
\varepsilon(\mathbf{q}, 0) &\approx 1 - \frac{2e^2}{\varepsilon_0 q^2} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\mathbf{q} \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k})}{\frac{\hbar^2}{m_e} \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - i\hbar \gamma_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}}} \\
&\approx 1 + \frac{2e^2}{\varepsilon_0 q^2} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\partial}{\partial \mu} F(k), \tag{2.40}
\end{aligned}$$

onde  $\mu$  é o potencial químico do gás de elétrons. Pode-se então definir  $\lambda$  tal que

$$\lambda = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon_0} \frac{\partial n}{\partial \mu}}, \tag{2.41}$$

$$n = 2 \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} F(k), \tag{2.42}$$

e

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{\lambda^2}{q^2}.$$

A constante  $\lambda$  representa o inverso do comprimento característico de blindagem do metal à qualquer temperatura. Há uma maneira simples de verificar esta afirmação. Usando este limite da constante dielétrica em (2.33), o potencial local devido à uma impureza de carga pontual  $Q$  no metal é

$$\tilde{V} = \frac{q^2}{q^2 + \lambda^2} \tilde{V}_{ext} = \frac{Q/\epsilon_0}{q^2 + \lambda^2}, \quad (2.43)$$

onde foi usado que a transformada de Fourier de  $\frac{1}{r}$  é  $\frac{4\pi}{q^2}$ . Ao tomar a transformada inversa, tem-se que o potencial local efetivo devido à carga  $Q$  é

$$V(\mathbf{r}) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-\lambda r}. \quad (2.44)$$

É possível obter facilmente expressões analíticas para  $\lambda$  em dois casos específicos. É bastante fácil mostrar que no limite de altas temperaturas esta fórmula reproduz a equação (2.17)<sup>6</sup>. Também é simples obter esta mesma quantidade para  $T = 0$  K, o denominado parâmetro de blindagem de Thomas-Fermi [32]. Considerando que nesta temperatura temos  $n = \frac{1}{3\pi^2} k_f^3 = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2mE_f}{\hbar^2} \right)^{3/2}$ , vale a expressão  $\frac{\partial n}{\partial E_f} = \frac{3}{2} \frac{n}{E_f}$ , e portanto obtemos

$$\lambda_{TF}(T = 0K) = \sqrt{\frac{3}{2} \frac{ne^2}{E_f \epsilon_0}}. \quad (2.45)$$

De forma geral, o gás de elétrons relativo à banda de condução em temperatura ambiente corresponde aproximadamente ao caso degenerado (i.e.,  $k_B T \ll E_f$ ). Então, no caso de metais, o comprimento de Debye-Hückel não possui qualquer significado. Mesmo assim, são listados na tabela 2.2 para efeito de comparação os parâmetros de blindagem em ambos os limites para a prata e o ouro utilizando os dados da referência [20]. Devido às densidades de elétrons na banda de condução serem muito próximas em ambos os metais, os parâmetros de blindagem obtidos por meio deste cálculo analítico são essencialmente iguais.

O pequeno valor de  $\frac{1}{\lambda}$  parece indicar que tais efeitos são desprezíveis numa situação real. Porém, vale recordar que a blindagem aqui descrita ocorre no interior do metal, e não inclui efeitos de superfície. Em interfaces  $\frac{1}{\lambda}$  é maior, podendo chegar a  $\sim 4$  nm. Um resultado importante para nanociência é que para um emissor de luz dipolar<sup>7</sup> cuja distância ao metal é desta ordem ou menor, a taxa de relaxação não radiativa do emissor pode ser aumentada até 3 ordens de grandeza [30]. Isto ocorre devido ao forte acoplamento dos campos do emissor com os elétrons de condução na região onde a blindagem não é eficiente.

Tabela 2.2: Parâmetros de blindagem para o ouro e a prata

	$\lambda_{TF} (\text{\AA}^{-1})$	$\lambda_{TF}^{-1} (\text{\AA})$	$r_{DH}(T = 300 \text{ K}) (\text{\AA})$
Prata	1,70	0,59	0,05
Ouro	1,70	0,59	0,05

<sup>6</sup> $F(k) \approx e^{-\frac{1}{k_B T} \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right)}$ , Daí,  $\frac{\partial}{\partial \mu} F(k) = \frac{1}{k_B T} F(k)$ , e tem-se  $\frac{1}{r_{DH}} = \lambda = \sqrt{\frac{ne^2}{k_B T \epsilon_0}}$

<sup>7</sup>P. ex., ponto quântico, íon ou molécula fluorescente

## 2.4 Plásmons de volume

Foi visto nas seções anteriores que campos elétricos geram flutuações na densidade de carga  $n$  do metal. Supondo que ao aplicar um campo elétrico uniforme no interior do metal haja um deslocamento uniforme dos elétrons de condução por uma distância  $x$ , e considerando que a soma de todas as cargas no metal seja zero, haverá duas superfícies cujas densidades superficiais de carga são  $\sigma = \pm nex$ . A separação de cargas estabelece um campo elétrico no interior do metal de magnitude  $E = \frac{nex}{\epsilon_0}$  (ver figura 2.4). Desta forma, a dinâmica destas cargas é descrita por:

$$(nm_e)\ddot{x} = -(ne)\frac{nex}{\epsilon_0} \rightarrow \ddot{x} + \omega_p^2 x = 0. \quad (2.46)$$

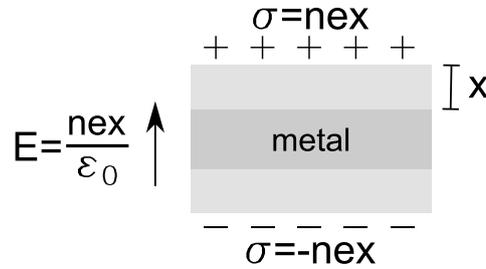


Figura 2.4: Representação esquemática do plásmon de volume. A aplicação de um campo elétrico uniforme a um metal gera duas superfícies com densidade uniforme de cargas  $\sigma = \pm nex$  deslocadas de suas posições de equilíbrio por uma distância  $x$ .

Esta expressão descreve uma oscilação harmônica de frequência angular  $\omega_p$ , denominada frequência de plasma. Assim sendo,  $\omega_p$  é a frequência natural de oscilação dos elétrons [24], e o resultado da quantização destas oscilações é chamado de plásmon de volume [24]. Da descrição apresentada vê-se que as cargas elétricas se movem paralelamente ao campo aplicado, e as oscilações induzidas são portanto longitudinais. Uma outra maneira de se verificar este fato, e que possibilita uma descrição mais precisa dos plásmons de volume, é utilizar uma descrição efetiva do metal por meio de sua constante dielétrica. Supondo uma onda plana do tipo  $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$  propagando no metal, livre de fontes, o rotacional da lei de Faraday fornece

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \mathbf{E}) = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}, \quad (2.47)$$

de onde

$$\mathbf{k}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{E}) - k^2 \mathbf{E} = -\epsilon(\mathbf{k}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}. \quad (2.48)$$

Há dois tipos de soluções que geram ondas propagantes. Modos transversais são caracterizados por  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{E} = 0$ , enquanto para modos longitudinais vale  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{E} \neq 0$ . Para os modos transversais

é fácil ver que a seguinte relação de dispersão deve ser satisfeita:

$$k^2 = \varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (2.49)$$

O modo longitudinal pode ser obtido calculando o produto escalar de  $\mathbf{k}$  com (2.48). Usando que  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} \neq 0$ , vê-se que a única possibilidade de propagação deste tipo de onda é se a seguinte relação de dispersão for satisfeita:

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = 0. \quad (2.50)$$

É possível então utilizar diretamente a constante dielétrica de Drude, equação (2.16), ou a de Lindhard, equação (2.35), para obter os modos longitudinais. Por simplicidade será considerado o gás de Drude, desprezando os elétrons ligados e os efeitos de dissipação ( $\frac{1}{\tau} \rightarrow 0$ ). A relação de dispersão neste caso é trivial, implicando que a frequência de oscilação destes modos é caracterizada por

$$\omega^2 = \omega_p^2. \quad (2.51)$$

É importante notar que a relação é válida para  $\mathbf{k} \approx 0$ . Refinamentos nas propriedades dos modos longitudinais envolvendo ordens superiores de  $\omega$  e  $\mathbf{k}$  podem ser obtidas por meio da equação (2.35) [21].

Os plásmons de volume não apresentam um grande interesse para a ótica por dois motivos principais: (i) A energia das oscilações é muito grande ( $\omega_p \sim 14$  eV). (ii) Estes modos são longitudinais. O último fato implica que estes modos se acoplam fracamente às oscilações transversais dos campos eletromagnéticos da luz. Desta forma, tais modos em metais são excitados geralmente pela colisão de partículas carregadas. Não há portanto grande relevância no âmbito deste trabalho.

## 2.5 Plásmons de superfície

Tem-se das seções anteriores que as propriedades óticas dos metais podem ser muito bem descritas numa grande variedade de situações através de uma constante dielétrica complexa, aplicando-se o modelo clássico de Drude para comprimentos de onda suficientemente grandes. Considerando uma interface entre um metal (semiespaço  $z < 0$ ) e um dielétrico (semiespaço  $z > 0$ ), observaremos que este sistema suporta ondas eletromagnéticas confinadas à superfície. Isto é possível devido ao forte acoplamento entre o metal e a luz, gerando o que se denomina plásmon de superfície, ou plásmon-polariton superficial (*Surface Plasmon-Polariton*, ou SPP).

Consideremos as soluções das equações de Maxwell para o problema de uma interface entre dois meios descritos por suas constantes dielétricas ( $\varepsilon_m, z < 0$ ;  $\varepsilon_d, z > 0$ ). Para um esquema desta configuração, veja a figura 2.5. Apenas recordando, para frequências óticas vale  $\mu = \mu_0$ . Supõe-se então que haja uma onda eletromagnética de frequência angular  $\omega$  na interface propagando-se na direção  $\hat{\mathbf{x}}$ , e uniforme em  $\hat{\mathbf{y}}$ . Pode-se escrever a equação de onda para o campo magnético em cada lado da interface como sendo [24]

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + k_0^2 \varepsilon_{d,m} \right] \mathbf{H}_{\pm} = 0, \quad (2.52)$$

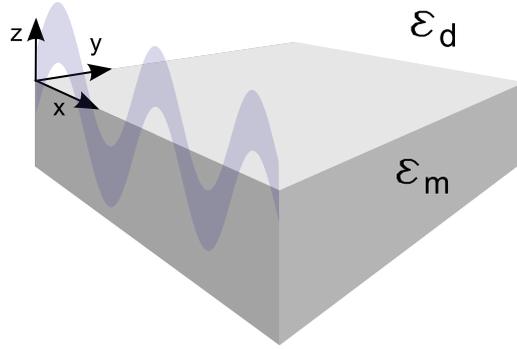


Figura 2.5: Representação esquemática do plásmon-poláriton superficial (SPP). O metal se estende em todo o semiespaço  $z < 0$ , e o dielétrico preenche a região complementar. Supõe-se que o plásmon é uniforme na direção  $\hat{y}$ .

onde  $k_0 = \frac{\omega}{c}$ . Supondo ainda que a dependência do campo na direção  $\hat{x}$  seja do tipo

$$\mathbf{H}(x, y, z) = \mathbf{H}(z) e^{i\beta x}, \quad (2.53)$$

obtém-se uma equação dependente apenas de  $z$

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon_{d,m} - \beta^2) \right] \mathbf{H}_{\pm} = 0. \quad (2.54)$$

Uma equação similar existe para o campo elétrico  $\mathbf{E}$ . O parâmetro  $\beta$  é chamado de constante de propagação da onda e nada mais é que o componente do vetor de onda na direção de propagação.

Apesar de  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{H}$  serem autovetores do operador apresentado em (2.54), os campos físicos devem também satisfazer as equações de Maxwell e as condições de contorno na interface. É facilmente identificável nas equações de Maxwell que há 2 subconjuntos linearmente independentes de campos:  $(E_x, H_y, E_z)$  e  $(H_x, E_y, H_z)$ . O primeiro subconjunto possui campo magnético apenas na direção transversal à direção de propagação e é portanto denominado modo transversal magnético (TM). No segundo subconjunto isto ocorre com o campo elétrico, e por isto é denominado modo transversal elétrico (TE). Agrupando as equações de Maxwell para cada modo, temos:

$$\begin{aligned} \text{(TM)} \quad i\omega\epsilon_0\epsilon E_x &= \frac{\partial H_y}{\partial z}, & \text{(TE)} \quad i\omega\mu_0 H_x &= -\frac{\partial E_y}{\partial z}, \end{aligned} \quad (2.55)$$

$$i\omega\mu_0 H_y = \frac{\partial E_x}{\partial z} - i\beta E_z, \quad -i\omega\epsilon_0\epsilon E_y = \frac{\partial H_x}{\partial z} - i\beta H_z, \quad (2.56)$$

$$-i\omega\epsilon_0\epsilon E_z = i\beta H_y, \quad i\omega\mu_0 H_z = i\beta E_y. \quad (2.57)$$

As flutuações de carga na interface necessariamente geram campos elétricos longitudinais. Então, para descrever um modo confinado à interface (plásmon superficial) deve-se utilizar

apenas o modo TM. Das expressões para este modo, vê-se que todos os campos podem ser expressos em termos de  $H_y$ . Supondo que o modo seja confinado, a equação de onda sugere escrever as soluções para  $H_y$  em  $z > 0$  e  $z < 0$  como:

$$H_y = A_{\pm} e^{\mp k_{\pm} z}. \quad (2.58)$$

Ao aplicar as condições de contorno, pode-se obter a descrição dos plásmons de superfície. A continuidade de  $H_y$  na interface implica que  $A_+ = A_-$ . O componente  $E_x$  também é contínuo na interface, donde  $\frac{\epsilon_m}{k_-} = \frac{\epsilon_d}{-k_+}$ , ou:

$$\frac{k_+}{k_-} = -\frac{\epsilon_d}{\epsilon_m}. \quad (2.59)$$

Da definição utilizada para  $k_{\pm}$  ambos devem ser positivos para que o modo seja confinado à interface. Isto exige que o sinal das constantes dielétricas em  $z < 0$  e  $z > 0$  sejam opostos. Este fato exprime que tais modos confinados ocorrem apenas nas interfaces condutor-isolante, pois em condutores  $\epsilon$  é negativa para  $\omega < \omega_p$ , e em isolantes  $\epsilon$  é positiva.

Substituindo  $H_y$  nas equações de onda (2.54) para os campos acima e abaixo da interface, obtém-se o sistema

$$k_+^2 = \beta^2 - k_0^2 \epsilon_d, \quad (2.60)$$

$$k_-^2 = \beta^2 - k_0^2 \epsilon_m. \quad (2.61)$$

Pode-se em conjunto com (2.59) isolar  $\beta$  para obter o vetor de onda da luz no modo confinado à superfície, ou plásmom superficial:

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}. \quad (2.62)$$

Então, considerando a equação acima pode-se expressar também  $k_{\pm}$  em função das constantes dielétricas:

$$k_+ = k_0 \frac{|\epsilon_d|}{\sqrt{-(\epsilon_m + \epsilon_d)}}, \quad (2.63)$$

$$k_- = k_0 \frac{|\epsilon_m|}{\sqrt{-(\epsilon_m + \epsilon_d)}}. \quad (2.64)$$

Para o caso de condutores ideais e isolantes não absorvedores, a dependência de  $k_{\pm}$  com  $\epsilon_{m,d}$  exige que para vetores de onda reais,  $\epsilon_m + \epsilon_d < 0$ . Simultaneamente, sob as mesmas condições para que  $\beta$  seja real, o produto  $\epsilon_m \epsilon_d < 0$ . Então, as condições necessárias para que haja um modo confinado são:

$$\epsilon_m + \epsilon_d < 0, \quad (2.65)$$

$$\epsilon_m \epsilon_d < 0. \quad (2.66)$$

Em resumo, a constante dielétrica do metal deve ser negativa, e seu valor absoluto deve superar aquele do isolante [29]. Estes modos propagantes são chamados Plásmom-Polárítom Superficiais (SPP). Noutras configurações tipo metal-isolante, como por exemplo uma fina camada de dielétrico entre semiespaços infinitos metálicos ou o problema complementar, também podem-se obter analiticamente algumas das propriedades importantes dos plásmons. Como referência a tais deduções ficam o artigo clássico do Economou [37] e o livro do Maier [24].

### 2.5.1 Plásmons superficiais no modelo de Drude

Tendo em mãos as expressões gerais válidas para os modos confinados à interface, é interessante aplicá-las a um caso simplificado para avançar na compreensão do fenômeno. Será então utilizado nesta seção o modelo de Drude sem dissipação, equação (2.16) com  $\frac{1}{\tau} = 0$ . Neste contexto serão considerados brevemente a relação de dispersão, e  $k_{\pm}$  numa interface entre a prata e o ar. Os resultados obtidos estão explícitos nas figuras 2.6 e 2.7.

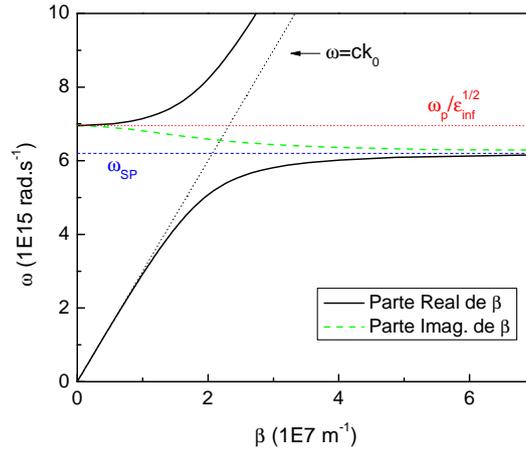


Figura 2.6: Relação de dispersão de Plásmon-Polártons Superficiais em uma interface Ag-Ar de acordo com o modelo de Drude sem dissipação. As linhas sólidas pretas representam a parte real de  $\beta$ , enquanto a linha tracejada verde é sua parte imaginária. O tracejado em preto é a dispersão da luz no espaço livre.

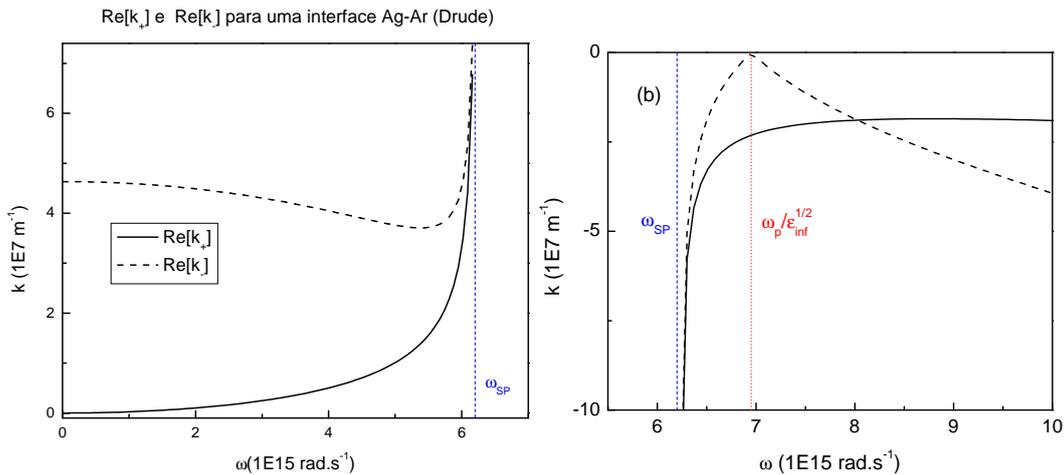


Figura 2.7: Partes real (a) e imaginária (b) de  $k_+$  (linhas sólidas) e  $k_-$  (linhas tracejadas) em função da frequência angular  $\omega$ .

Para frequências menores que  $\omega_{SP}$ ,  $k_+$  e  $k_-$  são puramente reais, e vê-se claramente que no limite  $\omega \rightarrow \omega_{SP}$  tanto a constante de propagação da onda  $\beta$  quanto  $k_{\pm}$  tendem a infinito. Das

definições dadas anteriormente, estas informações indicam que o modo confinado à superfície (SPP) ocorre apenas no domínio  $\omega \in (0, \omega_{SP})$ , e no limite superior é infinitamente confinado. A relação de dispersão (fig. 2.6) pode então ser dividida em 3 regiões: Há um domínio onde há SPP's ( $\omega < \omega_{SP}$ ). Para  $(\omega_{SP} < \omega < \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_\infty}})$  a propagação na interface não é permitida ( $\beta$  é imaginário puro, pois (2.65) não é mais satisfeita) e para  $\omega > \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_\infty}}$  a propagação é em princípio permitida. Nesta última região, é interessante notar que  $k_+$  e  $k_-$  são imaginários puros, ou seja: o modo interfacial emite luz perpendicularmente em ambos os sentidos, penetrando inclusive o metal. O metal é transparente à radiação neste regime, e não há um modo confinado à superfície. É fácil ver de (2.50) que  $\frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_\infty}}$  é a frequência das oscilações de plasma no metal quando os efeitos de polarização nos íons são considerados.

O ramo da relação de dispersão de interesse para esta seção é evidentemente  $\omega < \omega_{SP}$ . A frequência  $\omega_{SP}$  pode ser determinada analiticamente de forma bastante simples se for utilizado o fato que  $\beta, k_\pm \rightarrow \infty$ . A única possibilidade disto ocorrer é se o denominador em (2.62) for muito pequeno. Uma vez que as constantes dielétricas do metal e do isolante são em geral complexas, de parte imaginária positivamente definida<sup>8</sup>, a condição de ressonância para materiais reais é na verdade dada pela frequência  $\omega_{SP}$  tal que a parte real de  $\epsilon_m(\omega) + \epsilon_d$  é nula:

$$Re\{\epsilon_m(\omega_{SP}) + \epsilon_d\} = 0. \quad (2.67)$$

No caso específico do modelo de Drude com dissipação, pode-se expressar esta condição como

$$Re\{\epsilon_m(\omega_{SP}) + \epsilon_d\} = 0 \Rightarrow \omega_{SP} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\epsilon_\infty + \epsilon_d} - \gamma^2}. \quad (2.68)$$

Tabela 2.3: Comprimento de onda (nm) de plásmom para algumas configurações metal/isolante obtido por meio da equação (2.68)

	Ar	Água	PMMA	Vidro
Prata	303	326	339	337
Ouro	461	476	486	484

As considerações acima para os plásmoms superficiais utilizando o modelo de Drude são muito úteis para que se avance na compreensão geral do fenômeno. Contudo, em situações realísticas nem sempre se pode desprezar a absorção interbanda, ou a dissipação no metal. A tabela 2.3 contém alguns valores para o comprimento de onda da ressonância de plásmom superficial obtidos por meio da expressão (2.68). Na maioria das configurações apresentadas o comprimento de onda de plásmom é menor que a energia de transição interbanda do metal<sup>9</sup>. Ou seja, a descrição do metal por meio do modelo de Drude não é válida neste regime. Uma maneira de contornar este problema é utilizar diretamente nas expressões obtidas anteriormente os

<sup>8</sup>Caso o superstrato seja um meio de ganho,  $Im(\epsilon_d) < 0$  e a condição de mínimo deve incluir também a parte imaginária. Um exemplo prático deste tipo de configuração pode ser visto em [38], onde devido a este efeito é observado um aumento significativo no comprimento de propagação dos plásmoms.

<sup>9</sup>330 nm para a prata e 520 nm para o ouro.

valores medidos experimentalmente das constantes dielétricas, o que será realizado na subseção a seguir.

### 2.5.2 Plásmons superficiais em materiais reais

Ao considerar os efeitos de absorção, as grandezas  $\beta$ ,  $k_+$  e  $k_-$  tornam-se grandezas complexas. Da definição de  $\beta$  em (2.53), vê-se que a sua parte imaginária está associada ao decaimento exponencial da intensidade dos campos na direção de propagação. Pode-se então definir o comprimento efetivo de propagação,

$$L_{\text{eff}} = \frac{1}{2\text{Im}\{\beta\}}, \quad (2.69)$$

como a distância na qual a intensidade dos campos eletromagnéticos associados ao plásmom decai por um fator de  $e$ . Já a parte imaginária de  $k_{\pm}$  apenas representa oscilações transversais características de um modo superficial. Nas figuras 2.8, 2.9 e 2.10 são apresentados vários gráficos resultantes da substituição nas expressões para  $\beta$ ,  $L_{\text{eff}}$ ,  $k_+$  e  $k_-$  de valores experimentais para as constantes dielétricas. Para o ouro e a prata foram utilizados os dados de Johnson e Christy [22], enquanto a referência utilizada para obtenção dos dados do vidro foi o *Handbook of Optics* [39].

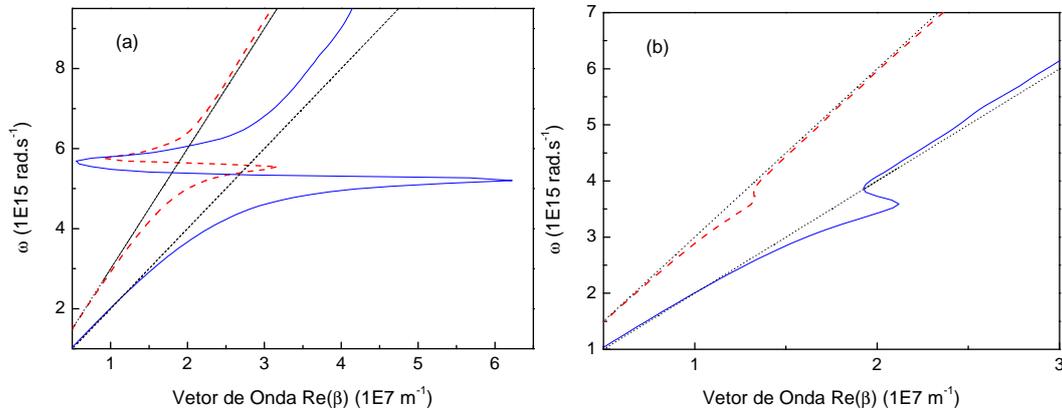


Figura 2.8: Relações de dispersão para plásmons superficiais em interfaces de prata/ar-vidro (a) e ouro/ar-vidro (b). Os dados para interfaces com o ar estão representados pelas linhas tracejadas em vermelho enquanto as interfaces com o vidro estão representadas por linhas sólidas azuis. As linhas pontilhadas em preto representam a relação  $\omega = nck_0$ , onde  $n$  é o índice de refração do meio transparente.

Comparando as relações de dispersão obtidas por meio da substituição direta da constante dielétrica (figuras 2.8) com aquela utilizando o modelo de Drude (figura 2.6), pode-se notar diferenças sensíveis. A constante de propagação  $Re(\beta)$  tende a um valor finito na ressonância, e em um comprimento de onda maior que o previsto pela expressão (2.68) (ver tabela 2.4). Além disso, não existe de fato uma região intermediária de frequências onde o plásmom é proibido. Estas características resultam do caráter complexo da constante dielétrica do metal,

Tabela 2.4: Comprimentos de onda (nm) das ressonâncias de plásmom superficial obtidas a partir da figura 2.8

	Ar	Vidro
Prata	340	362
Ouro	515	525

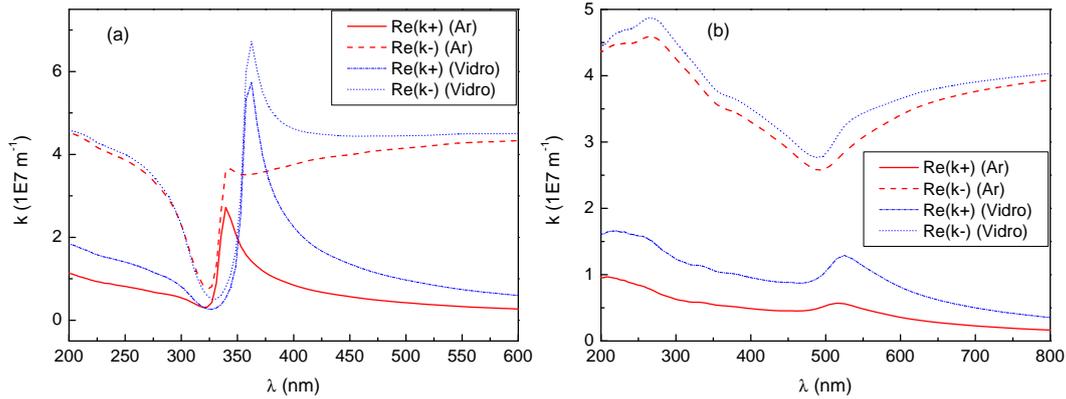


Figura 2.9: Parte real de  $k_{\pm}$  em interfaces prata/ar-vidro (a) e ouro/ar-vidro (b). As linhas em vermelho representam  $k_{\pm}$  em interfaces de ar, enquanto as linhas azuis correspondem a interfaces de vidro.

e da sua alta absorção devido à proximidade da região onde ocorrem transições interbanda. O ouro exibe os efeitos deste tipo de transição de forma bastante evidente: A dispersão dos plásmos não se afasta de forma tão significativa da dispersão da luz quanto na prata. De fato, ao compararmos a posição da ressonância com a energia de transição interbanda do ouro, vemos que estes modos ressonantes estão numa região espectral de intensa absorção no metal.

Dos gráficos para a parte real de  $k_{\pm}$  (figuras 2.9) vê-se que a distância característica de confinamento na ressonância é da ordem de dezenas de nanômetros. Surge daí uma das mais importantes aplicações de plasmônica: Podem-se confinar campos eletromagnéticos em regiões com dimensões menores que o comprimento de onda da luz. Especialmente em ótica não linear isto é importante, pois a amplitude do campo elétrico é aumentada consideravelmente devido ao confinamento. Exemplos de aplicações serão citados posteriormente.

Outra propriedade das figuras 2.9 que deve ser notada é que  $k$  depende fortemente do índice de refração do superstrato, como é possível ver dos dados para a prata. Já no ouro, para a configuração apresentada, não é possível notar um confinamento significativo dos campos em  $z > 0$  (dielétrico) na SPR. Isto é um bom indicativo que, apesar de ser um metal nobre e de condutividade bastante alta, o ouro não é um metal recomendável para aplicações utilizando SPP's no visível utilizando materiais transparentes usuais.

O comprimento efetivo de propagação, como demonstrado nas figuras 2.10 aumenta monotonamente com o comprimento de onda. Próximo à ressonância de plásmom, este comprimento efetivo é bastante pequeno. Quanto maior o confinamento, maior é a densidade de energia contida no metal, e portanto a dissipação também aumenta. Quando o confinamento não

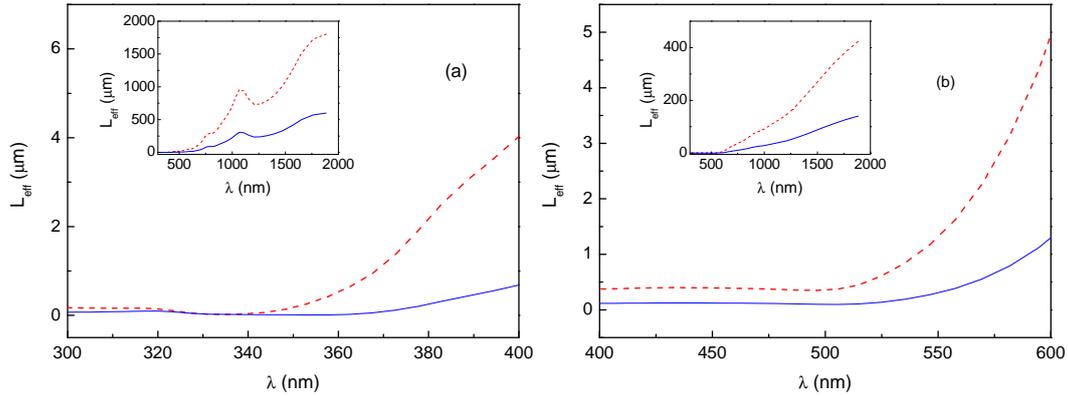


Figura 2.10: Comprimento efetivo de propagação para interfaces prata/ar-vidro (a) e ouro/ar-vidro (b). Os tracejados em vermelho correspondem ao caso onde o isolante é o ar, enquanto para as linhas sólidas azuis o isolante considerado é o vidro. Nos inserts é representado o comprimento efetivo numa região espectral maior. Nas ressonâncias de plásmom, os comprimentos efetivos de propagação nas interfaces são: (prata-ar) 33 nm, (prata-vidro) 24 nm, (ouro-ar) 450 nm, (ouro-vidro) 137 nm.

é grande (maiores valores de  $\lambda$ ) o SPP pode propagar por distâncias da ordem vários micrômetros. Existe portanto uma forte correlação entre o confinamento dos campos eletromagnéticos e o comprimento de propagação do SPP.

### 2.5.3 Excitação de plásmomns superficiais

Até agora foram tratadas as propriedades gerais dos modos confinados à interface, mas um aspecto essencial ainda não analisado é a forma de excitar os SPP's. Pode-se ver da relação de dispersão na figura 2.6 que a parte real de  $\beta$  é sempre maior que  $k_0$  na região onde há SPP's. Isto implica que apenas incidir luz na interface (por exemplo, focalizando um feixe luminoso na interface) não deve excitar SPP's devido à interferência destrutiva entre estes e a fonte de excitação<sup>10</sup>. Diz-se que as fases do SPP e da luz devem ser casadas (*Phase Matched*). Apenas recordando, este é um problema para excitação de plásmomns diretamente por luz oriunda do campo distante. Quando a fonte de excitação dos plásmomns é muito pequena (por exemplo, uma fibra ótica afilada [40], ou nanoestruturas [41]), o casamento de fase pode não ser um problema a se considerar. Também no caso de excitação por feixe de elétrons este tipo de problema não ocorre [42].

Há vários métodos para se atingir o casamento de fase. A seguir serão explicitadas apenas duas das técnicas mais utilizadas. Referências a outros métodos podem ser encontrados em [24]. Uma das maneiras mais simples para excitar plásmomns oticamente é depositar um

<sup>10</sup>É fácil identificar tal interferência. Basta verificar que para uma onda eletromagnética plana incidindo num ângulo  $\theta$  na interface, a dependência de fase da fonte em  $x$  ao longo da interface é  $e^{ik_0 \sin \theta x}$ , enquanto para o SPP é  $e^{i\beta x}$ . A diferença de fase em  $x$  entre o SPP e a onda incidente é dada por  $e^{i(k_0 \sin \theta - \beta)x}$ . A média deste termo em  $x$  tende à zero, pois  $k_0 \sin \theta < \beta$  para todo  $\theta$ . Então, uma vez que não há nenhuma origem preferencial em um plano infinito,  $H_y = 0$ , e o SPP não é excitado.

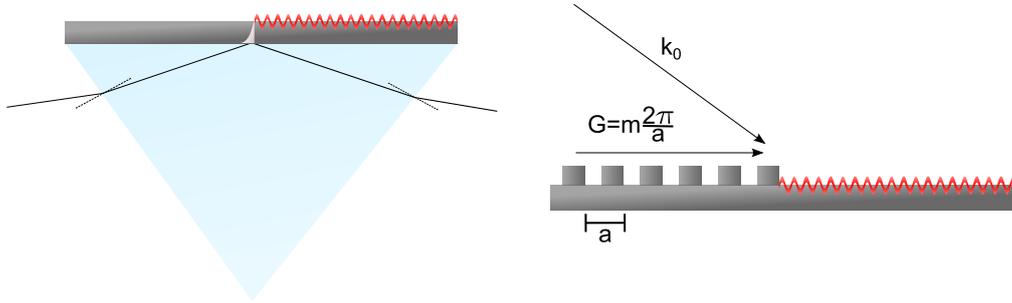


Figura 2.11: (Esquerda) Configuração Kretschmann para excitação de plásmons superficiais via ondas evanescentes. (Direita) Excitação de SPP's utilizando uma grade de difração.

filme metálico sobre a face de um prisma (ver figura da esquerda em 2.11). Dentro de um prisma cujo índice de refração é  $\sqrt{\epsilon_{\text{prisma}}}$  um feixe de luz possui um vetor de onda de magnitude  $\sqrt{\epsilon_{\text{prisma}}}k_0$ , onde  $k_0$  é o vetor de onda no vácuo. Ao incidir luz a um ângulo  $\theta$  na interface prisma-metal, o feixe luminoso possuirá um vetor de onda ao longo da interface  $\sqrt{\epsilon_{\text{prisma}}}k_0 \sin(\theta)$ . Este vetor de onda não permite o casamento de fase na interface prisma-metal, porém pode ocorrer casamento de fase na interface ar-metal para um dado  $\theta = \theta_{SPP}$ . Do gráfico esquerdo na figura 2.8 vê-se que de fato o vetor de onda da luz no vidro (linha pontilhada) possui magnitude suficiente para excitar plásmons na interface ar-prata. Uma vez que ocorre em princípio reflexão, os campos no metal são de caráter evanescente. Tais campos que transferem energia do feixe incidente para o plásmon, e esta é a denominada configuração Kretschmann.

Devido à utilização de campos evanescentes para a excitação, parece em princípio que o método de Kretschmann não é muito eficiente na excitação de plásmons. Contudo, avaliando que para filmes muito finos o metal não é eficiente em confinar os campos eletromagnéticos próximo ao metal<sup>11</sup>, e que para filmes muito espessos uma quantidade muito pequena do campo evanescente atinge a interface metal-ar, deve haver uma espessura intermediária ótima para excitação dos plásmons. De fato, existe uma espessura específica que produz uma grande interferência destrutiva entre a luz refletida e a emissão devido ao amortecimento radiativo do plásmon [29]. A luz incidente é convertida em plásmons com eficiência bastante alta, podendo em alguns casos aproximar-se a 90% [29].

Outra técnica bastante utilizada para excitação de plásmons consiste em criar uma rede de difração na interface entre o metal e o isolante (ver figura da direita em 2.11). Para uma rede de periodicidade  $a$ , há uma rede recíproca associada cujos vetores de onda são  $\mathbf{G} = m \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{x}}$ , onde  $m$  é um número inteiro. A existência da grade de difração modifica a condição de casamento de

<sup>11</sup>I.e., com uma camada muito fina de metal, tem-se um caso cada vez mais parecido ao de uma interface ar-vidro, que não suporta plásmons. O metal deixa de ser condutor na direção perpendicular à interface para espessuras da ordem de 1 nm [43].

fase, de forma que ocorrerá o casamento desde que para algum  $m$  [24]

$$\beta = k_0 \sin(\theta) + m \frac{2\pi}{a}. \quad (2.70)$$

Vale notar que, da simetria do acoplamento, o processo inverso também deve ocorrer; a grade pode também ser utilizada para desacoplar os plásmons em luz. Uma característica interessante é que estas grades podem ser utilizadas para gerar plásmons em regiões de dimensões muito menores que o comprimento de onda da luz. Em conjunto com outras modulações na interface, pode-se falar em um análogo à fotônica integrada, porém em dimensões subcomprimento de onda [44].

#### 2.5.4 Aplicações

Possuindo uma compreensão geral sobre o que são plásmons superficiais, e algumas de suas propriedades importantes, é interessante falar brevemente sobre potenciais aplicações para SPP's. Por exemplo, observando que os circuitos eletrônicos atuais mais velozes operam atualmente na faixa de  $10^9$  Hz e comparando com a frequência de oscilação dos plásmons ( $10^{14} - 10^{15}$  Hz), pode-se pensar em dispositivos plasmônicos como parte essencial dos computadores da próxima geração. Já existem propostas na literatura para dispositivos equivalentes aos componentes básicos da eletrônica analógica (indutor, capacitor e resistor) utilizando guias de onda plasmônicos [45]. Em combinação com técnicas eletrônicas para excitar plásmons [46] pode-se cogitar a fabricação de circuitos plasmônicos integrados para o processamento de dados em frequências de THz, cujas dimensões características são da ordem dos atuais circuitos eletrônicos integrados.

Outro tipo de proposta que utiliza plásmons superficiais envolve litografia ótica: Utilizando-se uma geometria tipo axicon, os SPP's podem focalizar lateralmente luz incidente em uma região da ordem de  $0,37\lambda$  [47]. Incidindo este feixe focalizado em máscaras fotossensíveis pode-se aumentar a resolução da litografia ótica com custos possivelmente menores que os envolvidos em técnicas que utilizam fontes de luz ultravioleta, ou extremo ultravioleta.

Num nível de aplicação em física fundamental, propõe-se a utilização de SPP's em informação quântica. Plásmons superficiais podem transportar luz sem perda considerável de coerência quântica em distâncias nanométricas [1].

Além de aplicações com grande potencial, há também algumas já bem estabelecidas. Passivando a superfície metálica com uma substância que se liga à uma determinada molécula de interesse pode-se medir a concentração destas ao monitorar o comprimento de onda da ressonância de plásmon, ou o ângulo de casamento de fase. Um dos usos mais importantes para este tipo de dispositivo é o monitoramento de interações biomoleculares [48]. Devido à ampla aplicação na área de biologia, já existem várias empresas que comercializam este tipo de sistema.

Em termos de aplicações na ótica não linear, destaca-se a elevação nas emissões radiativas de transições óticas nas proximidades da interface metálica. O confinamento dos campos eletromagnéticos na direção perpendicular à interface aumenta a magnitude do campo elétrico, que por sua vez aumenta as emissões radiativas<sup>12</sup> na região de campo próximo. Tais aplicações

<sup>12</sup>P. ex., emissões de íons, moléculas ou pontos quânticos. O ponto essencial é que o emissor de radiação seja

são um ponto chave neste trabalho e serão apresentadas com maior detalhamento no capítulo seguinte.

## 2.6 Plásmons localizados

Nesta última seção será apresentado o plásmom localizado, que surge em estruturas metálicas pequenas. Para um pequeno objeto metálico, sob incidência de luz polarizada, os elétrons de toda a estrutura podem se deslocar ressonantemente com o campo aplicado, desde que o período da oscilação dos elétrons seja igual ao da luz incidente. Este comportamento é idêntico ao de um oscilador mecânico. Se a frequência com que o oscilador é forçado for igual ou próxima àquela natural de oscilação do sistema, a amplitude da oscilação aumenta drasticamente.

Um sistema simples que exhibe plásmons localizados passível de descrição analítica é o formado por um feixe luminoso de frequência angular  $\omega$  incidindo sobre uma esfera metálica de constante dielétrica  $\epsilon_m$  imersa num meio cuja constante dielétrica é  $\epsilon_h$  (veja a figura 2.12). Para uma radiação eletromagnética de frequência adequada, os elétrons oscilam em fase com o campo elétrico. Esta interação da luz com a esfera pode ser descrita analiticamente de forma exata através da teoria de Mie [49], contudo apresentarei aqui uma descrição baseada na aproximação quase estática, válida para partículas pequenas (dimensões  $\ll \lambda$ ). Este é o conhecido regime de espalhamento Rayleigh.

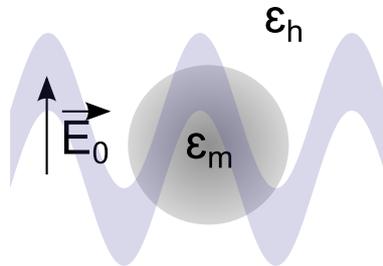


Figura 2.12: Interação entre um campo elétrico incidente  $\mathbf{E}_0$  e uma partícula esférica de constante dielétrica  $\epsilon_m$  imersa em um meio de constante dielétrica  $\epsilon_h$ .

Em termos gerais, pode-se basear esta aproximação da seguinte forma: Supondo que a luz incidente sobre um dielétrico seja uma onda monocromática do tipo  $\mathbf{E}_{inc} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega t)}$ , e denotando os campos elétricos devido aos modos característicos da inclusão como  $\mathbf{E}_{fora}$  e  $\mathbf{E}_{dentro}$  respectivamente os campos fora e dentro desta, o acoplamento entre a luz e os referidos modos da partícula surgem nas condições de contorno para os campos eletromagnéticos<sup>13</sup>. Especificamente no caso do deslocamento elétrico, a condição de contorno na superfície  $S$  do

pequeno o suficiente para ser contido na região onde o campo elétrico do SPP é intenso.

<sup>13</sup>Isto ocorre pois o campo incidente gera densidades superficiais de carga e corrente na partícula.

dielétrico é

$$[\epsilon_h (\mathbf{E}_{fora} + \mathbf{E}_{inc}) - \epsilon_m \mathbf{E}_{dentro}] \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0. \quad (2.71)$$

No caso especial de objetos pequenos, podemos denotar  $l_{\parallel}$  a dimensão da partícula ao longo do vetor de onda da luz incidente, e, se  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}|_S < 2\pi \frac{l_{\parallel}}{\lambda} \ll 1$  para todos os pontos da superfície, a exponencial pode ser aproximada por um termo espacialmente constante:

$$e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} \approx e^{-i\omega t}. \quad (2.72)$$

Simultaneamente, caso a partícula seja muito menor que o comprimento de onda da luz também no plano transversal a  $\mathbf{k}$ , têm-se que para  $t \sim \frac{l_{\perp}}{c}$  vale  $\omega \frac{l_{\perp}}{c} \ll 1$ . Ou seja, a polarização da partícula responde em fase com o campo aplicado<sup>14</sup>, e  $e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} \approx 1$ . Daí, o problema a ser resolvido é equivalente ao problema eletrostático de um dielétrico imerso num campo elétrico uniforme. Esta é a aproximação é denotada de dipolo elétrico pois em geral o momento multipolar de dipolo é aquele que se acopla de forma mais significativa com o campo elétrico da luz incidente. Em termos práticos, esta aproximação é muito boa se  $l < \frac{\lambda}{10}$ .

No caso da esfera citada anteriormente, a solução para o problema estático é amplamente conhecida e faz parte de livros-texto básicos em eletromagnetismo. A demonstração daquilo que segue pode ser estudada na referência [49], ou ainda pode-se prosseguir à seção 4.2 onde é desenvolvido analiticamente o caso mais geral de elipsoides na aproximação quase estática.

O momento de dipolo  $\mathbf{P}$  induzido numa esfera de raio  $a$  devido à um campo elétrico  $\mathbf{E}_0$  é dado por

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon_h 4\pi a^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_h}{\epsilon_m + 2\epsilon_h} \mathbf{E}_0. \quad (2.73)$$

Na expressão acima o numerador é em geral não nulo, pois os materiais envolvidos são distintos. Se o denominador da expressão puder se anular, o momento de dipolo induzido seria infinitamente grande. Desta forma, se os materiais da esfera e do meio envolvente forem tais que

$$\epsilon_m(\omega_{LSPR}) + 2\epsilon_h = 0, \quad (2.74)$$

a condição de ressonância é satisfeita. Vale recordar que a constante dielétrica é em geral uma grandeza positiva para isolantes e negativa para condutores quando a frequência da radiação é menor que a de plasma. Desta forma, a condição de ressonância é obtida em configurações tipo condutor-isolante.

No regime ótico de frequências, se o dielétrico for tal que não há transições quânticas permitidas aos elétrons, a constante dielétrica do material varia pouco com a frequência<sup>15</sup>. Isto é verdadeiro para materiais transparentes usuais, como vidro, PMMA, água e etanol. Assim, a condição de ressonância ocorre devido à variação rápida da constante dielétrica do metal com a frequência de oscilação do sistema. É também evidente que para situações realísticas o momento de dipolo induzido não é infinito, pois as constantes dielétricas são em geral complexas. Desta forma a ressonância ocorre na denominada frequência angular de ressonância do plásmo superficial localizado (*Localized Surface Plasmon Resonance* - LSPR)  $\omega_{LSPR}$  que iguala

<sup>14</sup>Não há efeitos de retardamento.

<sup>15</sup>Caso similar à aproximação utilizada para o comportamento dos íons que leva à (2.16)

as partes reais da expressão (2.74). Para fins de referência são listados na tabela (2.5) alguns valores para a ressonância de plásmon em diversas configurações metal-hospedeiro.

Tabela 2.5: Comprimento de onda (nm) da ressonância de plásmon localizado para esferas metálicas em algumas configurações metal-hospedeiro no regime quase estático.

	Vidro	PMMA	Água	Etanol
Prata	398	423	383	388
Ouro	525	529	515	518

A esfera comporta-se como um dipolo elétrico puro, e devido a isso a amplitude do campo elétrico associado à oscilação das cargas possui uma dependência do tipo  $r^{-3}$ . Isso indica que o campo elétrico próximo à esfera é bastante intenso; na prática, pode-se obter um aumento da amplitude do campo elétrico de cerca de uma ordem de grandeza em relação àquele da radiação incidente [50]. Por exemplo, no caso de um íon que possui uma transição eletrônica de frequência próxima à frequência de ressonância de plásmon de uma esfera metálica próxima, este aumento elevaria a intensidade da luz emitida por até duas ordens de grandeza. Deve-se apenas ter o cuidado de não aproximar excessivamente o íon do metal, devido aos efeitos de blindagem citados anteriormente. Simulações numéricas mostram que na região onde a blindagem não é eficiente o aumento no campo local é reduzido [31].

### 2.6.1 Efeitos geométricos no engrandecimento do campo elétrico local

A intensidade da emissão de luz por íons ou moléculas é fortemente afetada pela elevação dos campos eletromagnéticos próximo a nanopartículas metálicas. Tanto as emissões de um único fóton quanto de muitos fótons podem aumentar várias ordens de grandeza na ressonância de plásmon. Desta forma é essencial citar neste trabalho algumas das propriedades básicas de um dispositivo que influenciam o aumento de campo local.

Uma das características essenciais da ressonância de plásmon é que seu comprimento de onda depende fortemente da geometria do dispositivo. O comprimento de onda da LSPR é sintonizável a partir dos modos ressonantes da estrutura, que dependem de parâmetros geométricos como altura, largura e profundidade. Surge daí um dos aspectos práticos mais importantes dos dispositivos plasmônicos: A ressonância é sintonizável a partir das dimensões geométricas. Desta forma, como a transição interbanda no metal define apenas um limite superior para a ressonância de plásmon, ao se escolher ouro ou prata pode-se gerar dispositivos que operem em todo o visível e em frequências menores.

Devido às técnicas de nanolitografia, uma grande variedade de dispositivos e arranjos geométricos podem ser fabricados atualmente. É possível obter prismas [51], discos [52], retângulos [53] dentre outros. Em termos da magnificação do campo elétrico local, há algumas características gerais compartilhadas por tais estruturas. Antes de avançar porém, é importante esclarecer um aspecto da nomenclatura a ser utilizada no texto que segue. Na terminologia química denomina-se polímero uma molécula composta de muitas partes (monômeros) que se repetem. Já em plasmônica, é bastante usual denominar geometrias compostas por subelementos iguais como metamoléculas, ou moléculas plasmônicas. Por exemplo, utilizando um disco

como monômero, pode se formar um dímero ao aproximar dois discos, um trímero ao aproximar três, e assim sucessivamente. Como exemplo interessante, do forte acoplamento entre os discos numa metamolécula de benzeno [54] emerge uma depressão bastante estreita no espectro de absorção, que possibilita sensores de índice de refração com altos valores de mérito em volumes bastante reduzidos.

Em monômeros, as propriedades geométricas essenciais na magnificação do campo elétrico são as dimensões da partícula e a existência de pontas. Quanto maior uma partícula, maior o comprimento de onda da ressonância. Uma vez que para comprimentos de onda maiores a absorção no metal diminui, o engrandecimento tende a aumentar com o tamanho da partícula<sup>16</sup> [50]. O outro aspecto importante é a existência de pontas ou regiões cujo raio de curvatura é pequeno. Similarmente ao que ocorre na eletrostática, estas regiões podem acumular mais carga que regiões cuja curvatura é maior. A maior concentração de cargas nas pontas leva à um aumento no campo elétrico na região próxima.

Ao considerar o acúmulo de cargas nas pontas como um fator muito relevante no aumento do campo elétrico localmente, foi proposto o dímero de prismas, ou nanoantena tipo gravata borboleta. Este tipo de estrutura é uma das que exibem maior engrandecimento de campo elétrico local [51]  $\left(\frac{|E_{pico}|^2}{|E_0|^2} \sim 3500\right)$ , e é bastante utilizado para aplicações em ótica não linear [6, 51]. Em dímeros, a separação entre os monômeros coopera com o efeito de pontas na obtenção de grandes campos locais. Além das gravatas borboleta, vários outros dímeros na literatura também exibem uma considerável magnificação dos campos incidentes. Por exemplo, um dímero de retângulos, ou nanoantena tipo dipolo retangular, pode atingir facilmente  $\frac{|E_{pico}|^2}{|E_0|^2} \sim 200$  [53]. É possível buscar um maior aumento em geometrias mais complexas, partindo para geometrias híbridas, ou metamoleculares. Porém até o presente momento os dímeros acima possuem a melhor performance nas aplicações envolvendo ótica não linear.

Um último parâmetro bastante relevante para estruturas fabricadas num plano é a periodicidade. Pode-se mostrar a ocorrência de um forte acoplamento em nanoestruturas periodicamente dispostas [55]. Isto ocorre se a constante de rede da célula unitária é da ordem do comprimento de onda da ressonância de plásmom, devido à difração da onda incidente no plano [55]. No caso específico de nanoantenas tipo gravata borboleta, o engrandecimento do campo elétrico local pode ser aumentado por uma ordem de grandeza [51] devido à este tipo de acoplamento.

### 2.6.2 Aplicações

Este é o momento ideal para tratar dos potenciais usos para plásmoms localizados. Utilizando os conhecimentos explorados ao longo desta seção, pode-se finalmente explicar a coloração da taça de Licurgo. Os nanocristais de ouro espalham consideravelmente luz verde e também comprimentos de onda menores. Desta forma, quando iluminada externamente percebe-se que a coloração da taça é verde. Se a fonte de luz é inserida na taça, apenas a luz transmitida

<sup>16</sup>Deve-se ter cautela em utilizar este raciocínio. P. ex., no caso de uma esfera metálica, esferas de raios maiores diminuem a magnitude do campo elétrico na superfície para um mesmo campo externo aplicado. Apesar de também ser em princípio válido para monômeros, este princípio se adequa melhor à dímeros ou estruturas que possuam um *gap*.

é observada. Ora, apenas os comprimentos de onda maiores não sofrem espalhamento, e os componentes mais ao vermelho do espectro da luz são transmitidos [2]. A coloração de vidros foi a primeira aplicação prática para ressonâncias de plásmons localizados.

As possibilidades de aplicação para plásmons localizados vão muito além de colorir vidros. Os denominados metamateriais<sup>17</sup> utilizam plásmons para confeccionar, por exemplo, lentes perfeitas ou capas de invisibilidade [17]. Tais aplicações consistem em modificar o índice de refração do meio na forma exata requerida para a aplicação desejada, e uma característica constantemente requisitada é que em determinadas regiões do espaço o índice de refração seja negativo. Dispositivos plasmônicos são fortes candidatos a obter índices de refração efetivos negativos no regime ótico de frequências [56]. Na faixa de THz vários metamateriais já construídos exibem índice de refração negativo, e diminuir o comprimento de onda para o regime ótico tem se mostrado um grande desafio tecnológico [16].

Outra aplicação que pode se beneficiar grandemente pela ação dos plásmons é a fabricação de células solares. Ao adicionar nanoestruturas metálicas a uma junção semicondutora, é possível aprisionar os fótons por um tempo maior próximo à região de depleção. Desta forma, pode-se aumentar a eficiência e reduzir a espessura de células solares [3].

Na ótica não linear, plásmons localizados também apresentam uma larga gama de aplicações. Além de aumentar a eficiência de processos não lineares em materiais, é possível distribuir nanopartículas em um dado meio e sintonizar sua resposta não linear. Novamente, estas aplicações serão tratadas com maior precisão adiante no texto.

---

<sup>17</sup>Materiais artificiais cujas propriedades não são observadas na natureza



# Ótica não linear e dispositivos plasmônicos

## 3.1 Introdução

Em sua essência, os fenômenos não lineares em ótica surgem quando os campos elétricos aplicados a um material são suficientemente intensos. Estes efeitos podem ser compreendidos ao analisarmos a relação entre o campo elétrico aplicado e o deslocamento elétrico no meio. É possível em princípio descrevermos exatamente um meio material utilizando as equações de Maxwell envolvendo  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$ . Porém, neste tipo de formulação tais campos descrevem as interações eletromagnéticas entre as partículas elementares (núcleos e elétrons) que compõem o material, o que exige conhecer exatamente a posição e a velocidade de um número de partículas da ordem de  $10^{23}$ . Uma maneira de simplificar a descrição das propriedades do sistema é tratá-lo em termos de quantidades médias. Para tal, são definidos os campos macroscópicos  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{H}$ . Nas frequências óticas, os efeitos de magnetização induzida são de forma bastante geral desprezíveis<sup>1</sup> e  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ . Sendo assim, os efeitos não lineares no regime ótico de frequências surgem necessariamente da relação entre os campos  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{E}$ .

A experiência diária de interações da luz com a matéria (reflexão, refração e absorção) se dá com feixes luminosos de pequena intensidade. Nestes casos, o campo elétrico induz momentos de dipolo proporcionais ao campo aplicado. Será demonstrado adiante que os efeitos de ótica não linear começam a surgir quando a intensidade da luz é comparável a  $3,5 \cdot 10^{16} \text{ W/cm}^2$ . Uma intensidade tão alta explica porque em geral não se observam fenômenos não lineares no cotidiano. Não é uma tarefa simples produzir feixes luminosos com intensidades tão altas. Por exemplo, uma fonte de luz contínua para ótica não linear exigiria um grande consumo de energia para seu funcionamento, e aqueceria bastante as regiões iluminadas.

Algumas estratégias foram desenvolvidas para gerar feixes intensos: A mais simples consiste em focalizar o feixe de luz até atingir o limite de difração, o que aumenta a intensidade na região focal. Outra possibilidade é gerando um feixe de luz pulsada. A intensidade de pico pode ser muito elevada em pulsos curtos, com duração da ordem de nano, pico ou femtossegundos. Desta forma, na região de máxima intensidade é possível obter interações óticas não lineares.

Outra alternativa viável para se aumentar a intensidade da luz é utilizando a ressonância de plásmem de estruturas metálicas. Como mostrado no capítulo anterior, o campo elétrico próximo a superfícies ou nanopartículas metálicas é amplificado na ressonância de plásmem devido aos efeitos de confinamento espacial do campo. No caso de nanopartículas metálicas,

---

<sup>1</sup>Ver [15] §79. Em resumo, neste regime de frequências a resposta magnética do momento magnético induzido possui uma magnitude muito menor que a associado à dependência temporal da polarização  $\mathbf{P}$ .

suas seções de choque de absorção ótica são da ordem de micrômetros quando  $\lambda = \lambda_{LSPR}$ . Ocorre então o confinamento dos campos numa região nanométrica e é possível aumentar a magnitude de  $\mathbf{E}$  em cerca de 10-1000 vezes. Ou seja, os requisitos para a fonte de luz necessária à ótica não linear são reduzidos devido ao aumento do campo elétrico localmente. Com este tipo de estrutura é possível obter efeitos não lineares em íons ou moléculas suficientemente próximas da superfície do metal.

Portanto, neste capítulo serão apresentados brevemente alguns aspectos gerais sobre ótica não linear, e posteriormente serão apresentados de forma mais específica aplicações de plasmônica em ótica, tratando especialmente de efeitos não lineares.

### 3.2 Noções de ótica não linear

A aplicação de um campo elétrico a um meio material modifica a posição de equilíbrio das cargas, e os elétrons são deslocados no sentido oposto a  $\mathbf{E}$ . Ao considerarmos um pequeno volume de dielétrico, haverá um momento de dipolo macroscópico induzido<sup>2</sup> (polarização)  $\mathbf{P}$  pelo campo  $\mathbf{E}$ . É possível mostrar que para uma densidade de cargas desbalanceadas<sup>3</sup>  $\rho$  podemos escrever a lei de Gauss como [49]

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho - \vec{\nabla} \cdot \mathbf{P}}{\epsilon_0}. \quad (3.1)$$

A expressão acima sugere definir

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (3.2)$$

como uma medida da resposta elétrica do meio incluindo efeitos de polarização, uma vez que desta definição têm-se uma expressão análoga à lei de Gauss para o campo  $\mathbf{E}$ :

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{D} = \rho. \quad (3.3)$$

Uma vez que a polarização  $\mathbf{P}$  foi definida como o momento de dipolo por unidade de volume induzido pelo campo elétrico aplicado,  $\mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{E})$  e  $\mathbf{P} = \mathbf{0}$  se  $\mathbf{E} = \mathbf{0}$ . A polarização como função dos componentes do campo elétrico pode ser expandida numa série de potências, sendo sua expressão tensorial geral dada por

$$P_i = \epsilon_0 \left[ 0 + \chi_{i,j}^{(1)} E^j + \chi_{i,j,k}^{(2)} E^j E^k + \dots \right], \quad (3.4)$$

onde utiliza-se acima a notação de soma de Einstein.  $\chi^{(\mu)}$  é denominado tensor de susceptibilidade de ordem  $\mu$  e representa as interações não lineares no meio quando  $\mu > 1$ . Se o campo

<sup>2</sup>Note que em geral haverá também momentos de multipolo superiores. Contudo efeitos não lineares ocorrem em geral apenas devido a transições eletrônicas dipolares, de forma que efeitos de múltiplos superiores, quando existentes, são em geral desprezíveis. Estas considerações serão melhor detalhadas adiante.

<sup>3</sup> $\rho$  é uma densidade de carga efetiva (soma das cargas positivas menos a soma das cargas negativas num elemento de volume macroscopicamente pequeno e microscopicamente grande) de um meio.

elétrico aplicado for suficientemente fraco, qualquer meio é linear, pois as correções de ordem superior são desprezíveis.

Uma maneira de se estimar a magnitude dos  $\chi^{(\mu)}$ 's e identificar a ordem de grandeza do campo  $\mathbf{E}$  necessário para se conseguir efeitos não lineares é considerar o seguinte argumento [7]: Para um material linear com  $n$  átomos por unidade de volume, a polarização induzida é da ordem de

$$P = n(ea_0), \quad (3.5)$$

( $a_0$  é o raio de Bohr) quando o campo elétrico aplicado  $E$  é da ordem do campo devido ao núcleo

$$E_{at} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0^2}. \quad (3.6)$$

Supondo que a resposta do material seja linear,  $P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E_{at}$ , donde

$$\chi^{(1)} = \mathcal{O} \left[ n (a_0)^3 \right]. \quad (3.7)$$

Se o material for condensado (sólido ou líquido),  $n \approx 1/a_0^3$  e  $\chi^{(1)} = \mathcal{O} [1]$ . Os tensores de ordem superior  $\chi^{(\mu)}$  devem possuir magnitudes da ordem de  $\chi^{(1)} / (E_{at})^{\mu-1}$ , uma vez que desta forma o termo linear e o de ordem  $\mu$  são comparáveis na expansão. Considerando que  $a_0 \approx 0,5 \text{ \AA}$ , temos  $E_{at} \approx 5,1 \cdot 10^{11} \text{ V/m}$ . Portanto,

$$\chi^{(2)} \approx 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}, \quad (3.8)$$

$$\chi^{(3)} \approx 3,8 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2/\text{V}^2. \quad (3.9)$$

Uma vez que estes cálculos fornecem  $\chi^{(\mu)}$ 's cujas ordens de grandeza são comuns a vários materiais de interesse em ótica não linear, vê-se que, em geral, o campo elétrico necessário para que os efeitos não lineares sejam observados num experimento deve ser uma fração não desprezível<sup>4</sup> de  $E_{at}$ . Em aplicações reais, este valor pode ser reduzido por várias ordens de grandeza se a energia dos fótons incidentes for ressonante com uma transição energética do material utilizado. De qualquer forma, os elevados campos elétricos exigidos indicam que os materiais utilizados devem ser escolhidos com cuidado. Por exemplo, uma molécula sob aplicação de um campo elétrico muito intenso pode sofrer ionização e ser destruída.

Supondo que um material adequado foi escolhido, será mostrado a seguir que os comportamentos não lineares aumentam enormemente a riqueza de fenômenos óticos associados a um sistema. Como exemplo inicial, podemos considerar a geração de segundo harmônico numa descrição puramente clássica. Numa análise simplificada, pode-se considerar um elétron movendo-se em uma dimensão preso por um potencial não centrossimétrico. Sabe-se que o potencial que este elétron sente devido aos outros elétrons/núcleos é em primeira aproximação um potencial harmônico  $V^{(0)} = \frac{m\omega_0^2 x^2}{2}$ , se considerarmos apenas pequenos deslocamentos  $x$  em relação à posição de equilíbrio [57]. Uma vez que o potencial não possui simetria de

<sup>4</sup>Ou ainda pode-se expressar esta condição em termos da intensidade da luz do feixe incidente, que deve ser comparável a  $I_{at} \approx 3,5 \cdot 10^{16} \text{ W/cm}^2$ .

inversão, pode-se supor que a primeira correção<sup>5</sup> ao potencial harmônico seja um termo do tipo  $V^{(1)} = \frac{\beta x^3}{3}$ , onde  $\beta \ll m\omega_0^2$ .

A equação de movimento do elétron quando este interage com um campo elétrico monocromático de frequência  $\omega$  é<sup>6</sup>

$$m(\ddot{x} + \gamma\dot{x}) = -eE \operatorname{Re}\{e^{i\omega t}\} - m\omega_0^2 x - \beta x^2, \quad (3.10)$$

onde foi adicionado um termo dissipativo ( $m\gamma\dot{x}$ ). Este problema não possui uma solução analítica simples, mas é possível obter uma solução perturbativa de forma similar ao tratamento apresentado no apêndice A. Supondo que se possa realizar a expansão  $x = x^{(0)} + \lambda x^{(1)} + \lambda^2 x^{(2)} + \dots$  e substituir  $\beta \rightarrow \lambda\beta$ , onde  $\lambda \in [0, 1]$ , temos que a solução em ordem 0 é a parte real da equação (2.14). Mantendo a convenção anterior que as quantidades físicas são obtidas ao tomar a parte real das expressões finais, pode-se escrever a equação para  $x^{(1)}$  como<sup>7</sup>

$$m\left(\ddot{x}^{(1)} + \gamma\dot{x}^{(1)} + \omega_0^2 x^{(1)}\right) = -\beta \left(x^{(0)}\right)^2 = -\frac{\beta}{2} \left(\frac{eE}{m_e}\right)^2 \left[ \frac{e^{-i2\omega t}}{(\omega^2 - \omega_0^2 + i\omega\gamma)^2} + \frac{1}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \right]. \quad (3.11)$$

Analisando  $\left(x^{(0)}\right)^2$ , vemos que há um termo que oscila com frequência  $2\omega$  (segundo harmônico) e outro termo de frequência nula (retificação). Podemos construir um termo de polarização similar ao realizado no capítulo anterior e verificar que este fenômeno é associado a uma não linearidade de segunda ordem  $\left(\chi^{(2)}\right)$ , pois envolve a segunda potência do campo elétrico. Um resultado deste cálculo é que devido à não linearidade, as oscilações eletrônicas de frequência  $2\omega$  originam luz cuja frequência é o dobro daquela correspondente à luz incidente.

### 3.2.1 Transições de dipolo elétrico

Nas páginas anteriores discutiu-se a ótica não linear numa argumentação genérica sobre as susceptibilidades e foi apresentada uma descrição clássica para a geração de segundo harmônico. Para qualquer análise mais rigorosa, a natureza quântica da estrutura da matéria deve ser considerada. Será descrita nesta seção a metodologia para calcular as susceptibilidades não lineares no caso específico de ensemble diluído de átomos eletricamente neutros sob incidência de feixes luminosos intensos<sup>8</sup>. O tratamento aqui apresentado possui várias partes fortemente

<sup>5</sup>No caso de um material centrossimétrico, as correções são potências pares de  $x$ , e portanto a primeira correção possível seria  $\propto x^4$ .

<sup>6</sup>Recordando, há aqui duas hipóteses implícitas: A velocidade média dos elétrons é muito menor que a da luz (portanto  $-e\dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B} \approx \mathbf{0}$ ) e que o comprimento de onda da função de onda eletrônica é muito menor que o da radiação. Para materiais usuais estas hipóteses não representam problemas.

<sup>7</sup>Para obter o lado direito da expressão foi usada a identidade  $(\operatorname{Re}\{z\})^2 = \frac{1}{2}\operatorname{Re}\{z^2 + zz^*\}$ , e a operação de tomar a parte real assume-se como implícita.

<sup>8</sup>Entenda-se por feixe intenso um campo de ondas eletromagnéticas que pode ser tratado classicamente, com um número  $n \gg 1$  de fótons por modo.

baseadas no livro do Boyd [7]. Como afirmado no início desta seção, em geral as transições de dipolo elétrico são mais prováveis que as de multipolo superior, e, desta forma apenas essas serão consideradas inicialmente nesta análise. Algumas considerações sobre os multipolos superiores serão apresentadas nas subseções adiante.

Um átomo possui diâmetro da ordem de angstroms. Desta forma, para luz no visível, a aproximação quase estática é essencialmente exata. Seja uma distribuição de carga arbitrária ocupando um volume  $V_{\text{átomo}}$ , e supondo a existência de um campo elétrico estático que varia pouco espacialmente ( $\mathbf{E} = -\vec{\nabla}\phi$ ), a energia de uma distribuição de cargas devido a um campo externo pode ser escrita como [49]

$$E_{dist} = \int_{V_{\text{átomo}}} \rho(\mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}' \approx q\phi(\mathbf{r}_0) + \mathbf{p} \cdot \vec{\nabla}\phi(\mathbf{r}_0) = q\phi(\mathbf{r}_0) - \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0), \quad (3.12)$$

onde  $\mathbf{p} = \int_V \rho(\mathbf{r}')\mathbf{r}'d\mathbf{r}'$  é o momento de dipolo da distribuição de cargas. No caso do átomo neutro, a carga total  $q = 0$ . Para uma descrição quântica hamiltoniana da interação entre a luz e o átomo, é necessário associar  $E_{dist}$  com o hamiltoniano de interação  $\hat{H}_{int}$ . Isto é possível por meio das identificações  $\rho \rightarrow (-e)|\psi|^2$ , e  $\mathbf{p} = \int \psi^*(-e)\mathbf{r}'\psi d^3\mathbf{r}' = \langle \psi | -e\hat{\mathbf{r}} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle$ . Ou seja, o momento de dipolo clássico é associado ao operador momento de dipolo

$$\hat{\mathbf{p}} = -e\hat{\mathbf{r}}. \quad (3.13)$$

Baseado na energia da distribuição de cargas, define-se o hamiltoniano da interação como

$$\hat{H}_{int} = -\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{E}}. \quad (3.14)$$

Na ausência do campo externo aplicado, supõe-se que os elétrons nos átomos sejam descritos pelo hamiltoniano do sistema não perturbado  $\hat{H}^{(0)}$ . Com a adição da interação, o hamiltoniano total dos elétrons passa a ser  $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}_{int}$ . Ao supor uma interação perturbativa, pode-se descrever as correções da matriz densidade como (ver apêndice A)

$$\rho_{a,b}^{(\mu)}(t) = \int_{-\infty}^t \frac{i}{\hbar} \left[ \hat{\rho}^{(\mu-1)}, \hat{H}_{int}(t') \right]_{a,b} e^{(i\omega_{a,b} + \gamma_{a,b})(t'-t)} dt'. \quad (3.15)$$

Cada subíndice  $a, b$  representa conjuntos de números quânticos dos estados não perturbados  $(n, l, m)$ . Do resultado pode-se calcular o momento de dipolo induzido pelo campo externo  $\mathbf{E}$ , e, portanto, a susceptibilidade. Vale salientar que do processo iterativo acima,  $\rho^{(\mu)} \propto (E)^\mu$ , e o cálculo da susceptibilidade não linear de ordem  $\mu$  requer o cálculo da  $\mu$ -ésima correção perturbativa da matriz densidade.

Antes de avançar para o cálculo propriamente dito das susceptibilidades, vale referenciar brevemente algumas propriedades do operador momento de dipolo e seus elementos de matriz. O operador  $\hat{\mathbf{p}}$  é proporcional ao vetor posição, e é portanto um tensor de primeira ordem. Se  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  representa o momento angular total do elétron, o teorema de Wigner-Eckart [58, 59] garante que exceto para transições entre estados tais que  $\mathbf{J} = \mathbf{0} \rightarrow \mathbf{J} = \mathbf{0}$ , os elementos de matriz não nulos deste operador conectam estados tais que  $\Delta j = 0, \pm 1$ , e  $\Delta m = 0, \pm 1$ . Há também uma outra regra geral de seleção que identifica elementos de matriz nulos envolvendo a paridade

dos estados: Uma vez que  $\hat{\mathbf{p}}$  é ímpar por inversão espacial, para estados de origem e destino de mesma paridade  $\langle a | \hat{\mathbf{p}} | b \rangle = -\langle a | \Pi \hat{\mathbf{p}} \Pi | b \rangle = -\langle a | \hat{\mathbf{p}} | b \rangle = 0$ . Desta forma, os estados de origem e destino devem possuir também paridades distintas [58].

A resposta não linear do ensemble diluído é dada pela soma incoerente dos dipolos induzidos em cada átomo<sup>9</sup>  $\mathbf{P} = n \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle$ , onde  $n$  é o número de átomos por unidade de volume, e  $\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle$  é o valor médio do operador momento de dipolo para cada átomo. Denotando por  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$  dois autoestados do hamiltoniano não perturbado, sabe-se do formalismo de matriz densidade que

$$\mathbf{P} = n \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{\mathbf{p}}) = n \sum_a \langle a | \hat{\rho} \hat{\mathbf{p}} | a \rangle = n \sum_{a,b} \rho_{a,b} \mathbf{p}_{b,a}. \quad (3.16)$$

Uma vez que  $[\hat{\rho}^{(0)}, \hat{H}^{(0)}] = 0$ ,  $\hat{\rho}^{(0)}$  é diagonal na base de autoestados de  $\hat{H}^{(0)}$ . Se todos os autoestados possuírem paridade bem definida<sup>10</sup>, pode-se escrever que

$$\sum_{a,b} \rho_{a,b}^{(0)} \mathbf{p}_{b,a} = \sum_a \rho_{a,a}^{(0)} \mathbf{p}_{a,a} = 0. \quad (3.17)$$

Isto é, não há um momento de dipolo estático. Pode-se avançar para obter a susceptibilidade de primeira ordem. Será utilizado por simplicidade matemática que o componente  $j$  do campo elétrico aplicado seja dado por  $E^j(t) = \sum_{\alpha} E_{\alpha}^j e^{-i\omega_{\alpha}t}$ . A independência linear entre as partes real e imaginária implica que em primeira ordem assumir este tipo de dependência não gera problemas. O comutador que surge na expressão para  $\rho^{(1)}$  na equação (3.15) é então

$$\left[ \hat{\rho}^{(0)}, -\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{E} \right]_{a,b} = \left( \rho_{b,b}^{(0)} - \rho_{a,a}^{(0)} \right) \sum_{\alpha} p_{a,b}^j E_{\alpha}^j e^{-i\omega_{\alpha}t}. \quad (3.18)$$

Com a dependência exponencial, a integral no tempo é simples, e tem-se

$$\rho_{a,b}^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \left( \rho_{b,b}^{(0)} - \rho_{a,a}^{(0)} \right) \sum_{\alpha} \frac{p_{a,b}^j E_{\alpha}^j}{i(\omega_{a,b} - \omega_{\alpha}) + \gamma_{a,b}} e^{-i\omega_{\alpha}t}. \quad (3.19)$$

Da relação entre a susceptibilidade e o momento de dipolo macroscópico, vê-se que

$$\sum_{\alpha} \epsilon_0 \chi_{i,j}^{(1)} E_{\alpha}^j e^{-i\omega_{\alpha}t} = n \frac{i}{\hbar} \sum_{a,b,\alpha} \left( \rho_{b,b}^{(0)} - \rho_{a,a}^{(0)} \right) \frac{p_{a,b}^j p_{b,a}^i}{i(\omega_{a,b} - \omega_{\alpha}) + \gamma_{a,b}} E_{\alpha}^j e^{-i\omega_{\alpha}t}. \quad (3.20)$$

Ou seja, o tensor de susceptibilidade para um fóton de frequência angular  $\omega$ ,  $\chi_{i,j}^{(1)}(\omega)$ , é definido pelos coeficientes de  $E_{\alpha}^j e^{-i\omega_{\alpha}t}$ :

$$\chi_{i,j}^{(1)}(\omega) = \frac{n}{\epsilon_0 \hbar} \sum_{a,b} \left( \rho_{b,b}^{(0)} - \rho_{a,a}^{(0)} \right) \frac{p_{b,a}^i p_{a,b}^j}{\omega_{a,b} - \omega - i\gamma_{a,b}}. \quad (3.21)$$

<sup>9</sup>Isto é, os átomos estão suficientemente espaçados para que os dipolos de átomos distintos não se acoplem.

<sup>10</sup>Recordando,  $\langle a | \hat{\mathbf{p}} | b \rangle = 0$  se os estados  $a$  e  $b$  possuem a mesma paridade. Se a paridade de todos os autoestados for bem definida, todos os elementos na diagonal de  $\hat{\mathbf{p}}$  são necessariamente nulos.

Deve-se apenas ter cuidado em não confundir o  $i$  que representa o índice do tensor, e a unidade imaginária. Vale a pena fazer duas observações sobre esta expressão: Primeiramente, apenas transições cujas populações nos estados de origem e destino são distintas contribuem para a susceptibilidade de primeira ordem. Segundo, ao considerar que apenas o estado fundamental está populado, pode-se mostrar [7] que esta fórmula reproduz formalmente a resposta clássica obtida na equação (2.15).

Antes de seguir para a descrição de  $\chi^{(2)}$  é interessante escrever  $\chi_{i,j}^{(1)}(\omega)$  numa forma mais simétrica que exhibe explicitamente sua dependência em  $\omega$  próximo de uma ressonância. Definindo  $a$  como um estado de referência, obtém-se ao trocar  $a \rightarrow b$  no primeiro termo e usar que  $\omega_{a,b} = -\omega_{b,a}$ ,

$$\begin{aligned}\chi_{i,j}^{(1)}(\omega) &= \frac{n}{\epsilon_0 \hbar} \sum_{a,b} \left[ \rho_{b,b}^{(0)} \frac{P_{b,a}^i P_{a,b}^j}{\omega_{a,b} - \omega - i\gamma_{a,b}} - \rho_{a,a}^{(0)} \frac{P_{b,a}^i P_{a,b}^j}{\omega_{a,b} - \omega - i\gamma_{a,b}} \right], \\ &= \frac{n}{\epsilon_0 \hbar} \sum_{a,b} \left[ \rho_{a,a}^{(0)} \frac{P_{a,b}^i P_{b,a}^j}{\omega_{b,a} - \omega - i\gamma_{b,a}} + \rho_{a,a}^{(0)} \frac{P_{b,a}^i P_{a,b}^j}{\omega_{b,a} + \omega + i\gamma_{b,a}} \right], \\ &= \frac{n}{\epsilon_0 \hbar} \sum_{a,b} \rho_{a,a}^{(0)} \left[ \frac{P_{a,b}^i P_{b,a}^j}{\omega_{b,a} - \omega - i\gamma_{b,a}} + \frac{P_{a,b}^j P_{b,a}^i}{\omega_{b,a} + \omega + i\gamma_{b,a}} \right].\end{aligned}\quad (3.22)$$

Para o caso de  $a$  representar o estado fundamental, ao descrever  $\chi_{i,j}^{(1)}(\omega)$  desta forma é explícito que no limite  $\omega \rightarrow \omega_{b,a}$ , o primeiro termo no colchete tende a valores muito grandes ( $\omega_{b,a}$  e  $\omega$  são positivamente definidos). Este é o denominado termo ressonante da susceptibilidade não linear [7]. Quando ( $n, lga \rightarrow \omega_{b,a}$  a susceptibilidade é essencialmente determinada pelas propriedades dos níveis  $a$  e  $b$ , isto é, o sistema de muitos níveis comporta-se de forma similar à um sistema de dois níveis. O outro termo no colchete é denominado contrarressonante e é desprezível numa ressonância.

Para os propósitos deste trabalho, as propriedades descritas acima para  $\chi_{i,j}^{(1)}(\omega)$  são suficientes. Para obter o primeiro termo não linear,  $\chi_{i,j,k}^{(2)}$ , vê-se da expressão (3.15) que é necessário calcular o comutador  $\left[ \hat{\rho}^{(1)}, \hat{H}_{int}(t') \right]_{a,b}$ . Para simplificar a notação, basta observar a possibilidade de escrever

$$\rho_{a,b}^{(1)}(t) = \sum_{\alpha} \rho_{a,b}^{\alpha(1)} e^{-i\omega_{\alpha} t}, \quad (3.23)$$

com

$$\rho_{a,b}^{\alpha(1)} = \frac{1}{\hbar} \frac{(\rho_{b,b}^{(0)} - \rho_{a,a}^{(0)}) P_{a,b}^j E_{\alpha}^j}{\omega_{a,b} - \omega_{\alpha} - i\gamma_{a,b}}. \quad (3.24)$$

Os campos físicos são reais, e a forma complexa dada para os campos exige um cuidado extra ao calcular o comutador. Ao usar que  $\text{Re}\{u\} \text{Re}\{v\} = \frac{1}{2} \text{Re}\{uv + uv^*\}$ , o comutador deve ser escrito como

$$\left[ \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{E}, \hat{\rho}^{(1)} \right]_{a,b} \rightarrow \frac{1}{2} \left\{ \left[ \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{E}, \hat{\rho}^{(1)} \right]_{a,b} + \left[ \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{E}, \hat{\rho}^{*(1)} \right]_{a,b} \right\}. \quad (3.25)$$

Uma vez que o campo elétrico determina a dependência temporal, vê-se que o primeiro comutador oscila no tempo como  $(\omega_\alpha + \omega_\beta)t'$ , enquanto o segundo comutador varia como  $(\omega_\alpha - \omega_\beta)t'$ . O mesmo tipo de correção deve ser realizado para os termos envolvendo o quadrado do campo elétrico em  $\varepsilon_0 \chi_{i,j,k}^{(2)} E_j E_k$ . No intuito de apresentar o formalismo, apenas os efeitos de soma de frequência serão considerados. O primeiro dos comutadores em (3.25) pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \left[ \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{E}, \hat{\rho}^{(1)} \right]_{a,b} &= \sum_{\beta,c} \left[ p_{a,c}^k E_\beta^k e^{-i\omega_\beta t'} \rho_{c,b}^{(1)}(t') - \rho_{a,c}^{(1)}(t') p_{c,b}^k E_\beta^k e^{-i\omega_\beta t'} \right], \\ &= \sum_{\alpha,\beta,c} \left[ p_{a,c}^k \rho_{c,b}^{\alpha(1)} - \rho_{a,c}^{\alpha(1)} p_{c,b}^k \right] E_\beta^k e^{-i(\omega_\alpha + \omega_\beta)t'}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Utilizando esta notação a integração em  $t'$  passa a ser simples

$$\begin{aligned} \rho_{a,b}^{(2)}(t) &= \frac{1}{\hbar} \sum_{\alpha,\beta,c} \frac{p_{a,c}^k \rho_{c,b}^{\alpha(1)} - \rho_{a,c}^{\alpha(1)} p_{c,b}^k}{\omega_{a,b} - \omega_\alpha - \omega_\beta - i\gamma_{a,b}} E_\beta^k e^{-i(\omega_\alpha + \omega_\beta)t}, \\ &= \sum_{\alpha,\beta,c} \rho_{a,c,b}^{\alpha,\beta(2)} e^{-i(\omega_\alpha + \omega_\beta)t}, \end{aligned} \quad (3.27)$$

onde

$$\rho_{a,c,b}^{\alpha,\beta(2)} = \frac{1}{\hbar} \frac{p_{a,c}^k \rho_{c,b}^{\alpha(1)} - \rho_{a,c}^{\alpha(1)} p_{c,b}^k}{\omega_{a,b} - \omega_\alpha - \omega_\beta - i\gamma_{a,b}} E_\beta^k. \quad (3.28)$$

Com  $\rho^{(2)}$  em mãos, é necessário analisar  $\chi^{(2)}$  para então utilizar a relação (3.16). Note que da definição dos campos aplicados, obtemos a igualdade

$$\varepsilon_0 \chi_{i,j,k}^{(2)} E_j E_k = \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon_0 \chi_{i,j,k}^{(2)} E_\alpha^j E_\beta^k e^{-i(\omega_\alpha + \omega_\beta)t}, \quad (3.29)$$

$$= \sum_{\alpha,\beta,c} \left[ \rho_{a,c,b}^{\alpha,\beta(2)} p_{b,a}^i + p_{a,b}^i \rho_{b,c,a}^{\alpha,\beta(2)} \right] e^{-i(\omega_\alpha + \omega_\beta)t}. \quad (3.30)$$

Vale notar que esta expressão é simétrica na permutação em  $\alpha$  e  $\beta$  se  $\chi_{i,j,k}^{(2)}$  também for simétrico na permutação entre  $j$  e  $k$ . Ora, uma vez que  $\chi_{i,j,k}^{(2)}$  é uma propriedade do material, modificar a ordem de identificação dos campos não pode possuir qualquer significado físico, e  $\chi_{i,j,k}^{(2)}$  é portanto simétrico na permutação entre os pares  $(\alpha, j)$  e  $(\beta, k)$ . Este tipo de simetria existe entre todos os subíndices posteriores ao primeiro para os tensores de susceptibilidade não linear. Para se levar em consideração estas operações de simetria na equação (3.16) deve-se adicionar ao lado esquerdo um operador  $\mathcal{P}$  que toma a média entre permutação nos pares de índices  $(\alpha, j) \rightarrow (\beta, k)$ . Da independência linear entre os termos  $E_\alpha^j E_\beta^k e^{-i(\omega_\alpha + \omega_\beta)t}$  para todos

os instantes de tempo  $t$  e amplitudes de campo, pode-se escrever  $\chi_{i,j,k}^{(2)}$  como

$$\chi_{i,j,k}^{(2)}(\omega_\alpha + \omega_\beta; \omega_\alpha, \omega_\beta) = \frac{n}{\epsilon_0 \hbar^2} \mathcal{P} \sum_{a,b,c} \frac{1}{\omega_{a,b} - \omega_\alpha - \omega_\beta - i\gamma_{a,b}} \left\{ \frac{(\rho_{b,b}^{(0)} - \rho_{c,c}^{(0)}) p_{b,a}^i p_{c,b}^j p_{a,c}^k}{\omega_{c,b} - \omega_\alpha - i\gamma_{c,b}} - \frac{(\rho_{c,c}^{(0)} - \rho_{a,a}^{(0)}) p_{b,a}^i p_{a,c}^j p_{c,b}^k}{\omega_{a,c} - \omega_\alpha - i\gamma_{a,c}} \right\}. \quad (3.31)$$

É evidente que esta expressão não exhibe explicitamente a simetria esperada na permutação entre  $j$  e  $k$ . Sob a ação do operador  $\mathcal{P}$  pode-se substituir impunemente nos termos do somatório  $(\omega_\alpha, j) \rightarrow (\omega_\beta, k)$ . Utilizando esta simetria, reordenando os índices  $a, b, c$  e tomando o estado  $a$  como referência, a expressão anterior pode ser reescrita numa forma mais intuitiva:

$$\chi_{i,j,k}^{(2)}(\omega_\alpha + \omega_\beta; \omega_\alpha, \omega_\beta) = \frac{n}{\epsilon_0 \hbar^2} \mathcal{P} \sum_{a,b,c} \rho_{a,a}^{(0)} \left\{ \frac{p_{a,c}^i p_{c,b}^j p_{b,a}^k}{(\omega_{c,a} - \omega_\beta - \omega_\alpha - i\gamma_{c,a})(\omega_{b,a} - \omega_\beta - i\gamma_{b,a})} + \frac{p_{a,c}^j p_{c,b}^i p_{b,a}^k}{(\omega_{c,a} - \omega_\alpha - i\gamma_{c,a})(\omega_{b,a} + \omega_\beta - i\gamma_{b,a})} + \frac{p_{a,c}^j p_{c,b}^k p_{b,a}^i}{(\omega_{c,a} + \omega_\alpha - i\gamma_{c,a})(\omega_{b,a} + \omega_\alpha + \omega_\beta - i\gamma_{b,a})} \right\}. \quad (3.32)$$

A estrutura desta expressão possui uma interpretação relativamente simples. O primeiro termo no colchete representa uma ressonância de dois fótons, o segundo contém apenas uma ressonância de um fóton, enquanto o último é de natureza antirressonante. Pode-se agora ver explicitamente um aspecto citado anteriormente sobre intensidade da luz requerida para obter efeitos óticos não lineares: Se os campos de frequências  $\omega_\beta$  e  $\omega_\alpha$  estiverem em ressonância, a magnitude de  $\chi_{i,j,k}^{(2)}$  pode aumentar por ordens de grandeza, o que reduz a magnitude dos campos exigida. Outra característica importante que fica mais clara a partir desta ordem na perturbação é a possibilidade de representar cada um destes termos diagramaticamente (ver figura 3.1). As setas para cima indicam fótons absorvidos no processo, e setas para baixo indicam fótons emitidos<sup>11</sup>. Esta abordagem é especialmente útil para ordens de perturbação superiores e próximo a ressonâncias, onde apenas um dos termos na expansão é relevante. Por exemplo, num sistema onde a população está inicialmente no estado fundamental, caso a energia dos fótons seja próxima àquelas dos níveis  $b$  e  $c$ , tem-se uma ressonância no processo de soma de frequência (Figura 3.1a), que é associado ao primeiro termo em (3.32).

As partes b, c, d da figura 3.1 correspondem, respectivamente, aos primeiro, segundo e terceiro termos de (3.32). Estes diagramas são uma representação mínima para processos de dois fótons que geram soma de frequências. A atuação do operador de simetrização  $\mathcal{P}$  dobra o número de diagramas permitidos (meramente se troca a ordem entre  $\omega_\alpha$  e  $\omega_\beta$  na figura 3.1).

<sup>11</sup>Isto é, os fótons absorvidos são provenientes dos campos elétricos originais de frequência  $\omega_\alpha$  e  $\omega_\beta$ , enquanto os fótons emitidos são aqueles gerados pelo processo não linear de segunda ordem cuja frequência é  $\omega_\alpha + \omega_\beta$ .

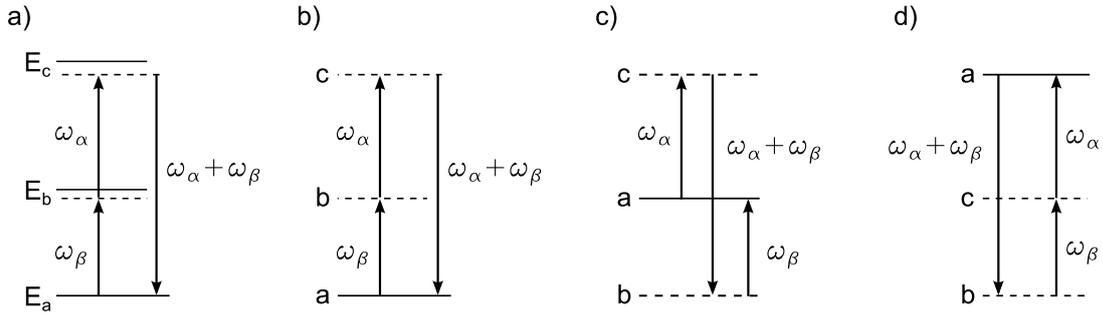


Figura 3.1: a) Representação esquemática do termo ressonante para soma de frequência em  $\chi^{(2)}$  quando o estado fundamental possui energia  $E_a$ , e  $E_a < E_b < E_c$ . b), c) e d) são os diagramas de Feynman correspondentes aos termos explícitos na expressão (3.32).

Montar este tipo de representação é algo bastante simples: A não linearidade de ordem  $\mu$  envolve  $\mu + 1$  níveis, e  $\mu$  campos elétricos aplicados possivelmente com distintas frequências de oscilação. Os diagramas da susceptibilidade de soma de frequência podem ser obtidos a partir de um estado de referência  $a$  por meio da permutação entre os  $\mu + 1$  níveis conectados pelos  $\mu$  campos aplicados e o resultante. Por analogia à susceptibilidade dada acima pode-se obter a resposta não linear ao somar todos os diagramas. Forque costuma exigir cuidado neste tipo de avaliação é verificar se foram obtidos todos os termos relevantes para explicar um dado fenômeno. Mas tal avaliação é especialmente simples no caso de fenômenos ressonantes: Em vários casos de interesse o espaçamento entre os níveis não é igual e há apenas um termo relevante originado no estado fundamental. Por analogia com os diagramas apresentados e os termos em (3.32) pode-se construir termos ressonantes em susceptibilidades de ordem superior. Para um tratamento matemático mais detalhado é fortemente recomendada uma leitura da referência [7].

Da discussão acima pode-se obter as susceptibilidades não lineares de átomos e/ou moléculas pequenas. Um aspecto que foi chamado à atenção é que, apesar de bastante conveniente tratar os campos eletromagnéticos e polarizações como grandezas complexas, isto exige alguns cuidados. Será mostrado a seguir que a simetria de permutação entre os componentes de campo elétrico gera fatores de contagem  $C$  na relação entre  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{E}$ .

O campo elétrico associado à luz monocromática incidente sobre o ensemble pode ser descrito em termos de um somatório  $E^j = \sum_{\alpha} E_{\alpha}^j \cos(\omega_{\alpha} t)$ , ou

$$E^j = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \left( E_{\alpha}^j e^{-i\omega_{\alpha} t} + E_{\alpha}^{j*} e^{i\omega_{\alpha} t} \right). \quad (3.33)$$

A polarização não linear também pode ser decomposta de forma similar. Por simplicidade, serão exemplificados inicialmente os processos de geração de segundo harmônico e retificação ótica em um meio isotrópico<sup>12</sup> numa notação “pouco rigorosa”<sup>13</sup> para os  $\chi^{(\mu)}$ 's. O erro intro-

<sup>12</sup> $\chi_{i,j,k}^{(2)}$  é diagonal, e para o tratamento matemático basta considerar as amplitudes dos campos.

<sup>13</sup>A independência entre as susceptibilidades dos termos que oscilam com frequências distintas não será consi-

duzido pode ser corrigido ao substituir o  $\chi^{(\mu)}$  adequado na expressão final para a polarização não linear. Pode-se decompor  $P^{(NL)}$  como

$$P^{(NL)} = \frac{1}{2} (P^{2\omega} e^{-i2\omega t} + P^{2\omega*} e^{i2\omega t}) + P^{0\omega}. \quad (3.34)$$

Da relação entre  $e$  e  $E$  (3.4), vê-se que é necessário calcular o quadrado do campo elétrico. Os termos de soma de frequência são

$$\chi_{i,j,k}^{(2)} E^j E^k \rightarrow \chi^{(2)} \frac{1}{2} (E_\omega e^{-i\omega t} + E_\omega^* e^{i\omega t}) \frac{1}{2} (E_\omega e^{-i\omega t} + E_\omega^* e^{i\omega t}), \quad (3.35)$$

$$\rightarrow \chi^{(2)} \frac{1}{4} (E_\omega^2 e^{-i2\omega t} + 2E_\omega E_\omega^* + E_\omega^{*2} e^{i2\omega t}). \quad (3.36)$$

Comparando os termos que oscilam com a mesma frequência em (3.4), pode-se dizer que

$$P^{2\omega} = C^{2\omega} \epsilon_0 \chi^{(2)} E_\omega^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} (2\omega) E_\omega^2, \quad (3.37)$$

$$P^{0\omega} = C^{0\omega} \epsilon_0 \chi^{(2)} |E_\omega|^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} (0) |E_\omega|^2. \quad (3.38)$$

O fator  $C^{2\omega,0\omega} = \frac{1}{2}$  surge neste caso apenas do caráter complexo dos campos considerados. Em não linearidades de ordem superior  $C$  depende também do número de permutações entre os campos envolvidos num dado processo. Por exemplo, ao considerar um único campo elétrico incidente, a não linearidade  $\chi^{(3)}$  pode gerar terceiro harmônico (frequência  $3\omega$ ) ou o efeito Kerr ótico (frequência  $\omega$ ). O produto do campo elétrico incidente ao cubo é

$$\frac{1}{2^3} (E_\omega^3 e^{-i3\omega t} + 3E_\omega^2 E_\omega^* e^{-i\omega t} + 3E_\omega E_\omega^{*2} e^{i\omega t} + E_\omega^{*3} e^{i3\omega t}), \quad (3.39)$$

enquanto a polarização não linear pode ser escrita como

$$P^{(NL)} = \frac{1}{2} (P^{3\omega} e^{-i3\omega t} + P^\omega e^{-i\omega t} + P^{\omega*} e^{i\omega t} + P^{3\omega*} e^{i3\omega t}). \quad (3.40)$$

Comparando de forma similar ao realizado anteriormente, vê-se que

$$P^{3\omega} = C^{3\omega} \epsilon_0 \chi^{(3)} E_\omega^3 = \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} (3\omega) E_\omega^3, \quad (3.41)$$

$$P^\omega = C^\omega \epsilon_0 \chi^{(3)} E_\omega E_\omega^* E_\omega = \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} (\omega) E_\omega^2 E_\omega^*. \quad (3.42)$$

Ao verificar a origem de cada fator numérico torna-se bastante simples calcular  $C$  para um efeito não linear arbitrário. Há um fator de  $\frac{1}{2^{\mu-1}}$  que surge do produto dos campos incidentes na não linearidade de ordem  $\mu$ , e o numerador está associado ao número de combinações entre

---

derada desde o princípio.

cada um dos campos elétricos que surgem explicitamente na não linearidade. Desta forma, pode-se expressar  $C$  nos dois últimos processos como

$$C^{3\omega} = \frac{1}{2^{3-1}} \frac{3!}{3!}, \quad (3.43)$$

$$C^{\omega} = \frac{1}{2^{3-1}} \frac{3!}{2!1!}. \quad (3.44)$$

Os termos envolvendo fatoriais nada mais são que os coeficientes da expansão multibinomial associada ao produto dos campos. Como último exemplo no cálculo de tais constantes, há um termo de 5ª ordem que será utilizado no próximo capítulo cuja frequência de oscilação é  $\omega$ . A polarização não linear associada a este efeito é dada por

$$P^{(NL)} = C \epsilon_0 \chi^{(5)} E_{\omega}^3 E_{\omega}^{*2} = \frac{1}{2^{5-1}} \frac{5!}{3!2!} \epsilon_0 \chi^{(5)}(\omega) E_{\omega}^3 E_{\omega}^{*2} = \frac{5}{8} \epsilon_0 \chi^{(5)}(\omega) E_{\omega}^3 E_{\omega}^{*2}. \quad (3.45)$$

### 3.2.2 Taxas de transição em ressonâncias

Da estrutura formal das expressões para as susceptibilidades vê-se que quando a energia dos fótons incidentes é ressonante com um dado conjunto de transições, a susceptibilidade não linear pode se tornar bastante alta. Mudando um pouco a linguagem, pode-se dizer que para fótons ressonantes com um conjunto de transições a emissão de fótons pode se tornar bastante intensa. É portanto interessante falar brevemente sobre a probabilidade de emissão de fótons próximo a ressonâncias.

Por simplicidade, será considerado o caso de um único feixe de luz incidindo sobre átomos de dois níveis ( $a$  e  $b$  tais que  $E_a < E_b$ ). Quando a energia do fóton incidente é ressonante com os níveis envolvidos a aproximação de dois níveis é bastante precisa<sup>14</sup>. Ao supor que inicialmente o estado  $b$  esteja totalmente populado no tempo  $t' = 0$ , e que a magnitude do campo elétrico aplicado seja suficientemente pequena para a descrição por um método perturbativo, tem-se que para uma pequena variação na população<sup>15</sup>

$$\begin{aligned} \rho_{a,b}^{(1)}(t) &= \int_0^t \frac{i}{\hbar} \left[ \hat{\rho}^{(0)}, -\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{E} \right]_{a,b} e^{(i\omega_{a,b} + \gamma_{a,b})(t-t')} dt', \\ &\approx \frac{1}{\hbar} \frac{P_{a,b}^j E^j}{(\omega_{a,b} + \omega) - i\gamma_{a,b}} \left[ 1 - e^{-(i\omega_{a,b} + i\omega + \gamma_{a,b})t} \right], \\ &\approx \frac{2i}{\hbar} \frac{P_{a,b}^j E^j}{(\omega_{a,b} + \omega) - i\gamma_{a,b}} e^{-(i\omega_{a,b} + i\omega + \gamma_{a,b})\frac{t}{2}} \sin \left[ (\omega_{a,b} + \omega - i\gamma_{a,b}) \frac{t}{2} \right], \end{aligned} \quad (3.46)$$

onde o termo antirressonante foi desprezado. Note que  $\rho_{a,b}^{(1)}(t)$  representa uma amplitude de probabilidade de ocorrer a transição. Para calcular a probabilidade de transição, deve-se calcu-

<sup>14</sup>Veja por exemplo a susceptibilidade de primeira ordem (3.22). Para  $\omega \approx \omega_{b,a}$  o termo ressonante domina  $\chi^{(1)}$ , e a relevância numérica dos outros níveis é bastante reduzida.

<sup>15</sup>O cálculo é apropriado para descrever o decaimento da população em pequenos intervalos de tempo, onde  $\rho_{bb}(t) - \rho_{aa}(t) \approx \rho_{bb}(0) - \rho_{aa}(0) = 1$

lar o módulo ao quadrado desta quantidade [59]:

$$\left| \rho_{a,b}^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{2}{\hbar^2} \frac{\left| P_{a,b}^j E^j \right|^2}{(\omega_{a,b} + \omega)^2 + (\gamma_{a,b})^2} e^{-\gamma_{a,b} t} [\cosh(\gamma_{a,b} t) - \cos(\omega_{a,b} t + \omega t)]. \quad (3.47)$$

Uma propriedade deste termo é que no limite  $t \rightarrow \infty$ ,  $2e^{-\gamma_{a,b} t} [\cosh(\gamma_{a,b} t) - \cos(\omega_{a,b} t + \omega t)] \rightarrow 1$ . O cálculo exato para o sistema de dois níveis [7] indica que na situação estacionária este termo oscila com frequência  $\omega$ . Desta forma, desprezar a dependência temporal da população nos níveis  $a$  e  $b$  implica que esta expressão só é válida em tempos bastante curtos, ou para potenciais perturbativos que não transferem elétrons para o estado excitado. Outro fato interessante é que a probabilidade de transição não é exponencial em  $t$ . Este resultado seria o esperado a partir do conhecimento geral sobre experimentos envolvendo processos radiativos [59, 60], contudo obter formalmente este tipo de decaimento para todos os instantes de tempo é possível apenas sob aproximações adequadas [60]. De fato, pode-se mostrar formalmente que decaimentos de estados quânticos em geral não são exponenciais para intervalos de tempo muito curtos ou longos em relação ao tempo de decaimento do estado ( $\gamma^{-1}$ ). Para  $t \ll \gamma^{-1}$  este efeito leva ao chamado efeito Zenão quântico<sup>16</sup> [59]. A dependência exponencial em  $t$  é recuperada apenas no limite de  $t \gg \gamma^{-1}$ .

Deseja-se aqui obter a taxa de transição. Tal grandeza pode ser obtida ao tomar a derivada temporal de  $\left| \rho_{a,b}^{(1)}(t) \right|^2$ ,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left| \rho_{a,b}^{(1)}(t) \right|^2 &= \frac{2}{\hbar^2} \frac{\left| P_{a,b}^j E^j \right|^2}{(\omega_{a,b} + \omega)^2 + (\gamma_{a,b})^2} e^{-\gamma_{a,b} t} [\gamma_{a,b} \cos(\omega_{a,b} t + \omega t) \\ &\quad + (\omega_{a,b} + \omega) \sin(\omega_{a,b} t + \omega t) - \gamma_{a,b} e^{-\gamma_{a,b} t}]. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Ao supor que o campo seja praticamente ressonante com a transição, pode-se admitir que  $\frac{\omega_{a,b} + \omega}{\gamma_{a,b}} \ll 1$ , e o termo em seno pode ser desprezado, enquanto o termo envolvendo cosseno é aproximável por 1. Verifica-se então que no limite de  $t \rightarrow \infty$ , a taxa de transição do estado  $b$  para  $a$  é

$$w_{b \rightarrow a} = \frac{2}{\hbar^2} \left| P_{a,b}^j E^j \right|^2 \frac{\gamma_{a,b}}{(\omega_{a,b} + \omega)^2 + (\gamma_{a,b})^2} e^{-\gamma_{a,b} t} \quad (3.49)$$

Esta é a taxa de transição radiativa induzida, ou de emissão estimulada, pelo campo aplicado ao considerar o alargamento espectral da ressonância por colisões [59]. Pode-se reexpressar de uma forma mais familiar no limite onde não há colisões ( $\gamma_{a,b} \rightarrow 0$ ). Da definição para a função  $\delta$  de Dirac

$$\delta(\omega_{a,b} + \omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{\gamma}{(\omega_{a,b} + \omega)^2 + \gamma^2}, \quad (3.50)$$

<sup>16</sup>Se várias medidas consecutivas do estado quântico de um sistema forem realizadas rapidamente, o tempo de decaimento do estado pode aumentar bastante. Este é um efeito puramente quântico, que no limite de medições separadas infinitesimalmente no tempo implicariam no decaimento do estado apenas em um tempo infinito.

a taxa de transição pode ser escrita como

$$w_{b \rightarrow a} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle a | \hat{H}_{int} | b \rangle|^2 \delta(E_a - E_b + \hbar\omega). \quad (3.51)$$

Esta é a famosa regra de ouro de Fermi [59], aplicada à um caso onde a perturbação é periódica no tempo com frequência angular característica  $\omega$ .

Há agora elementos suficientes para a breve discussão proposta anteriormente. Como esperado das expressões de susceptibilidade não linear (por exemplo, (3.22)), para  $\omega_{a,b} + \omega = 0$  a taxa de emissão de fótons pelo átomo é máxima. Mas esta taxa depende também da magnitude do hamiltoniano de interação. Portanto, é bastante geral o fato que dentre as transições induzidas pelo campo elétrico, as de dipolo são as mais relevantes em processos óticos: Transições de quadrupolo elétrico surgem de correções de ordem superior no hamiltoniano, portanto as taxas de emissão radiativa são menores. Outro aspecto desfavorável a emissões de multipolos superiores é que quando estas existem em geral há também transições de dipolo permitidas: Uma vez que estas são mais prováveis, as de multipolo superior são dificilmente identificáveis [61]. Simultaneamente, as transições de dipolo magnético também costumam ser desprezíveis em comparação com dipolos elétricos.

### 3.2.3 Transições de dipolo magnético

Na subseção anterior, o campo elétrico de um feixe luminoso intenso interagia com elétrons num átomo neutro, ocasionando transições de energia tipo dipolo elétrico. Outra classe de transições possíveis (em geral bem menos prováveis) são as de dipolo magnético.

Um cálculo análogo ao realizado na seção anterior para obter o hamiltoniano de interação não é possível devido às sutilezas associadas ao spin eletrônico. Sabe-se que a energia de um dipolo magnético num campo  $\mathbf{B}$  uniforme é

$$E_{mag} = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}. \quad (3.52)$$

O momento de dipolo magnético de um elétron,  $\mathbf{m}$ , em um átomo é diretamente associado aos seus momentos angulares orbital e de spin. Classicamente, uma carga pontual  $q$  girando em movimento circular uniforme em torno da origem cujo momento é  $\mathbf{p}$  na posição  $\mathbf{r}$  possui momento magnético

$$\mathbf{m}_{orbital} = \frac{1}{2} \int \mathbf{r}' \times q \frac{\mathbf{p}}{m} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' = g_{orbital} \frac{q}{2m} \mathbf{L}, \quad (3.53)$$

onde foi introduzido o fator giromagnético  $g_{orbital} = 1$ .

Esta mesma partícula clássica pode ainda possuir rotação em torno de seu próprio eixo, a qual pode-se associar um momento angular de spin  $\mathbf{S}$ . A abordagem clássica para este tipo de momento angular é similar ao dado acima, e portanto indicaria que  $g_{spin} = 1$ . Os experimentos realizados com o momento angular de spin afirmam que  $g_{spin} \approx 2$ . A explicação correta para este valor de  $g_{spin}$  se deve essencialmente a efeitos relativísticos. Da equação de Dirac encontra-se  $g_{spin} = 2$  [62, 63] enquanto o valor exato é obtido apenas utilizando-se teoria

quântica de campos [63]. Obter qualquer um destes resultados foge ao escopo deste trabalho, e portanto será assume-se aqui diretamente que  $g_{\text{spin}} = 2$ .

Somando-se as contribuições orbitais e de spin, o operador momento de dipolo magnético do elétron é

$$\hat{\mathbf{m}} = \frac{-e}{2m} [\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}]. \quad (3.54)$$

O hamiltoniano de interação de um elétron com o campo magnético da luz pode então ser escrito como

$$\hat{H}_{int} = -\hat{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{B}. \quad (3.55)$$

Os elementos de matriz não nulos para transições de dipolo magnético são calculados de forma similar ao realizado na seção anterior, exceto pelo fato que  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$  são pseudovetores, e como tal são invariantes sob transformações de paridade. Desta forma, os elementos de matriz não nulos possuem a mesma paridade nos estados de origem e destino [61].

Exceto pela questão da paridade, o tratamento matemático geral para este problema é idêntico ao realizado para transições de dipolo elétrico, desde que sejam feitas as devidas identificações ( $\hat{\mathbf{p}} \rightarrow \hat{\mathbf{m}}$ ), e ( $\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{B}$ ). Usando tais identificações é possível se verificar por meio de um argumento bastante simples que a taxa de transição é para dipolos magnéticos costuma ser muito menor que para dipolos elétricos [61]. Para isto, basta notar que para um átomo de número atômico  $Z$ ,  $\langle \mathbf{p} \cdot \mathbf{E} \rangle \approx -e \frac{a_0}{Z} E_0$  e  $\langle \mathbf{m} \cdot \mathbf{B} \rangle \approx -e \frac{\hbar E_0}{m_e c}$ , a razão entre as taxas de transição é da ordem de  $\left[ \frac{\langle \mathbf{m} \cdot \mathbf{B} \rangle}{\langle \mathbf{p} \cdot \mathbf{E} \rangle} \right]^2 \approx \left[ \frac{Z \hbar}{m_e c a_0} \right]^2 \approx \left[ \frac{Z}{137} \right]^2 \sim 10^{-5}$  para átomos leves.

Uma dedução formal para o hamiltoniano de interação (3.55) mostra que os termos de dipolo magnético e quadrupolo elétrico surgem paralelamente e possuem a mesma ordem de grandeza [58, 61]. Desta forma suas taxas de transição são também muito próximas. Devido a isto, qualquer transição que não seja de dipolo elétrico é denominada como proibida. Assim, as transições de dipolo magnético e quadrupolo elétrico são ditas proibidas. Ocorre porém que se o tempo de decaimento de um dado estado for muito longo<sup>17</sup> ( $\frac{1}{\gamma_{a,b}} \gtrsim 10^{-3} s$ ) e não houver transições de dipolo elétrico permitidas, emissões de quadrupolo elétrico ou dipolo magnético podem ser experimentalmente relevantes [61]. Um caso específico é o do íon  $\text{Eu}^{3+}$  onde ocorrem transições óticas entre estados de mesma configuração eletrônica ( $4f \rightarrow 4f$ ). Neste caso observa-se uma intensa transição de dipolo magnético no visível.

### 3.3 Ótica e dispositivos plasmônicos

Após discutir os aspectos básicos da ótica não linear, é fácil compreender o grande potencial para aplicações envolvendo dispositivos plasmônicos nesta área. Nanoestruturas metálicas podem elevar localmente o campo elétrico na ressonância de plásmon. Ora, campos elétricos maiores implicam tanto num aumento tanto das taxas de transição quanto das respostas não lineares. Uma das grandes vantagens em se utilizar estruturas plasmônicas para o aumentar o campo elétrico está na possibilidade de sintonizar a ressonância de plásmon utilizando ape-

<sup>17</sup>I.e., é um estado metaestável.

nas características geométricas. De fato, não apenas é possível deslocar a posição do pico da ressonância mas também pode-se aumentar ou diminuir a largura da ressonância.

Antes de se verificar o aumento de processos não lineares, é interessante ter uma noção do que ocorre em processos lineares. Por exemplo, já é algo bem conhecido o uso de nanoestruturas metálicas para intensificar tanto a luminescência de íons [64, 65] quanto a fluorescência de moléculas [66] na região de campo próximo. No caso de nanoestruturas de prata fabricadas sobre uma superfície de  $SiO_2$  dopada com íons de érbio, a intensidade da luminescência pode ser aumentada em cerca de 2 vezes [65], enquanto um vidro dopado com európio exibiu um aumento de  $\sim 8$  vezes na luminescência devido à adição de nanopartículas de ouro [64]. Este último experimento exibiu também um outro aspecto interessante: Há uma transição de dipolo magnético do íon  $Eu^{3+}$  em 595 nm, e o aumento do campo magnético local possibilitou um elevar a intensidade da luminescência desta transição por um fator de 6 [64].

Outras aplicações relevantes de plásmons em ótica linear são a emissão direcional de luz por fluoróforos [67] e a microscopia ótica por escaneamento no campo próximo [5, 40] (*Scanning Near-field Optical Microscopy* - SNOM). No capítulo anterior foi mostrado que ao incidir luz com um ângulo adequado  $\theta_{SP}$  numa interface metal-vidro é possível excitar plásmons na interface metal-dielétrico (ar). Ocorre que para um fluoróforo colocado próximo à interface do metal, sob incidência de luz, sua emissão estará fortemente acoplada aos plásmons superficiais. Esta configuração seria algo como o inverso da configuração Kretschmann, e é interessante pois pode-se concentrar com alta eficiência a luz emitida num cone de abertura  $\theta_{SP}$  [67]. A quebra da isotropia espacial da emissão possibilita a detecção de concentrações de fluoróforos muito menores, o que possui várias vantagens em termos, por exemplo, de aplicações biológicas. A técnica de SNOM citada no início do parágrafo também é de grande relevância prática. Em nanotecnologia é uma necessidade constante a utilização de microscopia com resolução nanométrica. Geralmente este nível de resolução é atingido pela utilização de microscópios eletrônicos ou feixes de íons. Contudo, estes equipamentos são muito caros, e uma alternativa mais barata é utilizar uma fibra ótica afilada (diâmetro  $<20$  nm) com um revestimento metálico: A luz incidente na fibra excita plásmons que se propagam até a ponta afilada. A luz espalhada próximo à ponta pode ser utilizada para caracterizar objetos na região de campo próximo, atingindo-se resoluções de 12 nm ( $\sim \frac{\lambda}{43}$ ) [5]. Esta resolução lateral é muito maior que a permitida pelo limite de difração ( $\sim \frac{\lambda}{2}$ ).

Em termos das aplicações na ótica não linear utilizando plásmons, destaca-se a técnica de espalhamento Raman engrandecido por superfície (*Surface Enhanced Raman Scattering* - SERS). O espalhamento Raman é um processo onde os fótons incidentes em um dado meio são espalhados inelasticamente. Por meio do espectro Raman pode-se mapear as vibrações moleculares, caracterizar ligações químicas e em alguns casos identificar moléculas inteiras. Este tipo de espalhamento pode ocorrer de várias formas distintas, e alguns dos processos possíveis estão exemplificados nos diagramas da figura 3.2. Supondo que inicialmente o material está no estado vibracional de menor energia  $a$ , fótons oriundos de um laser de frequência  $\omega_1$  podem ser espalhados ao excitar o sistema para o estado  $b$  (ver o diagrama a). A frequência angular do fóton espalhado é  $\omega_S = \omega_1 - \omega_{b,a}$ , e esta é denominada emissão Stokes. Caso o estado vibracional inicial seja o estado  $b$  (ver o diagrama b), o fóton espalhado possui energia  $\omega_A = \omega_1 + \omega_{b,a}$  e diz-se que o laser incidente sofreu espalhamento Raman anti-Stokes. Este é um processo não

linear espontâneo, porém de baixa eficiência [7], pois não envolve ressonâncias diretamente entre os estados do material. A eficiência do espalhamento pode ser aumentada consideravelmente ao se adicionar um laser de frequência  $\omega_2 = \omega_1 \pm \omega_{b,a}$  (diagramas c e d), pois os campos incidentes podem entrar em ressonância com os níveis vibracionais. Quando o espalhamento envolve a aplicação de dois campos laser, diz-se que os espalhamentos são coerentes.

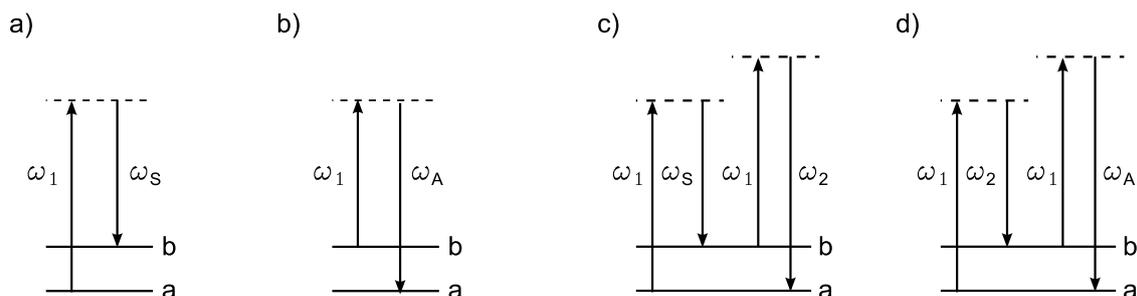


Figura 3.2: Vários processos de espalhamento Raman entre os níveis vibracionais  $a$  e  $b$ . Os diagramas a) e b) representam, respectivamente, espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes espontâneos, enquanto os diagramas c) e d) representam espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes coerentes.

A amplificação do campo elétrico próximo à superfície metálica na ressonância de plásmon propicia um aumento dramático no espalhamento Raman. Medidas em moléculas de Rhodamina-6G detectaram um crescimento do sinal Raman em 14 ordens de grandeza [4]. Este aumento brutal possibilita realizar medidas de espectroscopia em uma ou poucas moléculas. De fato, por meio da magnitude do sinal Raman, é possível contar quantas moléculas estão nas proximidades da estrutura metálica [68].

Um outro processo óptico não linear facilitado por estruturas plasmônicas é a geração de altos harmônicos [6]. Tipicamente em materiais volumares, não é usual a produção de harmônicos superiores ao terceiro de um dado feixe incidente. Contudo, ao incidir sobre átomos e moléculas um feixe luminoso de intensidade  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>, esses podem sofrer ionização por tunelamento, e harmônicos de ordem superior podem ser observados. O mecanismo de ionização é crítico, e a geração de feixes luminosos de alta potência exigidos na geração de altos harmônicos se dá usualmente utilizando fontes de laser pulsado amplificadas por *chirp* (*Chirped Pulse Amplification* - CPA). O aparato experimental necessário para a amplificação por *chirp* é bastante caro, e uma alternativa utilizando nanoantenas tipo gravata borboleta demonstrou que a ressonância de plásmon pode também ser utilizada para elevar o campo elétrico percebido pelos átomos de um gás nobre [6]. Este experimento obteve a geração do 17<sup>o</sup> harmônico a partir de um oscilador de titânio safira sintonizado em 800 nm.

Plásmons também podem ser utilizados para aumentar a resposta não linear dos metais. Vários são os trabalhos que reportam tanto a geração de harmônicos [69, 70], quanto fotoluminescência de 2 fótons e supercontínuo [51, 53, 69, 70, 71]. Por meio da variação do compri-

mento de onda da luz incidente, foi possível atribuir que no ouro tais efeitos ocorrem devido à transições multifotônicas por elétrons na banda D [70].

Outro tipo de aplicação possível é utilização de nanoestruturas metálicas para sintonizar a resposta não linear de meios volumares. O momento de dipolo induzido pelas partículas na ressonância de plásmon é suficiente para modificar de forma sensível as susceptibilidades efetivas do meio. Desta forma, ao alterar a concentração de nanopartículas metálicas foi possível sintonizar  $\chi^{(3)}(\omega)$  para um coloide de nanopartículas de prata em dissulfeto de carbono [9]. Em outro estudo utilizando nanocascas de ouro sobre sílica, foi possível ir além e identificar uma resposta não linear associada à  $\chi^{(5)}(\omega)$  [8]. As susceptibilidades não lineares encontradas para o ouro e a prata possuem valores elevados, o que desperta interesse em outras possíveis aplicações. Este tipo de aplicação é de particular interesse neste trabalho e no capítulo a seguir serão apresentados mais detalhes.

# Não linearidades em elipsoides metálicos

## 4.1 Introdução

Fenômenos não lineares possuem diversas aplicações tecnológicas. Na eletrônica, por exemplo, utiliza-se o comportamento não linear de diodos e transistores para se obter circuitos lógicos, amplificadores, retificadores de tensão e moduladores de sinais elétricos em geral. A otimização de um dispositivo projetado para uma dada aplicação requer sintonizar a resposta não linear dos componentes eletrônicos. Isto geralmente é realizado modificando-se a morfologia do componente, os materiais, e a concentração dos dopantes nos semicondutores.

Na fotônica também é interessante realizar este tipo de controle das propriedades não lineares dos componentes óticos. Como mostrado no capítulo anterior, os efeitos não lineares são mais pronunciados para fótons ressonantes com a estrutura dos níveis de energia de um dado material<sup>1</sup>. Assim sendo, a sintonia das propriedades não lineares também requer diferentes materiais em aplicações distintas.

Outra abordagem para a sintonização da resposta não linear do meio seria a modificação da morfologia do componente ótico. Nanocompósitos<sup>2</sup> possuem susceptibilidades lineares e não lineares efetivas diretamente relacionadas às propriedades óticas dos seus constituintes. Dois exemplos são apresentados nos experimentos descritos nas referências [9, 8], onde nanocompósitos formados por um material hospedeiro e nanopartículas metálicas exibiram susceptibilidades  $\chi^{(3)}(\omega)$  e  $\chi^{(5)}(\omega)$  sintonizáveis a partir da concentração das inclusões. Estes resultados são interessantes pois, por exemplo, a não linearidade  $\chi^{(3)}(\omega)$  (associada ao efeito Kerr) é utilizada na construção de chaves óticas ultrarrápidas para dispositivos de telecomunicações [72], ou ainda na medição de fenômenos óticos que ocorrem em escalas de tempos muito pequenos [73].

Com o objetivo de compreender quais são os parâmetros importantes no controle das susceptibilidades não lineares, será estendido o tratamento analítico apresentado anteriormente para nanocascas [8] e partículas de simetria esférica [9]. Uma motivação para tal são os recentes avanços em ciências dos materiais, que permitem a obtenção de geometrias complexas por síntese química. Por exemplo, no trabalho [74] é demonstrada a sintetização de nanocascas elipsoidais de ouro na forma de nanoarroz. Neste capítulo é apresentada uma descrição analítica do crescimento das não linearidades efetivas para nanocompósitos contendo partículas elipsoidais. O objetivo é obter um tratamento geral aplicável a várias geometrias, que podem ser consideradas como casos limites nos parâmetros geométricos [12].

---

<sup>1</sup>Excetuando-se possíveis processos paramétricos, que não são de interesse neste trabalho.

<sup>2</sup>Material com muitas fases onde pelo menos uma dimensão em uma das fases é menor que 100 nm.

Nas seções 4.2 e 4.3 será apresentado um resumo das propriedades lineares de elipsoides e nanocascas elipsoidais no regime quase estático. A notação aqui utilizada é similar **a** do livro do Stratton [12], porém outra referência muito boa das propriedades de partículas de geometria elipsoidal é o livro de Bohren e Huffman [13]. A seção 4.4 complementa o conteúdo apresentado nas seções anteriores ao explicitar as propriedades de sintonia de plásmon em elipsoides e nanocascas elipsoidais como função das dimensões geométricas. Posteriormente na seção 4.5 mostram-se as propriedades óticas lineares de *ensembles* diluídos de partículas aleatoriamente orientadas. Após esta fundamentação teórica, mostram-se na seção 4.6 os primeiros resultados originais deste capítulo. É realizado na subseção 4.6.1 um tratamento geral para as respostas não lineares de meios coloidais contendo inclusões diluídas e aleatoriamente orientadas, enquanto nas subseções 4.6.2 e 4.6.4 são apresentadas as susceptibilidades não lineares de coloides contendo, respectivamente, inclusões elipsoidais e nanocascas. Posteriormente, na seção 4.7 são apresentados resultados do aumento das não linearidades em alguns nanocompósitos, e este capítulo finaliza com alguns comentários gerais e perspectivas na seção 4.8.

## 4.2 Elipsoide

O primeiro passo para resolver analiticamente um problema que envolve condições de contorno complexas é definir quais são as aproximações razoáveis. Não existem atualmente ferramentas matemáticas suficientes para soluções analíticas dos operadores de Laplace ( $\nabla^2$ ) e Helmholtz ( $\nabla^2 - k^2$ ) em geometrias arbitrárias. Para partículas nanométricas, uma aproximação bastante razoável é considerar que o comprimento de onda da radiação é muito maior que as dimensões características do problema. Desta forma,  $k\phi = \frac{2\pi}{\lambda}\phi \ll \nabla\phi$  e a equação de Helmholtz para o potencial escalar pode ser aproximada por

$$(\nabla^2 - k^2)\phi \approx \nabla^2\phi. \quad (4.1)$$

Outra maneira de expressar esta aproximação é considerar que o sistema está no regime quase estático. Esta aproximação é útil para tratamentos analíticos pois em geometrias elipsoidais é possível obter uma expressão geral para os harmônicos da equação de Laplace [75]. Contudo, neste trabalho apenas o termo dipolar será considerado, pois para partículas pequenas isoladas é uma boa aproximação considerar apenas a resposta dipolar elétrica no regime quase estático.

O tratamento analítico geral para partículas elipsoidais imersas em campos elétricos uniformes realizado a seguir acompanha a referência [12]. Suponha que temos um elipsoide dielétrico linear (constante dielétrica  $\epsilon_i$ ) de eixos principais  $a > b > c$  imerso num meio linear (constante dielétrica  $\epsilon_h$ ). Podemos expressar a constante dielétrica em todo o espaço como

$$\epsilon = \begin{cases} \epsilon_i, & \text{(dentro do elipsoide)} \\ \epsilon_h, & \text{(fora do elipsoide)} \end{cases}. \quad (4.2)$$

Gostaríamos de obter o campo elétrico total em todos os pontos do espaço quando existe um campo elétrico  $E_0$  aplicado paralelamente ao semieixo  $a$ . Uma vez que a equação de Laplace é

válida, é mais simples descrever o problema em termos de potenciais. Desta forma, ao denotar o semieixo de comprimento  $a$  como eixo  $x$ , o potencial elétrico do campo uniforme é

$$\phi_0 = - \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{r} = -E_0x. \quad (4.3)$$

Desejamos resolver o problema do potencial numa região sem cargas livres,

$$\nabla^2 \phi = 0, \quad (4.4)$$

e, por se tratar de um elipsoide, é conveniente utilizar o sistema de coordenadas ortogonal (chamado convenientemente de elipsoidal) determinado implicitamente pela seguinte equação:

$$\frac{x^2}{a^2 + q_i} + \frac{y^2}{b^2 + q_i} + \frac{z^2}{c^2 + q_i} = 1, \quad (4.5)$$

onde  $q_i = (\xi, \eta, \zeta) = (q_1, q_2, q_3)$ , e as coordenadas estão definidas nos domínios

$$\begin{cases} -c^2 < \xi < \infty, \\ -b^2 < \eta < -c^2, \\ -a^2 < \zeta < -b^2. \end{cases} \quad (4.6)$$

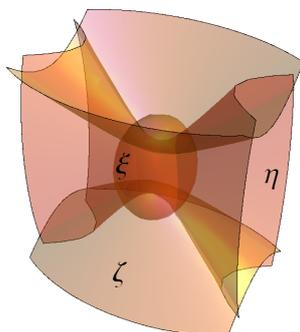


Figura 4.1: Sistema de coordenadas elipsoidais. A coordenada  $\xi$  representa elipsoides,  $\eta$  corresponde a hiperbolóides de uma folha e  $\zeta$  está associado a hiperbolóides de duas folhas.

Destas definições,  $\xi$  representa elipsoides,  $\eta$  corresponde a hiperbolóides de uma folha e  $\zeta$  está associado a hiperbolóides de duas folhas. Uma representação gráfica do sistema de coordenadas pode ser visto na figura 4.1. Para expressar o potencial externo em termos do novo sistema de coordenadas, precisamos inverter (4.5) para obter  $(x, y, z)$  em função de  $(\xi, \eta, \zeta)$ . Disto resulta que

$$\begin{cases} x = \pm \left[ \frac{(\xi + a^2)(\eta + a^2)(\zeta + a^2)}{(b^2 - a^2)(c^2 - a^2)} \right]^{1/2}, \\ y = \pm \left[ \frac{(\xi + b^2)(\eta + b^2)(\zeta + b^2)}{(c^2 - b^2)(a^2 - b^2)} \right]^{1/2}, \\ z = \pm \left[ \frac{(\xi + c^2)(\eta + c^2)(\zeta + c^2)}{(b^2 - c^2)(a^2 - c^2)} \right]^{1/2}. \end{cases} \quad (4.7)$$

Uma vez que o sistema de coordenadas é ortogonal, o tensor métrico deste sistema de coordenadas é diagonal<sup>3</sup>. Para simplificar a notação, vale ordenar os coeficientes da métrica numericamente na mesma ordem que  $q_i$  como  $h_\xi = h_1$ ,  $h_\eta = h_2$  e  $h_\zeta = h_3$ . Desta forma,

$$\begin{cases} h_1 = \frac{1}{2} \frac{[(\xi-\eta)(\xi-\zeta)]^{1/2}}{R_\xi}, \\ h_2 = \frac{1}{2} \frac{[(\eta-\xi)(\eta-\zeta)]^{1/2}}{R_\eta}, \\ h_3 = \frac{1}{2} \frac{[(\zeta-\xi)(\zeta-\eta)]^{1/2}}{R_\zeta}, \end{cases} \quad (4.8)$$

onde estou utilizando a definição

$$R_s = \sqrt{(s+a^2)(s+b^2)(s+c^2)}. \quad (4.9)$$

Sabendo os coeficientes da métrica é uma tarefa simples determinar o laplaciano neste sistema de coordenadas:

$$\nabla^2 \phi = (\eta - \zeta) R_\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \left( R_\xi \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right) + (\zeta - \xi) R_\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left( R_\eta \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) + (\xi - \eta) R_\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \left( R_\zeta \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} \right). \quad (4.10)$$

Esta equação deve ser satisfeita pelo potencial  $\phi_0$  do campo aplicado. Usando (4.3) e (4.7) no primeiro octante, podemos escrever no sistema de coordenadas elipsoidais que

$$\phi_0 = \frac{-E_0}{[(b^2 - a^2)(c^2 - a^2)]^{1/2}} [(\xi + a^2)(\eta + a^2)(\zeta + a^2)]^{1/2} = C_1 F_1(\xi) F_2(\eta) F_3(\zeta), \quad (4.11)$$

onde  $F_i(q_i) = \sqrt{(q_i + a^2)}$  (os subíndices são utilizados por conveniência).

A condição de contorno neste sistema de coordenadas envolve apenas  $\xi$ , pois esta coordenada representa elipsoides. Considerando a simetria em  $\eta$  e  $\zeta$ , espera-se então que a dependência nestas coordenadas para o potencial total  $\phi$  também seja do tipo  $F_2(\eta)F_3(\zeta)$ . Desta forma, pode-se escrever de forma geral que

$$\phi = C_2 G_1(\xi) F_2(\eta) F_3(\zeta). \quad (4.12)$$

Substituindo este potencial na equação do laplaciano, e rearranjando os termos, obtemos que

$$R_\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \left( R_\xi \frac{\partial G_1}{\partial \xi} \right) - \left( \frac{b^2 + c^2}{4} - \frac{\xi}{2} \right) G_1 = 0. \quad (4.13)$$

Esta é uma equação diferencial de  $2^a$  ordem, e como tal, admite duas soluções linearmente independentes (LI). Sabemos da expressão de  $\phi_0$  que  $F_1$  é uma solução desta equação. Desta forma, queremos descobrir uma solução  $G_1$  LI à  $F_1$ . Utilizando o Wronskiano, pode-se demonstrar que em equações diferenciais do tipo

$$y''(x) + p(x)y'(x) + q(x)y(x) = 0, \quad (4.14)$$

<sup>3</sup>Recordando, se  $x_i$  denotam as coordenadas cartesianas e  $q_i$  as coordenadas num sistema de coordenadas arbitrário  $h_{ij} = \sum_{k,l} \frac{\partial x^k}{\partial q^i} \frac{\partial x^l}{\partial q^j}$ . Num sistema ortogonal,  $h_{i,j} = 0$  se  $i \neq j$ .

as soluções LI  $y_1$  e  $y_2$  estão relacionadas por [76]

$$y_2 = y_1 \int \frac{e^{-\int p(x)dx}}{y_1^2} dx. \quad (4.15)$$

Fazendo as devidas identificações, encontramos que

$$G_1(\xi) = F_1(\xi) \int \frac{d\xi}{F_1^2(\xi)R_\xi}. \quad (4.16)$$

Antes de avançar na solução do problema físico, é importante verificar algumas propriedades de  $G_1(\xi)$ . Para  $\xi \gg a^2$ , a função pode ser aproximada em ordem zero por

$$G_1(\xi \gg a^2) \approx \sqrt{\xi} \int \frac{d\xi}{\xi^{5/2}} = \frac{2}{3} \frac{1}{\xi}. \quad (4.17)$$

Desta forma, podemos tomar o potencial zero no infinito e definir o intervalo de integração de  $G_1$  como  $[\xi, \infty)$ . No limite  $\xi \rightarrow -c^2$ , podemos verificar que o potencial é finito, e aproximadamente dado por

$$G_1(\xi \rightarrow -c^2) \approx -\frac{\sqrt{\xi + c^2}}{(a^2 - c^2)^{3/2} \sqrt{(b^2 - c^2)}}. \quad (4.18)$$

Deve-se observar que neste limite o campo elétrico diverge. Denotando  $\hat{\mathbf{e}}_1$  o versor na direção de  $\xi$ , obtemos  $\mathbf{E} \propto \hat{\mathbf{e}}_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \propto \hat{\mathbf{e}}_1 \frac{1}{\sqrt{\xi + c^2}}$ .

Conhecidas as propriedades de  $G_1$ , podemos avançar na solução do problema físico. Na região fora do elipsoide, devemos ter um potencial associado ao campo uniforme aplicado mais uma contribuição devida ao elipsoide. Esta última deve anular-se em  $\xi \rightarrow \infty$ . A solução geral na região externa ao elipsoide é portanto

$$\phi^+ = F_1 F_2 F_3 \left[ C_1 + C_2 \int_\xi^\infty \frac{ds}{(s + a^2)R_s} \right]. \quad (4.19)$$

Dentro do elipsoide, não pode haver componente de  $G_1$ , pois o campo elétrico divergiria em  $\xi \rightarrow -c^2$ . Assim, pode-se afirmar que nesta região

$$\phi^- = C_3 F_1 F_2 F_3. \quad (4.20)$$

Recordando as condições de contorno para os campos elétricos em interfaces, temos

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{n}} \cdot (\mathbf{D}^+ - \mathbf{D}^-) = \sigma, \\ \hat{\mathbf{n}} \times (\mathbf{E}^+ - \mathbf{E}^-) = 0. \end{cases} \quad (4.21)$$

No nosso caso, a direção normal é paralela a  $\xi$ , e as duas direções perpendiculares são  $\eta, \zeta$ . Considerando que não haja cargas na superfície,  $\sigma = 0$ . Daí, vemos que as condições acima podem ser reescritas como

$$\begin{cases} \epsilon_h \left[ \frac{1}{h_1} \frac{\partial \phi^+}{\partial \xi} \right]_{\xi=0} = \epsilon_i \left[ \frac{1}{h_1} \frac{\partial \phi^-}{\partial \xi} \right]_{\xi=0}, \\ \left[ \frac{1}{h_{2,3}} \frac{\partial \phi^+}{\partial \eta, \zeta} \right]_{\xi=0} = \left[ \frac{1}{h_{2,3}} \frac{\partial \phi^-}{\partial \eta, \zeta} \right]_{\xi=0}. \end{cases} \quad (4.22)$$

A última destas condições representa a continuidade do potencial entre as duas regiões, e ao inserir (4.20) e (4.19) tem-se

$$aF_2F_3 [C_3] = aF_2F_3 \left[ C_1 + C_2 \int_0^\infty \frac{ds}{(s+a^2)R_s} \right]. \quad (4.23)$$

Já a condição de continuidade do deslocamento elétrico pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \varepsilon_h \left[ \frac{1}{2F_1(0)} C_3 - C_2 \frac{F_1(0)}{(0+a^2)R_0} \right] &= \varepsilon_i \left[ \frac{1}{2F_1(0)} C_3 \right], \\ C_2 &= \frac{abc}{2} \left( \frac{\varepsilon_h - \varepsilon_i}{\varepsilon_h} \right) C_3, \end{aligned} \quad (4.24)$$

onde na primeira equação foi usado o teorema fundamental do cálculo:  $\frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \int_\xi^\infty \frac{ds}{(s+a^2)R_s} \right] = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \int_\xi^\infty \frac{dF(s)}{ds} ds \right] = -\frac{dF(\xi)}{d\xi} = -\frac{1}{(\xi+a^2)R_\xi}$ . Da forma como foi definido em (4.19),  $C_1$  está associado ao campo aplicado, e desta forma deve-se escrever em termos desta quantidade as constantes  $C_2$  e  $C_3$ . Denotando

$$A_1 = \int_0^\infty \frac{ds}{(s+a^2)R_s}, \quad (4.25)$$

pode-se mostrar que

$$C_3 = \frac{C_1}{1 + \frac{abc}{2} \left( \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_h} \right) A_1}, \quad (4.26)$$

$$C_2 = \frac{\frac{abc}{2} \left( \frac{\varepsilon_h - \varepsilon_i}{\varepsilon_h} \right)}{1 + \frac{abc}{2} \left( \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_h} \right) A_1} C_1. \quad (4.27)$$

Os potenciais podem então ser escritos na forma final

$$\phi^+ = C_1 F_1 F_2 F_3 \left[ 1 - \frac{\frac{abc}{2} (\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{\varepsilon_h + \frac{abc}{2} (\varepsilon_i - \varepsilon_h) A_1} \int_\xi^\infty \frac{ds}{(s+a^2)R_s} \right], \quad (4.28)$$

$$\phi^- = C_1 F_1 F_2 F_3 \frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_h + \frac{abc}{2} (\varepsilon_i - \varepsilon_h) A_1}. \quad (4.29)$$

É interessante obter o campo elétrico em termos das direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Para tal, note que  $C_1 F_1 F_2 F_3 = -E_0 x$ . Disto, se determinarmos  $\xi = \xi(x, y, z)$  implicitamente por meio da equação (4.5), podemos escrever os potenciais como

$$\phi^+ = -E_0 x \left[ 1 - \frac{\frac{abc}{2} (\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{\varepsilon_h + \frac{abc}{2} (\varepsilon_i - \varepsilon_h) A_1} \int_{\xi(x,y,z)}^\infty \frac{ds}{(s+a^2)R_s} \right], \quad (4.30)$$

$$\phi^- = -E_0 x \frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_h + \frac{abc}{2} (\varepsilon_i - \varepsilon_h) A_1}. \quad (4.31)$$

Agora é necessário utilizar a relação  $\mathbf{E} = -\vec{\nabla}\phi$  para obter o campo elétrico. Para simplificar a notação nos próximos passos, as expressões serão escritas em termos da constante  $B_1 = \frac{\frac{abc}{2}(\epsilon_i - \epsilon_h)}{\epsilon_h + \frac{abc}{2}(\epsilon_i - \epsilon_h)A_1}$ ,

$$\mathbf{E}^+ = \left[ 1 - B_1 \int_{\xi(x,y,z)}^{\infty} \frac{ds}{(s+a^2)R_s} \right] E_0 \hat{x} - E_0 B_1 x \vec{\nabla} \left[ \int_{\xi(x,y,z)}^{\infty} \frac{ds}{(s+a^2)R_s} \right], \quad (4.32)$$

$$\mathbf{E}^- = \frac{\epsilon_h}{\epsilon_h + \frac{abc}{2}(\epsilon_i - \epsilon_h)A_1} E_0 \hat{x}. \quad (4.33)$$

Similarmente ao que foi feito na equação (4.24), pode-se avaliar os termos no gradiente na seguinte forma

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ \int_{\xi(x,y,z)}^{\infty} \frac{ds}{(s+a^2)R_s} \right] = -\frac{1}{(\xi+a^2)R_\xi} \frac{\partial \xi}{\partial x}.$$

Ou seja, o campo elétrico na região externa pode ser escrito como

$$\mathbf{E}^+ = \left[ 1 - B_1 \int_{\xi(x,y,z)}^{\infty} \frac{ds}{(s+a^2)R_s} \right] E_0 \hat{x} + E_0 B_1 \frac{x \vec{\nabla} \xi}{(\xi+a^2)R_\xi}. \quad (4.34)$$

O campo na região distante é aproximadamente um campo de dipolo. Este fato é facilmente verificado no limite  $\xi \gg a^2$ . De (4.5), vê-se que nesta região  $\xi \simeq r^2$ . Além disso, a integral restante reduz-se àquela calculada em (4.17).

$$\int_{\xi(x,y,z)}^{\infty} \frac{ds}{(s+a^2)R_s} \approx \frac{2}{3} \frac{1}{\xi^{3/2}} \approx \frac{2}{3} \frac{1}{r^3}. \quad (4.35)$$

O outro termo envolvendo  $\xi$  em (4.34) pode ser calculado usando que  $x = r \cos(\phi) \sin(\theta)$ , de onde

$$\frac{x \vec{\nabla} \xi}{(\xi+a^2)R_\xi} \approx \frac{r \cos(\phi) \sin(\theta)}{r^5} \vec{\nabla} r^2 = \frac{2 \cos(\phi) \sin(\theta)}{r^3} \hat{\mathbf{r}}. \quad (4.36)$$

Substituindo estas duas expressões, temos que o campo distante do elipsoide é

$$\mathbf{E}^+ = E_0 \hat{x} + \frac{2E_0 B_1}{3} \left( \frac{3 \cos(\phi) \sin(\theta) \hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{x}}}{r^3} \right). \quad (4.37)$$

Ou seja, recordando que o campo elétrico associado à um dipolo elétrico num meio constante dielétrica  $\epsilon_h$  é

$$\mathbf{E}_{dip} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_h} \left( \frac{3(\mathbf{p}\cdot\hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{p}}{r^3} \right), \quad (4.38)$$

fica evidente a comparação do campo distante gerado pelo elipsoide com a expressão acima. Assim, o momento de dipolo na direção  $\hat{\mathbf{x}}$  é então <sup>4</sup>

<sup>4</sup>Uma forma mais simples de se chegar a este resultado é tomar na equação (4.30) o limite de  $\xi \gg a^2$  e comparar ao potencial do dipolo. Veja por exemplo a referência [13].

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_h \frac{4\pi}{3} abc \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{\varepsilon_h + \frac{abc}{2}(\varepsilon_i - \varepsilon_h)A_1} E_0 \hat{\mathbf{x}}. \quad (4.39)$$

Disto, pode-se utilizar a definição da polarizabilidade  $\alpha$  em  $\mathbf{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_h \alpha \mathbf{E}_0$ , para obter que a polarizabilidade na direção  $\hat{\mathbf{x}}$  é dada por

$$\alpha_x = \frac{4\pi}{3} abc \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{\varepsilon_h + (\varepsilon_i - \varepsilon_h)L_1}, \quad (4.40)$$

onde  $L_1 = \frac{abc}{2}A_1$  é conhecido como fator de despolarização, e é uma grandeza puramente dependente da geometria do elipsoide.

Da simetria das definições (4.7) de  $(x, y, z)$  em função de  $(\xi, \eta, \zeta)$ , pode-se perceber claramente que o único ponto essencial onde há alguma mudança nas expressões matemáticas ao se polarizar o campo aplicado paralelamente aos eixos  $b$  ou  $c$  ocorre nas funções  $F_1, F_2, F_3$ , onde  $a$  seria trocado por  $b$  ou  $c$ . Mas, durante todo o cálculo esta troca altera essencialmente o fator de despolarização  $L_1$ , que deve ser modificado apropriadamente. Desta forma, definindo  $L_2 = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+b^2)R_s}$ , e  $L_3 = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+c^2)R_s}$ , as polarizabilidades nas direções  $\hat{\mathbf{y}}$  e  $\hat{\mathbf{z}}$  são dadas por

$$\alpha_y = \frac{4\pi}{3} abc \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{\varepsilon_h + (\varepsilon_i - \varepsilon_h)L_2}, \quad (4.41)$$

$$\alpha_z = \frac{4\pi}{3} abc \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{\varepsilon_h + (\varepsilon_i - \varepsilon_h)L_3}. \quad (4.42)$$

Outra grandeza importante para plasmônica é o fator de engrandecimento do campo elétrico local (ECL-E)<sup>5</sup> devido à presença da partícula. Esta grandeza é definida como [77]

$$\text{ECL-E} \equiv \frac{|\mathbf{E}_1|^2}{|\mathbf{E}_0|^2}, \quad (4.43)$$

onde  $\mathbf{E}_1$  é o campo total num dado ponto, e  $\mathbf{E}_0$  é o campo aplicado. Um ponto que vale ressaltar é que desta definição, o fator de engrandecimento é uma razão entre intensidades, e não amplitudes de campo elétrico.

De (4.34) vemos que para conhecer o campo precisamos saber  $\xi(x, y, z)$ , o que em geral é uma tarefa bastante árdua. Contudo, exatamente ao longo dos eixos principais é possível obter a solução exata. Além disso, o ECL-E máximo é de fato obtido sobre os eixos principais, pois são as regiões onde ocorre o maior acúmulo de cargas induzidas. Como exemplo, ao longo do eixo  $\hat{\mathbf{x}}$ , temos de (4.5)

$$\xi = x^2 - a^2. \quad (4.44)$$

As aplicações em geral utilizam átomos ou moléculas fora da partícula metálica. Portanto calcula-se o ECL-E do lado de fora do elipsoide. Ao substituir a expressão acima em (4.34), o aumento do campo local é dado por

<sup>5</sup>O “E” representa o campo elétrico. No capítulo seguinte será utilizado também o fator de engrandecimento do campo magnético local, ECL-H.

$$\text{ECL-E} = \left| 1 + B_1 \frac{2}{R_{x^2-a^2}} \left[ 1 - \frac{R_{x^2-a^2}}{2} \int_{x^2-a^2}^{\infty} \frac{ds}{(s+a^2)R_s} \right] \right|^2. \quad (4.45)$$

No caso de um ponto muito próximo ao elipsoide, podemos aproximar em ordem mais baixa  $x^2 - a^2 \approx 0$ , ou seja

$$\text{ECL-E}_{\text{pico}} = \frac{|\varepsilon_i|^2}{|\varepsilon_h + (\varepsilon_i - \varepsilon_h)L_1|^2}. \quad (4.46)$$

É evidente que o engrandecimento máximo ao longo dos outros eixos principais é obtido ao trocar  $L_1$  por  $L_2$  ou  $L_3$ . Vale recordar aqui que devido aos efeitos de blindagem mencionados na subseção 2.3.2, a aproximação aqui utilizada de um ponto  $x$  na superfície fornece uma estimativa otimista para o engrandecimento máximo realizável em experimentos.

### 4.3 Elipsoide com casca

Suponha agora que adicionemos ao elipsoide uma casca de um material qualquer. Em termos das coordenadas elipsoidais, o procedimento matemático é o mesmo que aquele descrito acima, com a adição de uma região entre o caroço e o meio hospedeiro. A dedução a seguir acompanha novamente a referência [12]. Supondo uma casca de espessura  $t$  na coordenada  $\xi$  para a casca, a permissividade é dada em todo o espaço por

$$\begin{cases} \varepsilon_c & -c^2 < \xi < 0, \\ \varepsilon_s & 0 < \xi < t, \\ \varepsilon_h & \xi > t. \end{cases} \quad (4.47)$$

Assim, considerando a equação (4.5) temos que os semieixos do elipsoide correspondente às dimensões externas da casca são

$$a' = \sqrt{a^2 + t}; b' = \sqrt{b^2 + t}; c' = \sqrt{c^2 + t}. \quad (4.48)$$

É importante observar das expressões acima que a espessura  $t$  não representa uma casca de espessura uniforme. Posteriormente a dependência em  $t$  será eliminada em favor de expressões mais gerais contendo explicitamente  $a'$ ,  $b'$  e  $c'$ . Supondo que haja um campo elétrico uniforme aplicado paralelo ao semieixo  $a$ , a solução para o potencial em todo o espaço pode ser escrita como

$$\begin{cases} \phi_3 = F_1 F_2 F_3 \left[ C_1 + C_2 \int_{\xi}^{\infty} \frac{ds}{(s+a^2)R_s} \right], & \xi \in [t, \infty) \\ \phi_2 = F_1 F_2 F_3 \left[ C_3 + C_4 \int_{\xi}^{\infty} \frac{ds}{(s+a^2)R_s} \right], & \xi \in [0, t] \\ \phi_1 = F_1 F_2 F_3 \left[ C_5 + C_6 \int_{\xi}^{\infty} \frac{ds}{(s+a^2)R_s} \right], & \xi \in (-c^2, 0] \end{cases} \quad (4.49)$$

Evidentemente que  $C_6 = 0$ , para que o potencial não seja singular na origem. É mera questão de trabalho algébrico mostrar que  $C_2$  (que revela o momento de dipolo induzido) é

dada por

$$C_2 = -C_1 \frac{a'b'c'}{2} \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_h) \left[ \varepsilon_s + (\varepsilon_c - \varepsilon_s) \left( L_1^{(c)} - rL_1^{(s)} \right) \right] + r\varepsilon_s(\varepsilon_c - \varepsilon_s)}{\left[ \varepsilon_h + (\varepsilon_s - \varepsilon_h)L_1^{(s)} \right] \left[ \varepsilon_s + (\varepsilon_c - \varepsilon_s) \left( L_1^{(c)} - rL_1^{(s)} \right) \right] + L_1^{(s)} r\varepsilon_s(\varepsilon_c - \varepsilon_s)}, \quad (4.50)$$

onde  $r = abc/a'b'c'$  é a razão entre os volumes do caroço e da partícula, e  $L_1^{(c,s)}$  são os fatores geométricos associados à casca (s) e ao caroço (c)

$$L_1^{(c,s)} = \frac{a^{(c,s)}b^{(c,s)}c^{(c,s)}}{2} \int_0^\infty \frac{dx}{(x + a^{(c,s)})R_x^{(c,s)}}. \quad (4.51)$$

Os outros parâmetros podem ser determinados por meio das seguintes relações:

$$\begin{aligned} C_3 &= C_1 \frac{\varepsilon_h \left[ \varepsilon_s - (\varepsilon_s - \varepsilon_c)L_1^{(c)} \right]}{\Delta_1}, \\ C_4 &= C_1 \frac{abc}{2} \frac{\varepsilon_h(\varepsilon_s - \varepsilon_c)}{\Delta_1}, \\ C_5 &= C_1 \frac{\varepsilon_s \varepsilon_h}{\Delta_1}, \\ \Delta_1 &= \left[ \varepsilon_s + (\varepsilon_c - \varepsilon_s) \left( L_1^{(c)} - rL_1^{(s)} \right) \right] \left[ \varepsilon_h + (\varepsilon_s - \varepsilon_h)L_1^{(s)} \right] + L_1^{(s)} r\varepsilon_s(\varepsilon_c - \varepsilon_s). \end{aligned} \quad (4.52)$$

Podemos novamente obter o momento de dipolo no campo distante a partir de  $C_2$ , de forma similar ao cálculo realizado a partir de (4.30), e o resultado é expresso por

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_h v \frac{\left\{ (\varepsilon_s - \varepsilon_h) \left[ \varepsilon_s + (\varepsilon_c - \varepsilon_s) \left( L_1^{(c)} - rL_1^{(s)} \right) \right] + r\varepsilon_s(\varepsilon_c - \varepsilon_s) \right\}}{\Delta_1} E_0 \hat{\mathbf{x}}, \quad (4.53)$$

$$\alpha_1 = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_h) \left[ \varepsilon_s + (\varepsilon_c - \varepsilon_s) \left( L_1^{(c)} - rL_1^{(s)} \right) \right] + r\varepsilon_s(\varepsilon_c - \varepsilon_s)}{\Delta_1}. \quad (4.54)$$

Para um campo elétrico de orientação arbitrária, a única alteração que surgirá no desenvolvimento matemático será nos fatores geométricos, onde deve-se substituir  $L_1$  por  $L_2$  ou  $L_3$  na forma apropriada.

Similarmente ao realizado para um elipsoide simples, pode-se calcular o engrandecimento do campo local ao longo do eixo  $\hat{\mathbf{x}}$ , e obter que seu pico próximo à casca é

$$\text{ECL-E}_{pico} = \frac{|\varepsilon_s|^2}{|\Delta_1|^2} \left| \varepsilon_s + (\varepsilon_c - \varepsilon_s) L_1^{(c)} \right|^2. \quad (4.55)$$

#### 4.4 Sintonia da ressonância de plásmon em partículas elipsoidais

Uma das características mais importantes de nanoestruturas plasmônicas é a possibilidade de sintonizar a ressonância de plásmon por meio de modificações na geometria. Desta forma, é interessante falar brevemente sobre como escolher as dimensões geométricas de partículas elipsoidais para que as SPR's estejam em comprimentos de onda desejados para uma dada aplicação. A análise realizada aqui será focada em elipsoides degenerados, onde dois semieixos possuem o mesmo comprimento.

Na figura 4.2 são exibidos os comprimentos de onda de plásmon dos modos associados à uma partícula de prata imersa em água, em função do comprimento dos semieixos degenerados ( $a = b$ ). Note que a SPR ao longo dos eixos degenerados aumenta linearmente com o comprimento  $a$ , enquanto que ao longo da direção de  $c$  a SPR decresce monotonicamente com  $a$ . Note que ao expressar esta dependência em termos da excentricidade, tem-se que com o aumento da excentricidade  $e$  em elipsoides prolatos ( $a = b < c$ ) a SPR ao longo do eixo  $c$  sofre um deslocamento para o vermelho, enquanto que maiores valores de  $e$  em elipsoides oblatos deslocam a ressonância para o azul, onde há um valor limite [78].

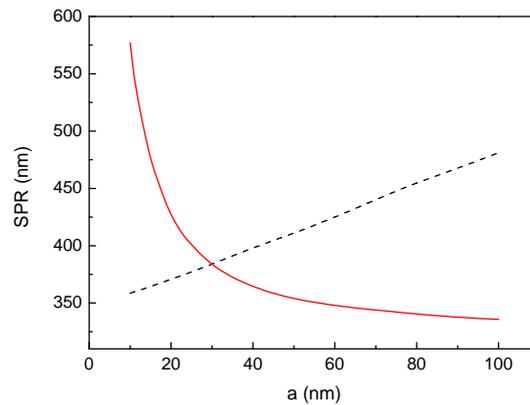
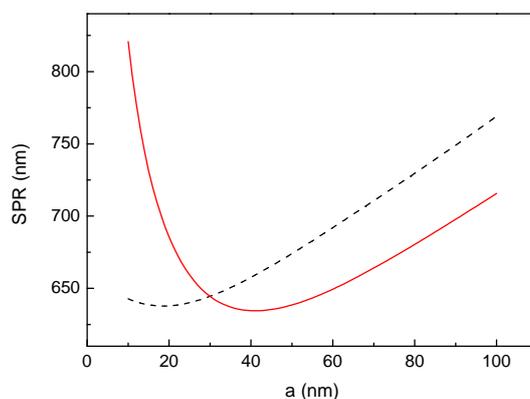


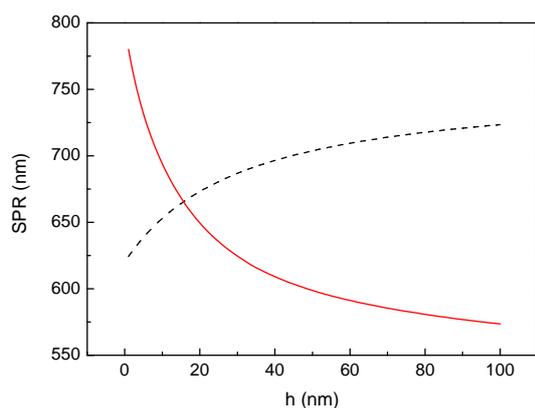
Figura 4.2: Ressonâncias de plásmon em elipsoides de prata imersos em água. Neste caso  $c = 30$  nm, e  $a = b$  em função  $a$ . A linha tracejada representa a SPR ao longo dos eixos degenerados ( $a$  e  $b$ ) enquanto a linha contínua representa a SPR ao longo do eixo de comprimento  $c$ . A intersecção representa a SPR da esfera, onde  $a = b = c$ .

Em nanocascas, há um outro parâmetro: a espessura da casca. No intuito de mostrar qualitativamente os aspectos de sintonia da SPR em nanocascas, foram plotados nas figuras 4.3 o comprimento de onda da ressonância em função tanto do comprimento do semieixo  $a$  quanto da espessura  $h$  para nanocascas de prata sobre caroços de sílica imersas em água. Mantendo-se a espessura da casca fixa (figura 4.3a), vê-se claramente que as dependências em  $a$  das SPR's diferem daquelas exibidas pelos elipsoides sem casca. O aumento da razão de aspecto em elipsoides oblatos desloca as SPR's para o vermelho, enquanto para elipsoides prolatos apenas o modo na direção  $c$  sofre um deslocamento considerável para o vermelho. A variação da espessura da casca nas figuras 4.3b e 4.3c mostra comportamentos opostos para a dependência da SPR em  $h$  nos modos ao longo do plano degenerado em relação ao modo no eixo  $c$ . Uma vez que para amostras sintetizadas quimicamente  $h$  é o parâmetro mais fácil de ser modificado,

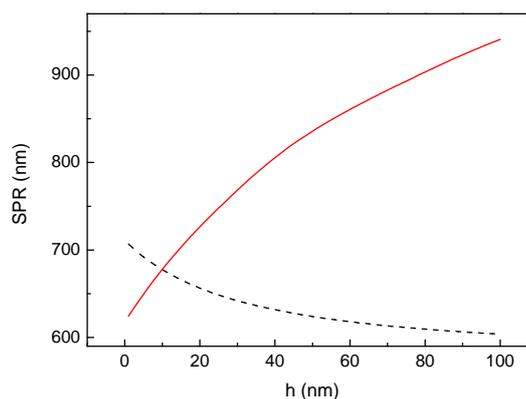
estes resultados mostram que para sintonizar o modo degenerado em comprimentos de onda maiores (menores) que a SPR da esfera de raio  $c$ , é recomendável a utilização de elipsoides prolatos (oblatos).



(a)  $h = 5$  nm,  $a = b$  e  $c = 30$  nm.



(b)  $a = b = 15$  nm e  $c = 30$  nm.



(c)  $a = b = 60$  nm e  $c = 30$  nm.

Figura 4.3: Ressonância de plásmão em função dos parâmetros geométricos em nanocascas elipsoidais de prata sobre um caroço de sílica em água. As linhas tracejadas representam a SPR ao longo do plano degenerado contendo  $a$  e  $b$ , enquanto a linha contínua representa a SPR na direção do eixo  $c$ . Na figura (a), mantém-se a espessura da casca fixa e é variada a razão de aspecto do caroço, enquanto em (b) e (c) pode-se ver, respectivamente, a dependência característica da SPR com  $h$  para elipsoides prolatos e oblatos.

## 4.5 Ensembles de partículas

As descrições apresentadas acima correspondem a partículas isoladas. Porém os sistemas de interesse em aplicações reais são sistemas coloidais, onde há várias partículas dispersas. Se o coloide for bem diluído, de forma que a separação entre partículas seja grande o suficiente para

que a radiação não sofra múltiplos espalhamentos<sup>6</sup>, podemos considerar que o momento de dipolo induzido em cada elipsoide (na aproximação de dipolo elétrico) seja dado por (4.39) ou então por (4.53). Para *ensembles* pouco diluídos, deve-se utilizar o modelo de Maxwell-Garnett numa formulação mais rigorosa. Veja por exemplo a referência [79].

Deseja-se calcular as propriedades macroscópicas do nanocompósito. A susceptibilidade linear pode ser obtida considerando uma média volumétrica do momento de dipolo induzido tanto nas moléculas do hospedeiro quanto das partículas

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_{\text{moléculas}} \mathbf{p}_{\text{molec}} + \frac{1}{V} \sum_{\text{partículas}} \mathbf{p}_{\text{part}}. \quad (4.56)$$

A grande separação entre partículas implica que apenas uma pequena fração do volume total do nanocompósito seja ocupada pelas partículas. Desta forma é bastante razoável supor, em primeira aproximação, que a média  $\frac{1}{V} \sum_{\text{moléculas}} \mathbf{p}_{\text{molec}}$  seja igual ao caso onde não haja partículas<sup>7</sup>. O outro termo exige alguns cuidados extras. Recordando que o momento de dipolo de cada partícula depende da sua orientação relativamente ao campo aplicado, é importante considerar as orientações relativas entre as partículas. No caso de um coloide, estas orientações são geralmente aleatórias. Desta forma, deve-se realizar uma média orientacional para obter as propriedades efetivas do compósito. Daí, supondo que no volume considerado haja  $N$  partículas, aproximamos a soma por

$$\frac{1}{V} \sum_{\text{partículas}} \mathbf{p}_{\text{part}} = \frac{N}{V} \langle \mathbf{p}_{\text{part}} \rangle_{\text{orientacional}}. \quad (4.57)$$

Em termos do tensor de densidade de polarizabilidade  $\overleftrightarrow{\alpha}$ , definido por meio de  $\mathbf{p}_{\text{part}} = \epsilon_h v \overleftrightarrow{\alpha} \mathbf{E}$  e dado por

$$\overleftrightarrow{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix},$$

o momento de dipolo macroscópico pode ser escrito como

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\chi_h^1 \mathbf{E} + f \epsilon_h \langle \overleftrightarrow{\alpha} \mathbf{E} \rangle_{\text{orientacional}}), \quad (4.58)$$

onde é usada a definição de  $f$  como a fração do volume ocupada pelas partículas  $f = \frac{Nv}{V}$ , também conhecida como fator de preenchimento.

A média orientacional é portanto realizada em torno da direção definida pelo campo elétrico aplicado. Denotando por  $(\theta, \phi, \psi)$  os ângulos de Euler da orientação relativa da partícula, e  $\overleftrightarrow{A}$  a matriz de rotação (ver [57]), obtemos

<sup>6</sup>I.e., as partículas estão suficientemente espaçadas de forma tal que os campos induzidos não se superpõem de forma considerável.

<sup>7</sup>De forma mais precisa, deve-se subtrair a fração do volume ocupada pelas partículas. Ou seja, a susceptibilidade a ser definida adiante deveria ser escrita como  $(1-f)\chi_h^1$ . Mas estou considerando que  $f \ll 1$  e  $1-f \approx 1$ .

$$\overleftrightarrow{A} = \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \sin \psi & \cos \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \sin \psi & \sin \theta \sin \psi \\ -\sin \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \cos \psi & -\sin \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \cos \psi & \sin \theta \cos \psi \\ \sin \theta \sin \phi & -\sin \theta \cos \phi & \cos \theta \end{pmatrix}.$$

A média orientacional pode ser representada então como

$$\langle \overleftrightarrow{\alpha} \mathbf{E} \rangle_{\text{orientacional}} = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \overleftrightarrow{A}^{-1} \overleftrightarrow{\alpha} \overleftrightarrow{A} \sin \theta d\theta d\phi d\psi \mathbf{E}}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi d\psi} \mathbf{E} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3} \mathbf{E}. \quad (4.59)$$

Desta forma, o deslocamento elétrico no nanocompósito pode ser expresso por

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_h \left( 1 + f \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3} \right) \mathbf{E}. \quad (4.60)$$

## 4.6 Efeitos não lineares

Das informações até então apresentadas, pode-se apenas realizar previsões sobre as propriedades lineares de colóides contendo partículas de geometria elipsoidal. Considerando-se a complexidade inerente aos cálculos anteriores, é fácil imaginar que obter diretamente das equações de Maxwell as propriedades não lineares levando em consideração a geometria elipsoidal não será uma tarefa fácil, tampouco prática. De fato esta abordagem sequer será considerada. A hipótese aqui utilizada é que os efeitos não lineares podem ser adicionados de forma perturbativa [79], o que implica na possibilidade de obter as susceptibilidades não lineares por meio de meras expansões em séries de Taylor. Iniciam-se nesta seção as contribuições originais deste capítulo.

### 4.6.1 Tratamento geral

Os experimentos [9, 8] mostram que as não linearidades dos metais são elevadas em relação aos materiais usuais. Isto não é difícil de compreender se verificarmos que a constante dielétrica dos metais também é grande em relação aos materiais usuais<sup>8</sup>, e que deve haver uma relação direta entre as susceptibilidades linear e não linear (regra de Miller).

Supomos então que a fase metálica do compósito possui susceptibilidade não linear muito superior às susceptibilidades das outras fases, e portanto as não linearidades das outras fases podem ser ignoradas. A adição da resposta não linear é realizada perturbativamente [79] na permissividade  $\varepsilon$  do meio não linear. Desta forma pode-se utilizar as expressões para as polarizabilidades  $\alpha_j$  obtidas anteriormente. As não linearidades incluídas no tratamento aqui apresentado são aquelas identificadas como relevantes nos experimentos [9, 8]:  $\chi^{(3)}(\omega)$  e  $\chi^{(5)}(\omega)$ . Uma vez que o campo elétrico local sofre grandes modificações devido à presença da partícula,

<sup>8</sup>Compare, por exemplo, as figuras 2.2 e 2.3 com um valor típico de constante dielétrica  $\varepsilon_{\text{típico}} \sim 2$

consideramos que no cálculo das não linearidades deve-se utilizar um campo elétrico efetivo. Explicitamente, as aproximações podem ser descritas pela seguinte expressão [8]

$$\alpha_j = \alpha_j(\varepsilon) \approx \alpha_j \left[ \varepsilon^{(lin)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} \langle |\mathbf{E}_{eff}|^2 \rangle + \frac{5}{8} \chi^{(5)} \langle |\mathbf{E}_{eff}|^4 \rangle \right]. \quad (4.61)$$

Dada a aproximação acima, a maneira de obter a susceptibilidade efetiva do meio é expressar (4.60) em potências do campo aplicado. O primeiro passo consiste em expandir  $\alpha_j$  numa série de Taylor no campo elétrico efetivo. Definindo  $x = \sqrt{\langle |\mathbf{E}_{eff}|^2 \rangle}$ ,

$$\mathbf{D} \simeq \varepsilon_0 \varepsilon_h \left\{ 1 + \frac{f}{3} \sum_j \left[ \alpha_j(\varepsilon^{(lin)}) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \alpha_j(\varepsilon)}{\partial x^2} \Big|_{x=0} \langle |\mathbf{E}_{eff}|^2 \rangle + \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 \alpha_j(\varepsilon)}{\partial x^4} \Big|_{x=0} \langle |\mathbf{E}_{eff}|^4 \rangle \right] \right\} \mathbf{E}. \quad (4.62)$$

O próximo passo é obter o campo efetivo em termos do campo aplicado. De maneira geral, podemos dizer que para um campo elétrico externo  $\mathbf{E}$  polarizado na direção  $j$  do elipsoide,  $\langle |\mathbf{E}_{eff}|^2 \rangle = |\beta_j(\varepsilon)|^2 |\mathbf{E}|^2$ . Supondo novamente que os elipsoides estão aleatoriamente orientados, na média, os componentes de campo elétrico tem o mesmo módulo em cada um dos eixos principais. Ou seja, pode-se afirmar que

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{E}_{eff}|^2 \rangle &= \frac{\sum_j |\beta_j(\varepsilon)|^2}{3} |\mathbf{E}|^2 \simeq \frac{1}{3} \sum_j \left[ |\beta_j(\varepsilon^{(lin)})|^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 |\beta_j(\varepsilon)|^2}{\partial x^2} \Big|_{x=0} \langle |\mathbf{E}_{eff}|^2 \rangle \right] |\mathbf{E}|^2, \\ &\simeq \frac{1}{3} \sum_j |\beta_j(\varepsilon^{(lin)})|^2 |\mathbf{E}|^2 \left\{ 1 + \frac{1}{6} \sum_k \frac{\partial^2 |\beta_k(\varepsilon)|^2}{\partial x^2} \Big|_{x=0} |\mathbf{E}|^2 \right\}. \end{aligned} \quad (4.63)$$

Deve-se compreender na expansão acima que  $\frac{\partial^2 |\beta_j(\varepsilon)|^2}{\partial x^2} = \beta^* \frac{\partial^2 \beta}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial \beta}{\partial x} \frac{\partial \beta^*}{\partial x} + \beta \frac{\partial^2 \beta^*}{\partial x^2}$ . Substituindo o campo efetivo na expressão para  $\mathbf{D}$  (4.62), e comparando com a expressão abaixo

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \left[ \varepsilon^{(lin)} + \frac{3}{4} \chi_{eff}^{(3)} |\mathbf{E}|^2 + \frac{5}{8} \chi_{eff}^{(5)} |\mathbf{E}|^4 \right] \mathbf{E}, \quad (4.64)$$

obtêm-se as susceptibilidades não lineares efetivas

$$\chi_{eff}^{(3)} = \varepsilon_h f \sum_{j,k} \frac{2}{9} \frac{\partial^2 \alpha_j(\varepsilon)}{\partial x^2} \frac{|\beta_k(\varepsilon)|^2}{3} \Big|_{x=0}, \quad (4.65)$$

$$\chi_{eff}^{(5)} = \varepsilon_h f \frac{2}{135} \sum_j \left\{ \frac{1}{6} \frac{\partial^4 \alpha_j(\varepsilon)}{\partial x^4} \left[ \sum_k |\beta_k(\varepsilon)|^2 \right]^2 + \frac{\partial^2 \alpha_j(\varepsilon)}{\partial x^2} \sum_{k,l} |\beta_k(\varepsilon)|^2 \frac{\partial^2 |\beta_l(\varepsilon)|^2}{\partial x^2} \right\} \Big|_{x=0}. \quad (4.66)$$

O segundo termo de  $\chi_{eff}^{(5)}$  pode ser simplificado se observarmos que ele pode ser reescrito

como  $\frac{1}{5}\chi_{eff}^{(3)}\sum_j \left. \frac{\partial^2 |\beta_j(\varepsilon)|^2}{\partial x^2} \right|_{x=0}$ . Consequentemente, obtemos

$$\chi_{eff}^{(5)} = f \sum_j \left\{ \frac{\varepsilon_h}{3} \frac{8}{5!} \frac{\partial^4 \alpha_j(\varepsilon)}{\partial x^4} \left[ \sum_k \frac{|\beta_k(\varepsilon)|^2}{3} \right]^2 \right\}_{x=0} + \frac{1}{5}\chi_{eff}^{(3)} \sum_j \left. \frac{\partial^2 |\beta_j(\varepsilon)|^2}{\partial x^2} \right|_{x=0}. \quad (4.67)$$

As expressões (4.65) e (4.67) são importantes pois possibilitam determinar as susceptibilidades não lineares efetivas do coloide  $\chi_{eff}^{(3)}$  e  $\chi_{eff}^{(5)}$ . Para tal, basta identificar os parâmetros  $\alpha_j$  e  $\beta_j$  das inclusões, o que será realizado nas seções adiante.

#### 4.6.2 Elipsoide sem casca

Vejamos inicialmente o caso mais simples de um elipsoide sem casca. Para esta configuração, a partícula elipsoidal de constante dielétrica  $\varepsilon_i$  está num meio de constante dielétrica  $\varepsilon_h$ , a densidade de polarizabilidade é

$$\alpha_j = \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{\varepsilon_h + (\varepsilon_i - \varepsilon_h)L_j}. \quad (4.68)$$

Se o material que compõe a partícula tiver resposta não linear, podemos aproximar sua constante dielétrica como sendo

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^{(lin)} + \frac{3}{4}\chi_i^{(3)} \langle |\mathbf{E}_{eff}|^2 \rangle + \frac{5}{8}\chi_i^{(5)} \langle |\mathbf{E}_{eff}|^4 \rangle. \quad (4.69)$$

Neste caso específico, o campo elétrico é uniforme dentro do elipsoide, onde há os efeitos não lineares. Desta forma podemos aplicar as fórmulas (4.65) e (4.66), sendo

$$\beta_j = \frac{\varepsilon_h}{[\varepsilon_h + (\varepsilon_i - \varepsilon_h)L_j]}, \quad (4.70)$$

a constante que multiplica o campo aplicado na expressão do campo efetivo. As expressões do apêndice B podem ser utilizadas para simplificar a notação. De acordo com a notação do apêndice, os termos  $N^{(i)}$  e  $\Delta^{(i)}$  de  $\alpha_j$  são

$$\begin{aligned} N^{(0)}(\alpha_j) &= \varepsilon_i^{(lin)} - \varepsilon_h, & N^{(1)}(\alpha_j) &= \frac{3}{4}\chi^{(3)}, & N^{(2)}(\alpha_j) &= \frac{5}{8}\chi^{(5)}, \\ \Delta^{(0)}(\alpha_j) &= \varepsilon_h + N^{(0)}L_j, & \Delta^{(1)}(\alpha_j) &= N^{(1)}L_j, & \Delta^{(2)}(\alpha_j) &= N^{(2)}L_j. \end{aligned}$$

Para calcularmos  $\chi_{eff}^{(3)}$ , deve-se tomar a segunda derivada de  $\alpha_j$  em relação a  $x$ . Substituindo  $N^{(i)}$  e  $\Delta^{(i)}$  em (B.5), e posteriormente de volta na expressão (4.65), é fácil verificar que  $\left. \frac{\partial^2 \alpha_j(\varepsilon)}{\partial x^2} \right|_{x=0} = \frac{3}{2} \frac{\beta_j^2}{\varepsilon_h} \chi^{(3)}$ , de onde resulta a igualdade

$$\chi_{eff}^{(3)} = f \sum_{j,k=1}^3 \left[ \frac{\beta_j^2}{3} \frac{|\beta_k|^2}{3} \right]_{x=0} \chi_i^{(3)}. \quad (4.71)$$

O termo que envolve  $\frac{\partial^4 \alpha_j(\varepsilon)}{\partial x^4}$  no cálculo de  $\chi_{eff}^{(5)}$  também pode ser calculado, obtendo-se

$$f \sum_{j=1}^3 \left[ \chi_i^{(5)} - \frac{9}{10} \left( \chi_i^{(3)} \right)^2 \frac{\beta_j L_j}{\varepsilon_h} \right] \frac{\beta_j^2}{3} \left[ \sum_{k=1}^3 \frac{|\beta_k|^2}{3} \right]^2.$$

Conhecer a expressão para  $\chi_{eff}^{(5)}$  exige também derivar  $|\beta_j|^2$ . Identificando em (4.70) os termos  $N^{(i)}$  e  $\Delta^{(i)}$  do apêndice B, temos

$$\begin{aligned} N^{(0)}(\beta_j) &= \varepsilon_h, & N^{(1)}(\beta_j) &= 0, \\ \Delta^{(0)}(\beta_j) &= \varepsilon_h + \left( \varepsilon_i^{(lin)} - \varepsilon_h \right) L_j, & \Delta^{(1)}(\beta_j) &= \frac{3}{4} \chi^{(3)} L_j. \end{aligned}$$

É fácil ver ao substituir estas expressões em (B.8) que  $\frac{d^2 |\beta|^2}{dx^2} \Big|_{x=0} = -3 |\beta_j|^2 \Re \left\{ \chi^{(3)} \frac{\beta_j L_j}{\varepsilon_h} \right\}$ , e portanto o segundo termo em (4.67) pode ser escrito como

$$-\frac{9}{10} \chi_{eff}^{(3)} \sum_{j=1}^3 \frac{|\beta_j|^2}{3} 2 \Re \left\{ \chi_i^{(3)} \frac{\beta_j L_j}{\varepsilon_h} \right\}.$$

Desta forma, obtemos finalmente

$$\begin{aligned} \chi_{eff}^{(5)} &= f \sum_{j=1}^3 \left[ \chi_i^{(5)} - \frac{9}{10} \left( \chi_i^{(3)} \right)^2 \frac{\beta_j L_j}{\varepsilon_h} \right] \frac{\beta_j^2}{3} \left[ \sum_{k=1}^3 \frac{|\beta_k|^2}{3} \right]^2 \Big|_{x=0} \\ &\quad - \frac{9}{10} \chi_{eff}^{(3)} \sum_{j=1}^3 \frac{|\beta_j|^2}{3} 2 \Re \left\{ \chi_i^{(3)} \frac{\beta_j L_j}{\varepsilon_h} \right\} \Big|_{x=0}. \end{aligned} \quad (4.72)$$

### 4.6.3 Campo efetivo numa casca elipsoidal

Descrever o crescimento das não linearidades efetivas devido a um elipsoide é um avanço importante, e vale notar que um passo essencial no cálculo de  $\chi_{eff}^{(3)}$  e  $\chi_{eff}^{(5)}$  é o cálculo de  $|\beta_j|^2$ . Neste caso, a uniformidade do campo elétrico facilita enormemente o tratamento analítico. Outro caso onde pode-se tirar proveito da uniformidade do campo é em nanocascas cujo caroço seja metálico, como apresentado na referência [11].

Em termos de aplicações, é de grande relevância considerar partículas recobertas com nanocascas metálicas. Um exemplo importante deste tipo de sistema é o denominado nanoarroz [74] (partícula composta por um caroço dielétrico elipsoidal recoberto por uma casca metálica). Considerar os efeitos não lineares efetivos devido a uma casca metálica tornam o cálculo mais elaborado, pois o campo varia espacialmente. Desta forma, com o propósito de solucionar o caso de interesse, o cálculo foi dividido em duas partes. Nesta subseção será calculado o campo efetivo na casca utilizando a primeira identidade de Green.

O campo efetivo será definido como a média no volume do módulo do campo elétrico,

$$\langle |\mathbf{E}_{eff}|^2 \rangle = \frac{\int_V |\mathbf{E}|^2 d\tau}{V} = \frac{1}{V} \int_V (-\vec{\nabla} \phi) \cdot (-\vec{\nabla} \phi^*) d\tau. \quad (4.73)$$

Uma vez que  $\nabla^2\phi = \nabla^2\phi^* = 0$  em todo o espaço para o nosso caso, pode-se mostrar que para os potenciais complexos,

$$\int_V (\vec{\nabla}\phi) \cdot (\vec{\nabla}\psi^*) d\tau = \int_{\partial V} \frac{1}{2} \left( \phi \hat{\mathbf{n}} \cdot \vec{\nabla}\psi^* + \psi^* \hat{\mathbf{n}} \cdot \vec{\nabla}\phi \right) ds, \quad (4.74)$$

onde  $\partial V$  é a fronteira de  $V$ ,  $ds$  é o elemento de superfície, e  $\hat{\mathbf{n}}$  é a normal exterior à superfície. Especificamente para elipsoides, podemos usar esta expressão para calcular a média no volume do módulo do campo elétrico de forma simples. Para tal, vale notar que num sistema composto de um elipsoide de eixos principais  $a, b, c$ , a média volumétrica no interior do elipsoide de um campo elétrico aplicado paralelamente ao semieixo de comprimento  $a$  é dada por ( $\beta = \text{cte}$ ,  $\phi = \beta C_1 F_1 F_2 F_3$ ,  $\hat{\mathbf{n}} \cdot \vec{\nabla} = \frac{1}{h_1} \frac{\partial}{\partial \xi}$ )

$$\langle |\mathbf{E}_{eff}|^2 \rangle = \frac{|\beta|^2 C_1^2}{V} \int_{\xi=0} \left[ F_1 \frac{\partial F_1}{\partial \xi} \right] (F_2 F_3)^2 \frac{h_2 h_3}{h_1} d\eta d\zeta.$$

Em  $\xi = 0$ , temos  $F_1 \frac{\partial F_1}{\partial \xi} = \frac{1}{2}$ . Como o campo no interior do volume é uniforme, podemos calcular o valor médio, que tem a forma

$$\langle |\mathbf{E}_{eff}|^2 \rangle = \frac{\int_V |\mathbf{E}|^2 d\tau}{V} = |\beta|^2 |\mathbf{E}_0|^2.$$

Utilizando as duas expressões para o campo efetivo, pode-se obter a seguinte identidade

$$\int_{\xi=0} (F_2 F_3)^2 \frac{h_2 h_3}{h_1} d\eta d\zeta = 2(b^2 - c^2)(c^2 - a^2) \cdot \frac{4\pi}{3} abc. \quad (4.75)$$

Um próximo passo necessário é realizar o mesmo procedimento para um volume determinado por  $\xi = t$  do elipsoide de semieixos  $a', b'$  e  $c'$ . Apenas a integral no volume é modificada<sup>9</sup>, e pode-se afirmar que

$$\int_{\xi=t} (F_2 F_3)^2 \frac{h_2 h_3}{h_1} d\eta d\zeta = 2(b'^2 - c'^2)(c'^2 - a'^2) \cdot \frac{4\pi}{3} a' b' c'. \quad (4.76)$$

De posse destes resultados, podemos prosseguir no cálculo do campo efetivo de um elipsoide com casca. O potencial na casca definida entre  $\xi \in [0, t]$  quando o campo externo é aplicado paralelamente à direção do semieixo de comprimento  $a$  pode ser escrito como  $\phi = C_1 F_1 F_2 F_3 [H_1 + H_2 g(\xi)]$ , onde  $g(\xi) = \frac{abc}{2} \int_{\xi}^{\infty} \frac{ds}{(s+a^2)R_s}$ . Para utilizar a primeira identidade de Green quando  $\hat{\mathbf{n}} \cdot \vec{\nabla} = \frac{1}{h_1} \frac{\partial}{\partial \xi}$ , deve-se calcular a derivada  $\phi \frac{\partial \phi^*}{\partial \xi}$ . Após alguma álgebra, vê-se que

$$\phi \frac{\partial \phi^*}{\partial \xi} = \frac{|C_1|^2 (F_2 F_3)^2}{2} \left\{ |H_1 + H_2 g(\xi)|^2 - \frac{abc}{R_{\xi}} \left[ H_1 H_2^* + |H_2|^2 g(\xi) \right] \right\}.$$

<sup>9</sup>Outra forma de se chegar a este resultado é realizar todos os procedimentos matemáticos no sistema de coordenadas onde  $\xi = 0$  representa um elipsoide de semieixos  $a', b'$  e  $c'$ . Ao usar que  $q_i'^2 = q_i^2 + t$ , onde  $q_i = a, b, c$ , obtém-se  $2(b'^2 - c'^2)(c'^2 - a'^2) \cdot \frac{4\pi}{3} a' b' c' = 2(b^2 - c^2)(c^2 - a^2) \cdot \frac{4\pi}{3} abc$

Utilizando a parte real de  $\phi \frac{\partial \phi^*}{\partial \xi}$  na primeira identidade de Green, e utilizando as integrais (4.75) e (4.76), temos que o campo efetivo na casca pode ser escrito como

$$\langle |\mathbf{E}_{eff}|^2 \rangle = \frac{|\mathbf{E}_0|^2}{1-r} \left\{ \left| H_1 + H_2 r L_1^{(s)} \right|^2 - r \left| H_1 + H_2 L_1^{(c)} \right|^2 + r |H_2|^2 \left[ L_1^{(c)} - r L_1^{(s)} \right] \right\}, \quad (4.77)$$

onde foi considerado que o campo  $\mathbf{E}_0$  é paralelo ao semieixo principal de comprimento  $a$ ,  $r = \frac{abc}{a'b'c'}$ ,  $V = \frac{4\pi}{3} a'b'c' (1-r)$ ,  $L_1^{(s)} = \frac{a'b'c'}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+a^2)R'_s}$ , e  $L_1^{(c)} = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+a^2)R_s}$ . Em termos dos coeficientes  $C_i$  dados em (4.52), obtemos

$$H_1 = \frac{C_3}{C_1}, H_2 = \frac{C_4}{\frac{abc}{2} C_1}. \quad (4.78)$$

Devido à simetria das equações, para campos elétricos polarizados ao longo dos outros eixos principais, basta trocar os  $a$ 's nas integrais de  $L_1$ , por  $b$  ou  $c$ . Desta forma, podemos obter a resposta devido à um campo arbitrário desde que façamos a projeção deste nas direções principais do elipsoide. Portanto, pode-se escrever

$$|\beta_j|^2 = \frac{1}{1-r} \left\{ \left| H_1 + H_2 r L_j^{(s)} \right|^2 - r \left| H_1 + H_2 L_j^{(c)} \right|^2 + r |H_2|^2 \left[ L_j^{(c)} - r L_j^{(s)} \right] \right\}. \quad (4.79)$$

#### 4.6.4 Elipsoide com casca

O experimento [8] mostra que considerar  $\chi_{eff}^{(5)}$  em nanocascas de ouro sobre caroços de sílica é importante devido ao grande aumento do campo local. Contudo, o caso de um elipsoide com casca possui expressões algébricas bastante extensas, e por isto tratarei apenas  $\chi_{eff}^{(3)}$ . Será mais adequado para tratar  $\chi_{eff}^{(5)}$  usar um software de manipulação algébrica, como o Mathematica, Maple ou Maxima, ou mesmo avaliar numericamente as derivadas.

Sejam as densidades de polarizabilidade em cada um dos eixos

$$\alpha_j = \frac{a_{1j} a_{4j} + r \epsilon_s a_{2j}}{a_{3j} a_{4j} + L_j^{(s)} r \epsilon_s a_{2j}}, \quad (4.80)$$

onde

$$a_{1j} = \epsilon_s - \epsilon_h, \quad (4.81)$$

$$a_{2j} = \epsilon_c - \epsilon_s, \quad (4.82)$$

$$a_{3j} = \epsilon_h + a_{1j} L_j^{(s)}, \quad (4.83)$$

$$a_{4j} = \epsilon_s + a_{2j} \left( L_j^{(c)} - r L_j^{(s)} \right). \quad (4.84)$$

Considerarei que a não linearidade mais importante é devida ao material que compõe a casca. Novamente, adiciono perturbativamente os efeitos da não linearidade

$$\epsilon_s = \epsilon_s^{(0)} + \frac{3}{4} \chi_s^{(3)} \langle |\mathbf{E}_{eff}|^2 \rangle + \frac{5}{8} \chi_s^{(5)} \langle |\mathbf{E}_{eff}|^4 \rangle. \quad (4.85)$$

Para calcular as derivadas de  $\alpha_j$ , deve-se identificar os termos  $N^{(i)}$  e  $\Delta^{(i)}$ . Ao denotar que todas as quantidades com sobrescrito (0) são avaliadas com o campo efetivo nulo, pode-se verificar que

$$N_j^{(0)}(\alpha_j) = a_{1j}^{(0)} a_{4j}^{(0)} + r \varepsilon_s^{(0)} a_{2j}^{(0)}, \quad (4.86)$$

$$N_j^{(1)}(\alpha_j) = \frac{3}{4} \chi_s^{(3)} \left[ a_{4j}^{(0)} + r a_{2j}^{(0)} - a_{1j}^{(0)} (L_j^{(c)} - r L_j^{(s)} - 1) - r \varepsilon_s^{(0)} \right], \quad (4.87)$$

$$N_j^{(2)}(\alpha_j) = \frac{5}{8} \left[ \frac{4 N_j^{(1)}(\alpha_j)}{3 \chi_s^{(3)}} \chi_s^{(5)} - \frac{9}{10} (\chi_s^{(3)})^2 (L_j^{(c)} - r L_j^{(s)} + r - 1) \right], \quad (4.88)$$

enquanto

$$\Delta_j^{(0)}(\alpha_j) = N_j^{(0)}(\alpha_j) L_j^{(s)} + a_{4j}^{(0)} \varepsilon_h, \quad (4.89)$$

$$\Delta_j^{(1)}(\alpha_j) = N_j^{(1)}(\alpha_j) L_j^{(s)} - \frac{3}{4} \chi_s^{(3)} \varepsilon_h (L_j^{(c)} - r L_j^{(s)} - 1), \quad (4.90)$$

$$\Delta_j^{(2)}(\alpha_j) = N_j^{(2)}(\alpha_j) L_j^{(s)} - \frac{5}{8} \chi_s^{(5)} \varepsilon_h (L_j^{(c)} - r L_j^{(s)} - 1). \quad (4.91)$$

Para encontrar  $\chi_{eff}^{(3)}$ , precisamos encontrar também  $|\beta_j|^2$ . Pode-se verificar que de acordo com a notação de (4.79),  $H_1 = \frac{\varepsilon_h}{\Delta_j} [\varepsilon_s - (\varepsilon_s - \varepsilon_c) L_j^{(c)}]$  e  $H_2 = \frac{\varepsilon_h}{\Delta_j} (\varepsilon_s - \varepsilon_c)$ . Isto permite escrever

$$|\beta_j|^2 = \frac{|\varepsilon_h|^2}{(1-r)} \frac{\left( |a_{4j}|^2 - r |\varepsilon_s|^2 + r [L_j^{(c)} - r L_j^{(s)}] |a_{2j}|^2 \right)}{|\Delta_j|^2}. \quad (4.92)$$

Dadas as expressões acima, pode-se obter  $\chi_{eff}^{(3)}$ . Utilizando a equação B.5 podemos calcular a segunda derivada em 4.65, de onde resulta a expressão

$$\chi_{eff}^{(3)} = f \sum_{j,k=1}^3 \left\{ \frac{\varepsilon_h^2 \left( a_{4j}^{(0)} \right)^2 - r \left( \varepsilon_s^{(0)} \right)^2 + r [L_j^{(c)} - r L_j^{(s)}] \left( a_{2j}^{(0)} \right)^2}{3 \left( \Delta_j^{(0)} \right)^2} \frac{|\beta_k^{(0)}|^2}{3} \right\} \chi_s^{(3)}. \quad (4.93)$$

Salta aos olhos a relação direta entre o termo que multiplica  $|\beta_k^{(0)}|^2$  e ele próprio. De fato, se integrarmos no volume  $\mathbf{E}_{eff}^2$ , ao invés de  $|\mathbf{E}_{eff}|^2$ , identifica-se o referido termo com

$$\left( \beta_j^{(0)} \right)^2 = \frac{\varepsilon_h^2}{(1-r)} \frac{\left( a_{4j}^{(0)} \right)^2 - r \left( \varepsilon_s^{(0)} \right)^2 + r [L_j^{(c)} - r L_j^{(s)}] \left( a_{2j}^{(0)} \right)^2}{\left( \Delta_j^{(0)} \right)^2}. \quad (4.94)$$

Desta forma, pode-se afirmar que

$$\chi_{eff}^{(3)} = f (1-r) \sum_{j,k=1}^3 \left\{ \frac{\left( \beta_j^{(0)} \right)^2}{3} \frac{|\beta_k^{(0)}|^2}{3} \right\} \chi_s^{(3)}. \quad (4.95)$$

Um aspecto interessante que surge ao expressar  $\chi_{eff}^{(3)}$  nesta forma é que  $\chi_{eff}^{(3)} = 0$  se não houver nanopartículas ( $f = 0$ ), ou se não houver nanocasca ( $r = 1$ ).

#### 4.6.5 Limite esférico

Uma vez obtida a solução geral, é interessante comparar as expressões com resultados anteriormente reportados na literatura. Compararemos os resultados aqui obtidos com as expressões para  $\chi_{eff}^{(3)}$  em nanopartículas [9] e nanocascas [8] esféricas. Para tomar este limite, basta usar que  $L_1 + L_2 + L_3 = 1$  [13], e que, como a esfera é simétrica por rotações e os  $L_i$ 's são quantidades geométricas associadas a cada eixo,

$$L_1 = L_2 = L_3 = \frac{1}{3}. \quad (4.96)$$

Para partículas esféricas no limite de baixas concentrações, a referência [9] diz que  $\chi_{eff}^{(3)}$  considerando apenas as não linearidades das inclusões é

$$\chi_{eff}^{(3)} = f \frac{1}{P^2} \frac{1}{|P|^2} \chi_i^{(3)}, \quad (4.97)$$

onde

$$P = \frac{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}{3\varepsilon_h}. \quad (4.98)$$

Substituindo  $L_j = \frac{1}{3}$  em (4.70), vê-se que para uma esfera  $\beta = \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} = \frac{1}{P}$ , e

$$\chi_{eff}^{(3)} = f\beta^2 |\beta|^2 \chi_i^{(3)} = f \frac{1}{P^2} \frac{1}{|P|^2} \chi_i^{(3)}, \quad (4.99)$$

e ambos os resultados são equivalentes.

O outro caso de interesse são as nanocascas esféricas, em que foram realizadas várias experiências e um tratamento teórico na referência [8]. A comparação entre esta Dissertação e a referência será iniciada pelo cálculo do engrandecimento efetivo do campo na nanocasca. Substituindo  $L_j = \frac{1}{3}$  em (4.92), obtém-se

$$|\beta|^2 = 3 |\varepsilon_h|^2 \frac{|\varepsilon_s|^2 + 2\Re\{\varepsilon_s \varepsilon_c^*\} + \frac{(1+2r)}{3} |a_2|^2}{|(\varepsilon_s + 2\varepsilon_h) [\varepsilon_s + \frac{a_2}{3} (1-r)] + r\varepsilon_s a_2|^2}. \quad (4.100)$$

Ao comparar a equação acima com a expressão correspondente para nanocascas derivada em [8], vê-se diretamente das dependências nos raios interno e externo que tais fórmulas são inconsistentes entre si. Isto porque na referência [8] há termos envolvendo  $r^2$  no numerador. Desta forma, é importante que se verifiquem possíveis erros nas deduções.

A substituição de  $L_j = \frac{1}{3}$  e  $r = 0$  em (4.92) implica que neste limite

$$|\beta|^2 = \frac{|\varepsilon_h|^2}{|\frac{1}{3}(\varepsilon_s + 2\varepsilon_h)|^2}, \quad (4.101)$$

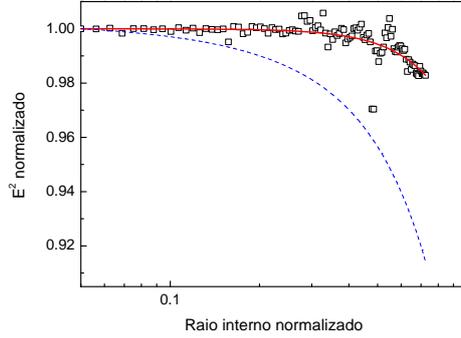


Figura 4.4: Quadrado do campo elétrico em nanocascas esféricas normalizado pelo valor onde não há caroço ( $r = 0$ ) em função do raio do caroço normalizado pelo raio externo. Os quadrados representam os valores obtidos por meio de simulações, a linha sólida vermelha representa o cálculo por (4.92), enquanto a linha tracejada azul é obtida pela fórmula da referência [8].

o que permite dizer que

$$\beta = \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_s + 2\varepsilon_h}. \quad (4.102)$$

No limite  $r = 0$  o campo na “casca” deve ser essencialmente uniforme, pois as dimensões do caroço foram reduzidas a zero. Portanto, sob estas considerações vê-se que neste limite a equação (4.92) está correta.

De qualquer forma, este é um argumento fraco para garantir que as equações obtidas nas subseções anteriores estejam corretas. No intuito de reforçar o argumento, comparou-se os resultados de (4.92), e da referência [8] com o cálculo direto de (4.73) por meio de simulações numéricas utilizando o método de elementos finitos. As constantes dielétricas dos materiais foram escolhidas como  $\varepsilon_c = 3.22$ ,  $\varepsilon_s = 2.47$  e  $\varepsilon_h = 1.53$ . O resultado da comparação pode ser visto na figura 4.4. Há uma concordância muito boa entre as simulações e a expressão analítica para o engrandecimento (4.92), e as flutuações numéricas observadas se devem principalmente à resolução espacial da simulação. Desta forma, as expressões obtidas na seção 4.6.3 são, de fato, adequadas para descrever efeitos não lineares em nanocascas.

## 4.7 Resultados para alguns compósitos

Das expressões derivadas acima para a susceptibilidade efetiva de nanocompósitos com inclusões elipsoidais, pode-se ver que é possível expressar de forma geral  $\chi_{eff}^{(3)}$  e  $\chi_{eff}^{(5)}$  em termos das susceptibilidades não lineares do metal como

$$\chi_{eff}^{(3)} = fR^{(3)}\chi^{(3)}, \quad (4.103)$$

$$\chi_{eff}^{(5)} = f \left\{ R^{(5)}\chi^{(5)} + R_{casc}^{(5)} \left( \chi^{(3)} \right)^2 + \dots \right\}. \quad (4.104)$$

Os fatores  $R$  são os termos que multiplicam as susceptibilidades não lineares do metal, e é interessante analisar seu comportamento pois eles dependem apenas das susceptibilidades lineares e da geometria das inclusões. A obtenção de  $\chi_{eff}^{(3)}$  e  $\chi_{eff}^{(5)}$  explicitamente exige conhecer os valores experimentais para as susceptibilidades não lineares do metal. Desta forma, nesta seção serão representados graficamente os fatores  $R$  que quantificam o crescimento da não linearidade em alguns casos.

Iniciando pelo elipsoide sem casca, foram mostrados nas figuras 4.5 o fator de engrandecimento efetivo do campo  $\frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 |\beta_j|^2$  e  $R^{(3)}$  para um elipsoide de prata cujos semieixos são 10 nm, 15 nm e 20 nm imerso em água. A figura (a) exhibe o espectro do engrandecimento do campo dentro do elipsoide. Cada um dos picos está relacionado ao modo característico de oscilação das cargas ao longo de cada semieixo do elipsoide. As figuras (b), (c) e (d) exibem, respectivamente o módulo, a parte real, e a parte imaginária de  $R^{(3)}$ . O crescimento da não linearidade na ressonância é da ordem de  $10^5$ , e devido à proporcionalidade com  $\beta^2$  vemos que  $R^{(3)}$  é um real puro e negativo. É fácil compreender este fato ao recordar que na ressonância de plásmo a parte real do denominador em  $\beta$  é nula. Desta forma, como o numerador é positivo  $\beta^2 \propto \frac{1}{\epsilon^2} = -1$ , e  $\beta^2$  é negativo.

Para as não linearidades efetivas de quinta ordem, os resultados estão nas figuras 4.6. Pode-se observar que  $R^{(5)}$  exhibe o mesmo comportamento qualitativo de  $R^{(3)}$ . Porém, o módulo de  $|R^{(5)}|$  é cerca de 3 ordens de grandeza superior ao da não linearidade de menor ordem. Outro aspecto bastante evidente é que o comportamento das partes real e imaginária de  $R_{casc}^{(5)}$  é trocado em relação a  $R^{(3)}$  e  $R^{(5)}$ . Isto ocorre devido ao fator extra de  $\frac{1}{\epsilon_h}$  que surge do termo  $\frac{\beta_j L_j}{\epsilon_h}$  que multiplica  $(\chi^{(3)})^2$ . Este mesmo termo incrementa o módulo de  $R_{casc}^{(5)}$  em cerca de uma ordem de grandeza quando comparado a  $R^{(5)}$ . Outro aspecto importante exibido nos gráficos é que não se observa nestas escalas qualquer comportamento associado a ressonância em 350 nm. Ocorre que devido à maior absorção neste comprimento de onda,  $\beta$  neste comprimento de onda é muito menor que em 800 nm. Desta forma,  $\beta^2 |\beta|^4$  é muito maior em 800 nm que em 350, e os efeitos de quinta ordem em 350 nm são menos pronunciados.

Outro metal de grande interesse em plasmônica é o ouro. Desta forma, apresento na figura 4.7 o crescimento efetivo da não linearidade de terceira ordem para um coloide formado por elipsoides de ouro cujos semieixos são 10 nm, 50 nm e 80 nm imersos em água. Foi utilizada uma razão de aspecto tão grande para separar espectralmente nos gráficos os modos ressonantes de plásmo associados a cada semieixo. A ressonância de plásmo na direção do semieixo de comprimento 10 nm não é observável pois ocorre dentro da região de transição interbanda do ouro. Vê-se que o comportamento característico de  $R^{(3)}$  é o mesmo que aquele observado na prata, porém a magnitude de  $R^{(3)}$  da não linearidade é menor (por um fator de  $10^3$ ). Isto se deve à maior dissipação térmica no ouro, ou seja, maior  $\frac{1}{\tau}$ . É importante ressaltar que este resultado não descarta o uso de compósitos contendo ouro, pois as susceptibilidades não lineares deste metal também possuem valores elevados.

Podemos prosseguir para o caso de elipsoides com casca. Consideraremos apenas o caso de um compósito formado por caroços elipsoidais de sílica recobertos por uma camada de 5 nm de prata imersos em água. As dimensões geométricas do caroço são  $a = 75$  nm,  $b = 45$  nm e  $c = 15$

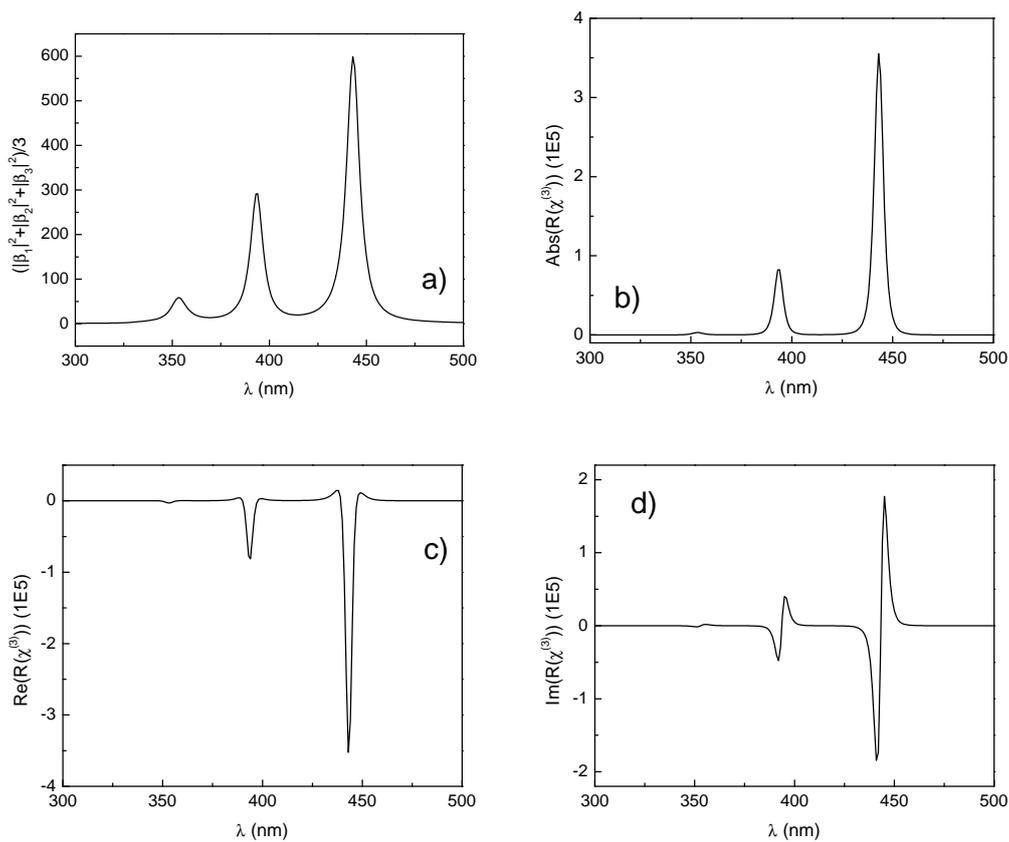


Figura 4.5: Engrandecimento efetivo do campo dentro do elipsoide e  $R^{(3)}$  em função do comprimento de onda para elipsoides de prata cujos semieixos são 10 nm, 15 nm e 20 nm imersos em água. Das figuras (a) e (b) pode-se verificar que a não linearidade do metal é magnificada na ressonância de plásmon, e das figuras (c) e (d) que exatamente na ressonância  $R$  é real puro e negativo.

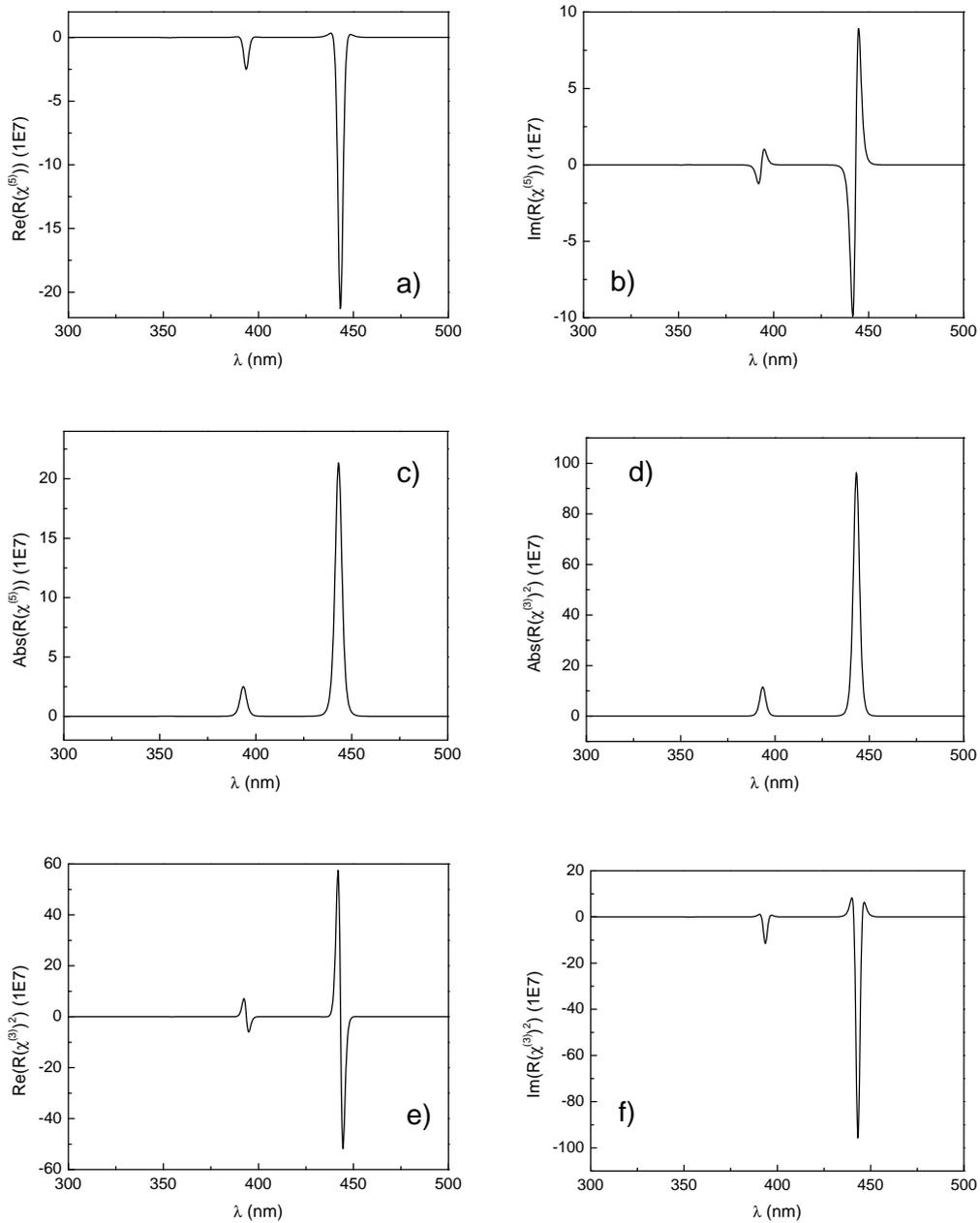


Figura 4.6: Fatores  $R$  de crescimento das não linearidades de  $5^{\text{a}}$  ordem para um composto formado por elipsoides de prata cujos semieixos são 10 nm, 15 nm e 20 nm imersos em água. Nas figuras (a), (b) e (c) são mostrados, respectivamente as partes real, imaginária e o módulo de  $R^{(5)}$ . O comportamento é similar ao exibido por  $R^{(3)}$ , contudo o crescimento é maior por cerca de 3 ordens de grandeza. Os gráficos (d), (e) e (f) exibem o módulo, e as partes real e imaginária de  $R_{\text{casc}}^{(5)}$ . Vale notar que para todos os gráficos acima os picos associados a ressonância em 350 nm não são visíveis devido a pequena magnitude de  $\beta$  neste comprimento de onda.

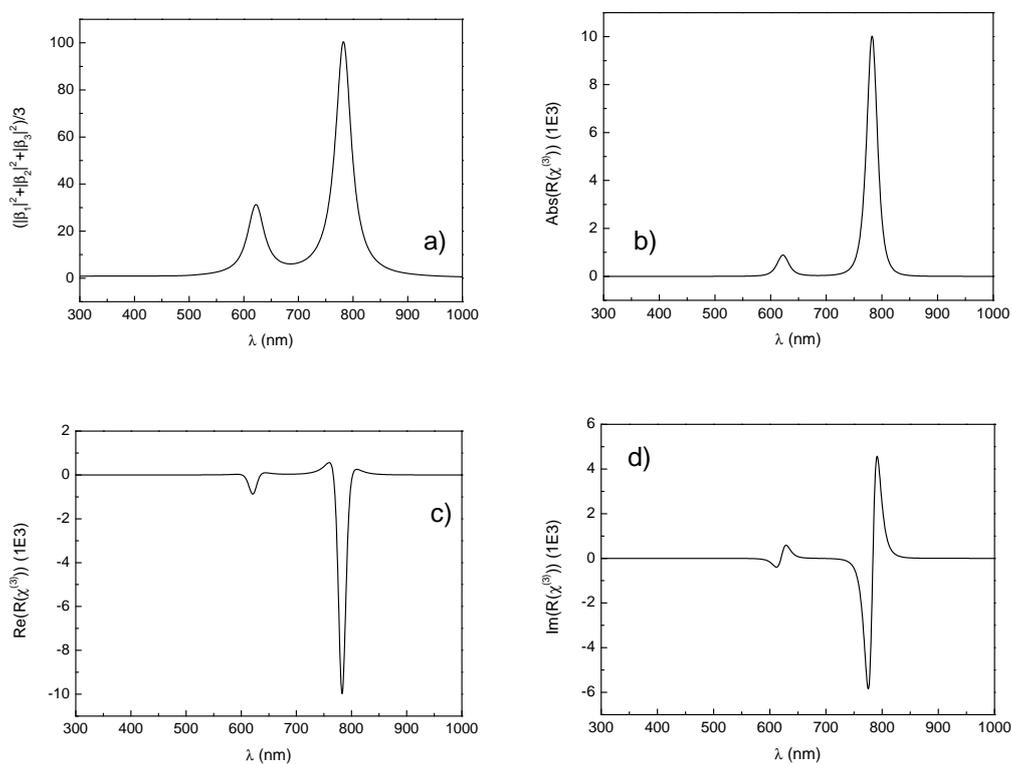


Figura 4.7: Engrandecimento efetivo do campo dentro do elipsoide e  $R^{(3)}$  em função do comprimento de onda para um composto formado por elipsoides de ouro cujos semieixos são 10 nm, 50 nm e 80 nm imersos em água.

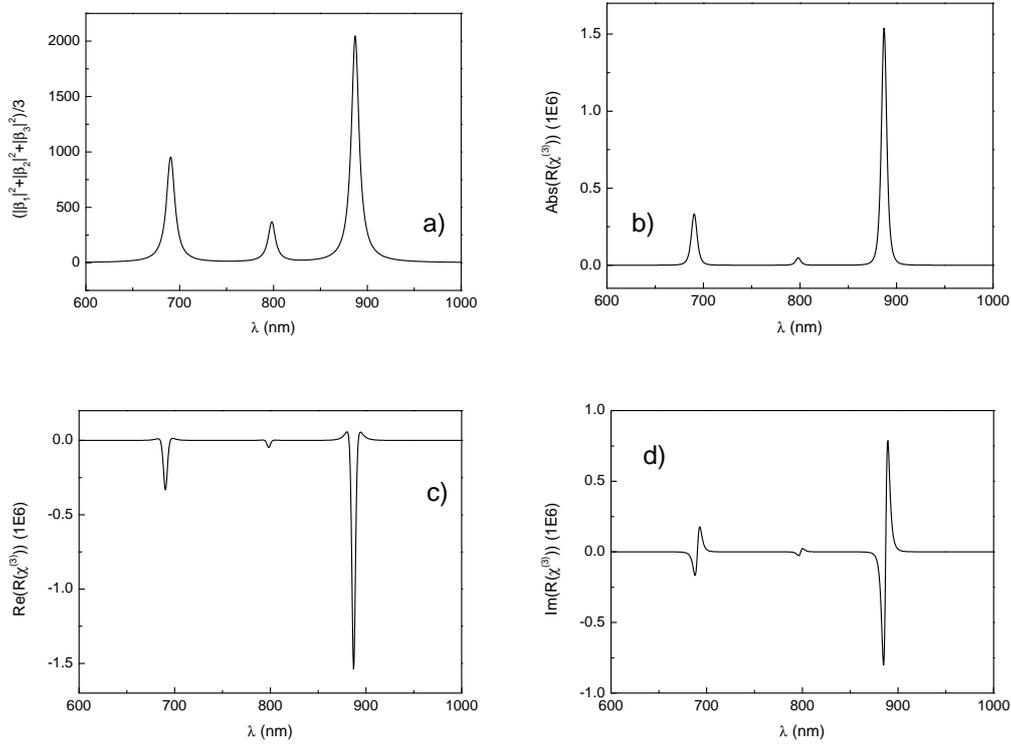


Figura 4.8: (a) Engrandecimento efetivo do campo na casca metálica de prata de nanocompósitos formados por elipsoides de sílica recobertos por uma camada de 5 nm de prata imersos em água.  $a = 75$  nm,  $b = 45$  nm e  $c = 15$  nm. (b), (c) e (d) são, respectivamente o módulo e as partes real e imaginária de  $R^{(3)}$ .

nm, enquanto  $a' = 80$  nm,  $b' = 50$  nm e  $c' = 20$  nm. Os resultados podem ser visualizados nas figuras 4.8. Um primeiro ponto a ressaltar é que o pico em 800 nm está associado ao plásmon na direção do eixo  $c$ . I.e., contrariamente ao elipsoide sem casca, o comprimento de onda das ressonâncias não é necessariamente monotônico no comprimento dos semieixos. Exceto por isto, o comportamento qualitativo das ressonâncias é equivalente ao caso anterior. O pico em 690 nm corresponde ao plásmon na direção do eixo  $b$ , enquanto em 890 nm está a ressonância de plásmon para oscilações ao longo do eixo  $a$ .

Outro ponto importante é que deve-se ter cautela ao comparar os crescimentos das não linearidades de nanocascas e elipsoides diretamente. O maior crescimento da resposta não linear neste caso em relação aos dados na figura 4.5 se deve principalmente à menor absorção por efeito Joule na prata. Todas as ressonâncias da nanocasca estão em comprimentos de onda maiores que os dos elipsoides maciços.

Similarmente ao realizado para elipsoides sem casca, foram plotados nas figuras 4.9 os fatores  $R$  associados à não linearidades de  $5^a$  ordem do caso com casca. Pode-se notar dos gráficos para  $R^{(5)}$  que de fato o crescimento de  $\chi_s^{(5)}$  é da ordem de  $\beta^6 \sim 10^9$ , e que o comportamento qualitativo dos fatores  $R$  é similar ao observado para elipsoides sem casca (fig. 4.6). A distin-

ção entre o caso atual e o anterior surge em  $R_{\text{casc}}^{(5)}$ . Pode-se observar que  $R_{\text{casc}}^{(5)}$  é menor que de  $R^{(5)}$ . Também pode-se observar do comportamento das partes real e imaginária que não há o fator extra de  $\beta$ . Desta forma, em nanocascas, a influência de  $(\chi^{(3)})^2$  em  $\chi_{\text{eff}}^{(5)}$  é reduzida em relação aos elipsoides sem casca.

## 4.8 Perspectivas e comentários gerais

As deduções acima são bastante úteis no projeto de dispositivos para aplicação em ótica não linear. Isto por que ao tomar vários limites para os fatores de despolarização  $L_j$  pode-se descrever diferentes geometrias. O livro de Bohren e Huffman [13] trata vários destes limites geométricos. Em termos de sintonizar a ressonância, o trabalho [78] mostra explicitamente e de forma bastante simplificada como escolher os semieixos do elipsoide para sintonizar a ressonância de plásmon em uma determinada faixa espectral para elipsoides de ouro e prata. De forma resumida, em relação ao comprimento de onda da ressonância de plásmon de uma esfera, o aumento da excentricidade em elipsoides prolatos<sup>10</sup> desloca a posição da ressonância para o vermelho, enquanto para elipsoides oblatos<sup>11</sup> a ressonância é deslocada para o azul.

A principal utilidade deste formalismo é realmente a determinação das susceptibilidades não lineares efetivas em termos das não linearidades do metal. Por meio destas relações pode-se utilizar as susceptibilidades mensuradas em experimentos (susceptibilidades efetivas) para obter a não linearidade do metal num dado comprimento de onda.

Outro aspecto relevante é que o tratamento da subseção 4.6.1 pode ser facilmente implementado numericamente. Desta forma, pode-se por meio de simulações obter as susceptibilidades não lineares do metal quando a geometria envolvida é ainda mais complexa.

Uma deficiência das deduções acima para as susceptibilidades efetivas é que todas as expressões são lineares na concentração de partículas, e desta forma são válidas apenas para materiais cuja diluição das inclusões é muito alta. Para concentrações maiores, as não linearidades efetivas em inclusões esféricas podem ser estudadas em [79], enquanto uma generalização para partículas de geometria elipsoidal não lineares pode ser vista em [10]. A abordagem utilizada aqui difere enormemente do procedimento adotado em [10], pois não requer um campo homogêneo e uniforme dentro da inclusão. Esta hipótese não é prática para nanocascas. Também, a forma de calcular o campo efetivo utilizada impossibilita em termos práticos obter a susceptibilidade não linear efetiva de 5ª ordem. Desta forma, a obtenção de melhores expressões para  $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$  e  $\chi_{\text{eff}}^{(5)}$  em termos da concentração de inclusões ainda fica em aberto.

<sup>10</sup>Elipsoides cujos semieixos  $a, b, c$  satisfazem  $a > b = c$  (formato de arroz).

<sup>11</sup>No caso de elipsoides oblatos,  $a = b > c$  (formato de bolacha).

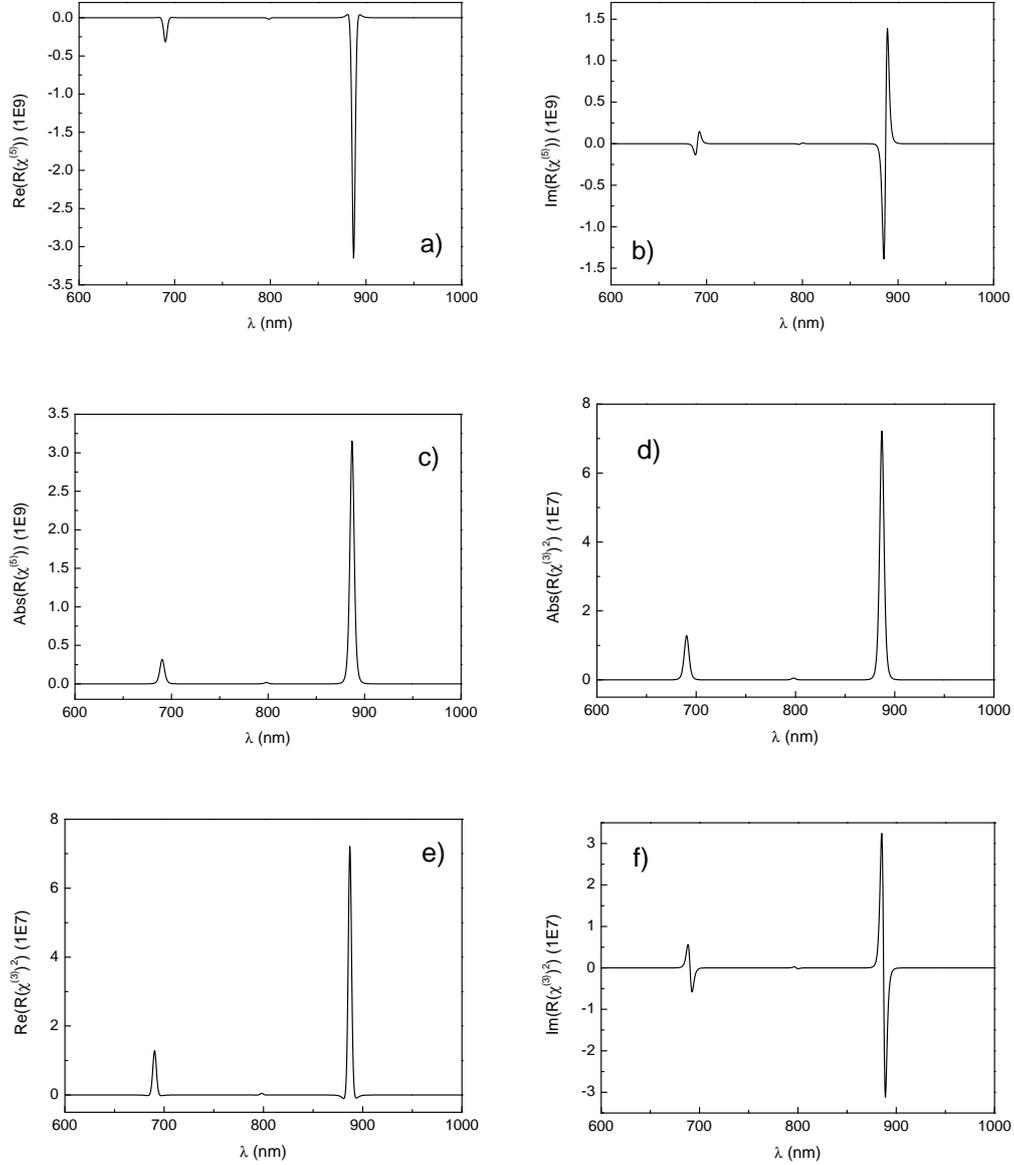


Figura 4.9: Fatores  $R$  de crescimento das não linearidades de  $5^a$  ordem para um compósito formado por elipsoides de sílica recobertos por uma camada de 5 nm de prata imersos em água. O comportamento para  $R^{(5)}$  exibido nas figuras (a), (b) e (c) é equivalente ao do elipsoide sem casca. Já em (d), (e) e (f) pode-se observar de  $R_{\text{casca}}^{(5)}$  que o termo em  $(\chi^{(3)})^2$  não influencia significativamente  $\chi_{\text{eff}}^{(5)}$ .



# Estabilidade espectral em dímeros plasmônicos híbridos

## 5.1 Introdução

O cálculo da interação entre a radiação e objetos de geometria complexa exige uma abordagem numérica. Este capítulo resulta do primeiro conjunto de simulações numéricas realizadas da interação entre a luz e nanoestruturas metálicas, funcionando como preparação para aplicações de real interesse.

Uma das principais propriedades de estruturas plasmônicas é que a ressonância de plásmon é sintonizável a partir dos parâmetros geométricos da estrutura. Contudo, um problema que pode ocorrer em certas aplicações, como medir o índice de refração do meio subjacente [80], é o alargamento inomogêneo da ressonância de plásmon. As dimensões geométricas de cada estrutura fabricada variam, e conseqüentemente o comprimento de onda da ressonância. Isto ocorre devido às imperfeições inerentes ao processo de fabricação. Um menor alargamento inomogêneo pode favorecer medições mais precisas do índice de refração, e garantir um maior número de estruturas ressonantes em aplicações que utilizam o engrandecimento do campo elétrico local.

Em termos das geometrias produzidas por métodos litográficos, destacam-se na literatura os dímeros de dipolos retangulares e as estruturas tipo gravata borboleta. A primeira apresenta uma sintonização do comprimento de onda da ressonância de plásmon mais fácil, e fatores de qualidade da ressonância maiores, enquanto a segunda exhibe grandes aumentos no campo elétrico na região de separação entre as pontas dos triângulos. Recentemente, foi apresentada na literatura por [14] uma geometria híbrida entre estas duas citadas (ver figura 5.1), onde há um ganho no aumento do campo elétrico em comparação ao dipolo retangular simples, enquanto que o fator de qualidade e facilidade de sintonia são melhores que aqueles das gravatas borboleta. Pretende-se demonstrar a seguir que, além destas vantagens, a geometria híbrida pode, em princípio, ser utilizada também para se reduzir o alargamento inomogêneo de um *ensemble* de dímeros.

Inicialmente, este capítulo citará brevemente noções gerais sobre o método de elementos finitos no domínio da frequência. Posteriormente são mostrados os resultados das simulações realizadas para dímeros híbridos, e para finalizar são apresentadas as conclusões.

## 5.2 Método de elementos finitos

Todas as simulações numéricas utilizadas nesta Dissertação baseiam-se no método de elementos finitos (*Finite Element Method* - FEM), e nesta subseção serão apresentados alguns conceitos gerais sobre esta técnica aplicada a problemas eletromagnéticos.

O conceito de funções ortogonais é fundamental para se compreender os fundamentos de FEM. Suponha que se define  $N$  funções  $\phi_k(\mathbf{r})$  sobre uma região  $A$  arbitrária em  $p$  dimensões tais que

$$\int_A \phi_k(\mathbf{r}) \phi_l(\mathbf{r}) d^p r = \alpha_k \delta_{k,l}, \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (5.1)$$

No limite  $N \rightarrow \infty$ , quase qualquer função  $F(\mathbf{r})$  pode ser escrita como<sup>1</sup>

$$F(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N a_k \phi_k(\mathbf{r}), \quad (5.2)$$

e diz-se que as funções  $\phi_k(\mathbf{r})$  formam uma base completa para a região  $A$ . Esta expansão pode ser realizada para cada componente dos campos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{H}$ . Substituindo tais expansões nas equações de Maxwell e utilizando a relação de ortogonalidade (5.1) obtém-se um problema matricial nos  $a_k$ 's, cuja solução fornece a resposta ao problema eletromagnético de interesse.

Os recursos computacionais são evidentemente finitos, e portanto não é possível obter o limite  $N \rightarrow \infty$  numericamente. Contudo, pode-se construir uma base incompleta  $\phi_k(\mathbf{r})$  tal que ao tomar um valor de  $N$  suficientemente grande, o erro cometido ao truncar a série torna-se bastante pequeno. Por exemplo, nas simulações desta Dissertação,  $2 \cdot 10^4 \lesssim N \lesssim 3 \cdot 10^5$ .

O método de elementos finitos baseia-se em considerar as funções  $\phi_k$  como polinômios  $f(\mathbf{r})$  definidos sobre  $N$  elementos geométricos localizados preenchendo a região  $A$

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \begin{cases} f_k(\mathbf{r}) & , \text{ se } \mathbf{r} \text{ está no } k\text{-ésimo elemento} \\ 0 & , \text{ caso contrário} \end{cases}$$

Por exemplo, em uma dimensão pode-se preencher  $A$  por segmentos de reta, enquanto em duas ou três dimensões isto pode ser realizado por, respectivamente, triângulos e tetraedros.

A discussão acima contém apenas uma visão geral dos conceitos que levam ao método de elementos finitos, porém vários aspectos relevantes para sua implementação não serão citados por não serem o foco deste trabalho. Para uma introdução geral do método aplicado ao eletromagnetismo, recomenda-se a leitura de [81].

Na solução numérica de problemas eletromagnéticos complexos existem dois métodos gerais bastante utilizados: Diferenças finitas e FEM. Há duas grandes vantagens em se utilizar FEM na solução de problemas complexos. Um deles é que as dimensões de cada elemento podem ser modificadas conforme a necessidade. Por exemplo, em regiões onde os campos eletromagnéticos variam rapidamente pode-se adicionar elementos menores que nas regiões onde a variação é lenta. Isto garante simultaneamente uma economia de recursos computacionais e

<sup>1</sup>Isto é,  $F(\mathbf{r})$  deve ser uma função “bem comportada”. Esta condição deve ser satisfeita para todas as grandezas físicas do problema.

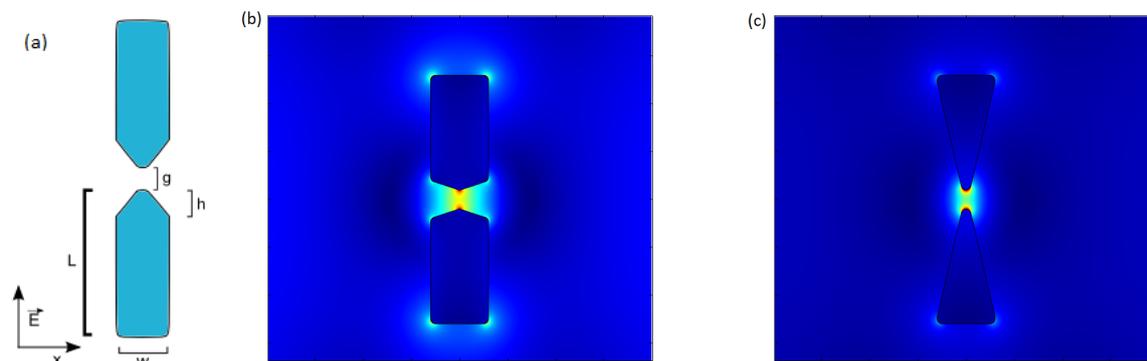


Figura 5.1: (a) Parâmetros geométricos das estruturas simuladas.  $L$  é o comprimento de cada monômero,  $0 < h < L$  é a profundidade do corte lateral, e  $g$  é o *gap* de separação entre as estruturas. O campo elétrico foi mantido polarizado na direção vertical da figura, enquanto a luz propagava na direção  $x$ . Exemplos do perfil espacial do campo elétrico local nas geometrias híbrida (b) e gravata borboleta (c). As regiões em vermelho possuem campos mais elevados que nas regiões em azul.

uma maior precisão dos resultados. A outra vantagem importante surge da flexibilidade na disposição geométrica dos elementos, o que também garante uma maior precisão dos resultados para geometrias complexas quando comparado à métodos de diferenças finitas. As grandes desvantagens de se usar FEM em comparação à diferenças finitas surgem das maiores demandas ao sistema de processamento e memória.

Todas as simulações realizadas no capítulo 6 e neste utilizam o método de elementos finitos no domínio da frequência (*Frequency Domain FEM*), como implementado no COMSOL MULTIPHYSICS 4.0. Essencialmente supõe-se que todos os campos eletromagnéticos oscilam com a mesma frequência, de onde substitui-se nas equações de Maxwell  $\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow -i\omega$ . As equações diferenciais resultantes possuem apenas dependência espacial, e nelas se aplica o FEM.

### 5.3 Simulações computacionais

As simulações aqui realizadas consistem numa análise detalhada das propriedades da ressonância de plásmon em dímeros de nanofios híbridos entre dipolos retangulares e gravatas borboleta. Na notação da figura 5.1, os dipolos retangulares seriam obtidos para  $h = 0$ , enquanto a gravata borboleta seria obtida no limite  $h = L$ . A introdução do parâmetro  $h$  estende os resultados analisados em [14], onde foram estudados os limites  $h = 0, L$  e  $h$  tal que a ponta é um triângulo equilátero. As simulações dos nanofios foram realizadas num quadrado de lado 500 nm, com camadas perfeitamente casadas (*Perfectly Matched Layers* - PML) no contorno da região de interesse. As PML's simulam que fora da região de simulação há apenas o espaço livre.

Como primeiro grupo de simulações, analisou-se a resposta do sistema para diversos comprimentos de onda da radiação luminosa incidente e diferentes alturas de corte em estruturas onde  $w = 40\text{nm}$  e  $L = 115\text{nm}$ . Estes parâmetros são os mesmos que os utilizados por [14], e os resultados são exibidos nas figuras 5.2. Todas as medições de campo elétrico foram tomadas a

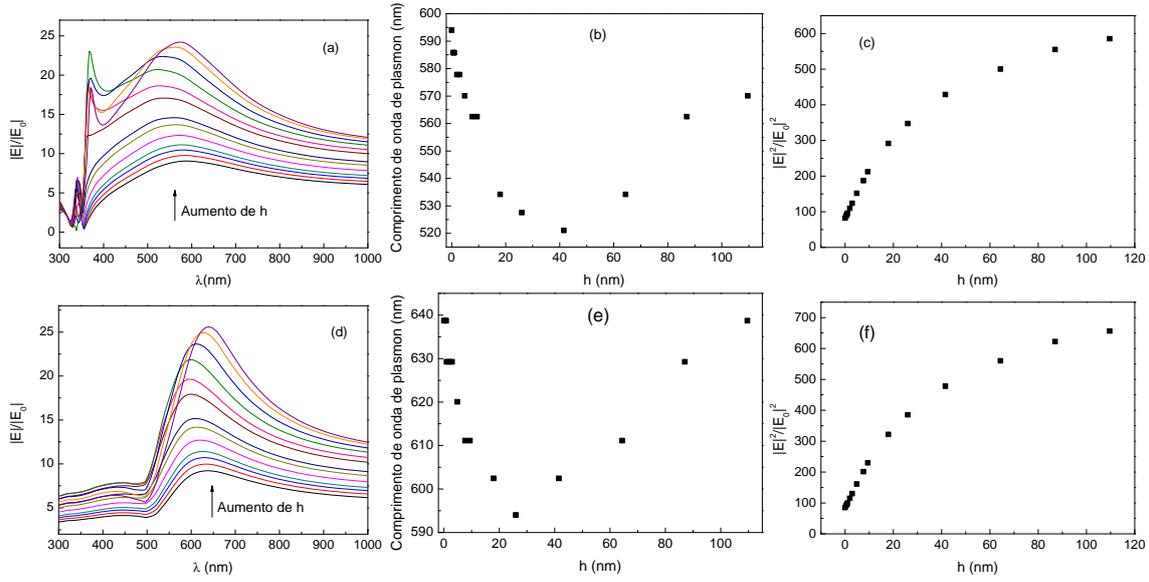


Figura 5.2: Dímeros híbridos de prata (a,b,c) e ouro (d,e,f). Todas as propriedades apresentadas foram extraídas de um ponto a 1 nm de separação da ponta na *gap*. (a,d) Magnitude do campo elétrico como função do comprimento de onda. (b,e) Note que para ambos os materiais há um valor mínimo para o comprimento de onda de plásmon da estrutura. (c,f) O campo elétrico aumenta monotonicamente com a profundidade de corte, como esperado devido ao aumento da agudeza da ponta.

uma distância de 1 nm de uma das pontas. Como o esperado, pode-se ver que o campo elétrico aumenta monotonicamente com o aumento na profundidade de corte<sup>2</sup>. Isto sugere, conforme já mencionado em outros trabalhos [71, 51, 50], que devido ao efeito de pontas, as gravatas borboleta ( $h = L$ ) são mais indicadas para aplicações onde campos elétricos muito intensos são desejados.

O comprimento de onda de plásmon nos dímeros de ambos os materiais apresentam um comportamento similar em função de  $h$ . Inicialmente se deslocam em direção a energias maiores, e posteriormente em direção a energias menores, conforme a profundidade do corte aumenta. Desta forma, existe para alguma profundidade de corte um mínimo no comprimento de onda de plásmon (i.e. uma região em que a LSPR depende pouco de  $h$ ). Para aplicações em dispositivos muito sensíveis a frequência de plásmon, ou onde o alargamento inhomogêneo devido às imperfeições do processo de fabricação sejam fatores que limitem a aplicabilidade das medidas, sintonizar a LSPR nesta região de estabilidade seria muito interessante. Nas figuras 5.3 é mostrado com maior detalhe a dependência de  $\lambda_{SPR}$  com  $h$  para um dímero de ouro, e pode-se verificar que existe uma região de  $h$  onde  $\lambda_{SPR}$  varia menos de 1 nm.

Considerando que o mesmo comportamento geral foi observado para o ouro e a prata, estudaremos a seguir apenas o caso de estruturas de ouro, variando a razão de aspecto,  $w/L$ , dos nanofios. Nas figuras 5.4, pode-se observar a dependência da ressonância de plásmon com  $L$

<sup>2</sup>Esta dependência pode ser ajustada em primeira aproximação pela fórmula  $|E| = A\rho^{\frac{2\pi}{\theta}} + B$ , para o campo próximo a uma quina, conforme a referência [49].

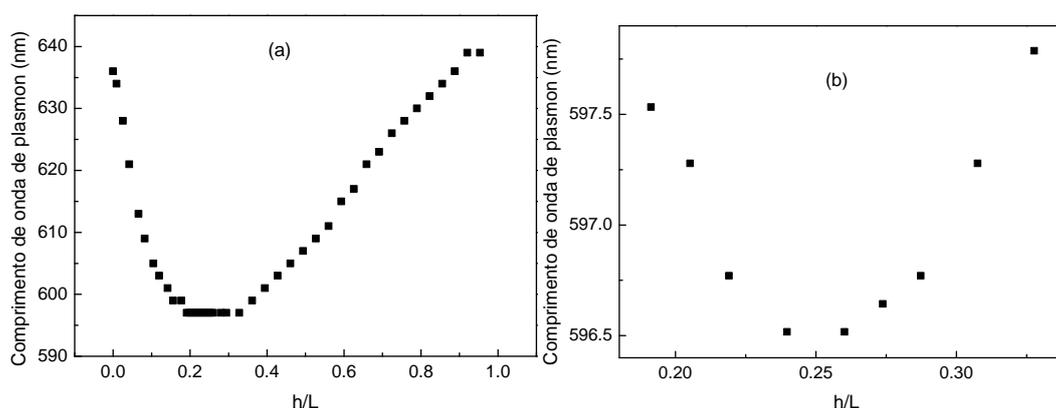


Figura 5.3: (a) Dímero de ouro com  $L = 115$  nm e  $w = 40$  nm. Dependência de  $\lambda_{SPR}$  com o corte lateral normalizado, em resolução maior. (b) Região de estabilidade numa visão magnificada. O mesmo comportamento geral ocorre até um  $h/L \approx 0,25$  crítico, e note que nesta região onde  $0,2 < h/L < 0,3$ ,  $596,5\text{nm} < \lambda_{SPR} < 597,5\text{nm}$ .

e  $w$ . Como esperado, o aumento de  $L$  desloca para o vermelho a ressonância de plásmem. Em termos do corte lateral, os dados evidenciam que amostras com comprimentos maiores possuem variações mais sensíveis de  $\lambda_{SPR}$  com um aumento de  $h/L$  para pequenos valores desta razão. Desta forma, pequenas imprecisões nas pontas podem gerar uma grande variação em  $\lambda_{SPR}$ , indicando que dipolos retangulares tendem intrinsecamente a apresentar um alargamento inhomogêneo grande.

Há notadamente nas figuras 5.4 três regimes de variação do comprimento de onda de plásmem: Para  $h/L$  pequeno ( $\lesssim 0,2$ )  $\lambda_{SPR}$  varia inversamente com esta razão, e a variação em função do corte lateral é bastante rápida. Existe também uma região onde  $\lambda_{SPR}$  se mantém praticamente estável para variações de  $h/L$ . Na última região  $\lambda_{SPR}$  aumenta monotonicamente até se atingir o caso de gravatas borboleta ( $h/L = 1$ ). Outro comportamento observado é que as inclinações no primeiro e no terceiro regimes acentuam-se com o aumento de  $L$ , indicando que estruturas mais longas tendem a possuir um alargamento inhomogêneo maior. Contudo, essas inclinações variam pouco quando se modifica a largura.

Outro efeito observável nas figuras 5.4 é que a região de estabilidade diminui com o aumento da largura lateral e a energia do plásmem aumenta quando se aumenta  $w$ . Um aspecto evidenciado nas figuras é que esta região de estabilidade se inicia, nas geometrias analisadas, em  $h/L \gtrsim 0,2$ , de tal forma que é possível que este comportamento possui uma certa generalidade.

Analisou-se também tanto a variação máxima do comprimento de onda de plásmem no processo de corte, quanto a largura da região de estabilidade. A largura foi definida como a região em que  $\lambda_{SPR}$  varia menos de 1 nm do valor médio. Como razão de aspecto utiliza-se  $w/L$  para plotar os gráficos das figuras 5.5. Pode-se observar claramente para maiores valores de  $L$ , maior é a variação em  $\lambda_{SPR}$ , enquanto que um aumento de  $w$  acima de  $w = 90$  nm resultou numa diminuição desta variação total. Simultaneamente, vemos que para a razão de aspecto  $\sim 0,5$ , podemos ter dois comportamentos bastante distintos: Uma estrutura é bem mais estável ( $\Delta_{cut} = 21$  nm, para  $w = 60$  nm e  $L = 115$  nm), enquanto a outra apresenta uma região de

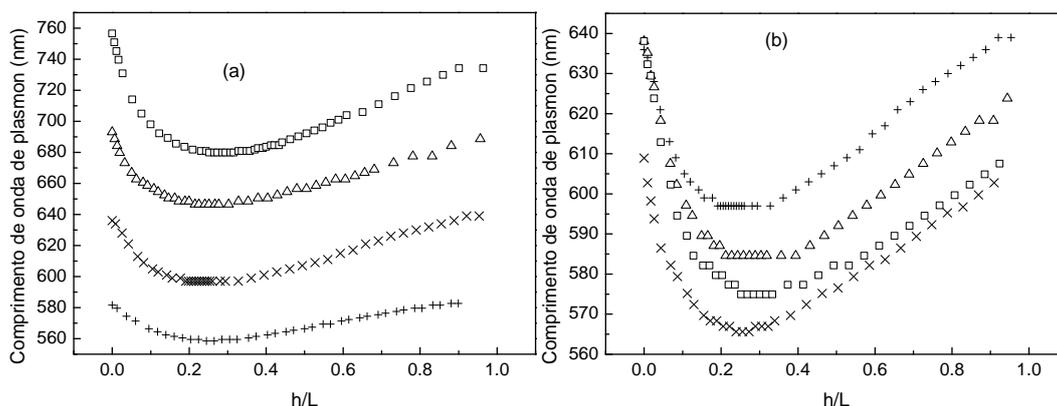


Figura 5.4: (a) Dependência de  $\lambda_{SPR}$  em dímeros de nanofios de ouro com  $w = 40$  nm em função de  $L$  e do corte lateral normalizado. +,  $\Delta$ ,  $\square$  e x representam, respectivamente,  $L = 80, 115, 150, 180$  nm. (b) Mantendo-se  $L = 115$  nm e variando-se a largura  $w$ . Nesta figura, +,  $\Delta$ ,  $\square$  e x representam, respectivamente,  $w = 40, 60, 90, 120$  nm.

estabilidade menor ( $\Delta_{cut} = 11$  nm, para  $w = 40$  nm e  $L = 80$  nm). Isto indica que mesmo estas duas geometrias tendo ressonâncias de plásmom em comprimentos de onda próximos, as dimensões gerais  $w$  e  $L$  também são relevantes no problema.

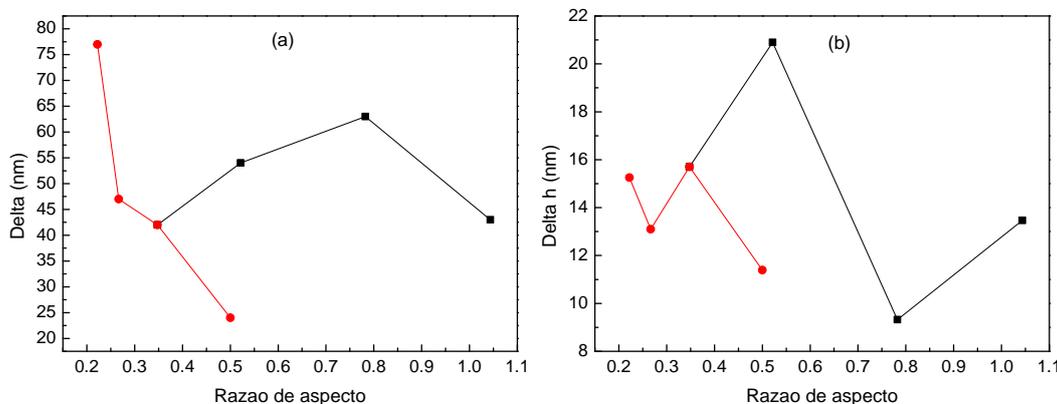


Figura 5.5: (a) Variação máxima de  $\lambda_{SPR}$  durante o processo de corte e (b) tamanho da variação na profundidade de corte máxima que resulta numa variação em  $\lambda_{SPR}$  menor que 1 nm. Estruturas com  $w = 40$  nm e altura variável são representadas por bolas vermelhas enquanto para  $L = 115$  nm e variação na largura são quadrados pretos.

Para finalizar, é interessante identificar as dependências do comprimento de onda de plásmom (figura 5.6) e do engrandecimento do campo elétrico local (figura 5.7) com  $w$  e  $L$ . Das figuras 5.6, comprova-se a afirmação anterior que dipolos retangulares são facilmente sintonizáveis. A sua ressonância de plásmom depende essencialmente de  $L$ . A dependência em  $w$  surge apenas para grandes larguras ( $w = 120$  nm), possivelmente devido ao desacoplamento dos plásmoms nas superfícies opostas ao longo do eixo do dímero. Para as geometrias híbrida e gravata borboleta, as dependências da ressonância de plásmom com variações em  $L$  e  $w$  são

similares. A principal diferença é que o comprimento de onda da geometria híbrida é menor. O engrandecimento do campo elétrico local é exibido nas figuras 5.7, e confirma que o ECL-E para a geometria híbrida está entre aqueles das geometrias limite (dipolos retangulares e gravata borboleta). Isto era esperado, uma vez que o elevado valor de ECL-E nas nanoantenas gravata borboleta deve-se principalmente ao efeito de pontas. Contudo, na comparação com dipolos retangulares, vê-se que a geometria híbrida exibe um considerável aumento no campo elétrico local.

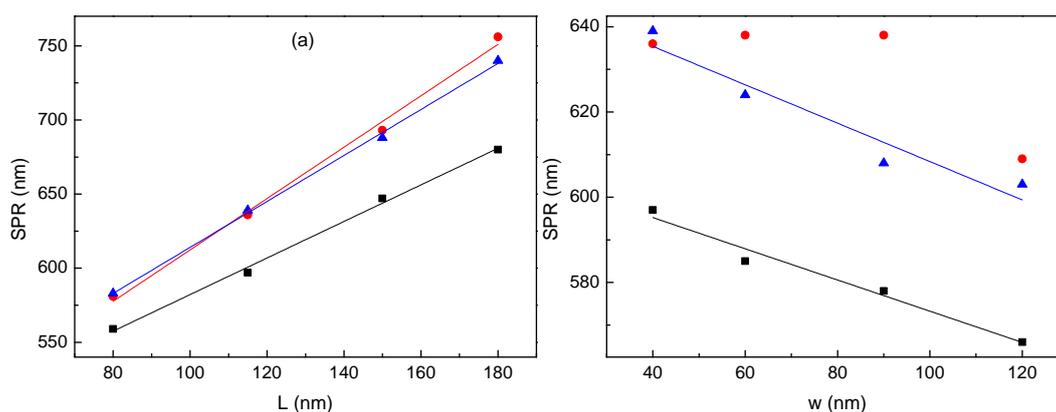


Figura 5.6: Sintonia da ressonância de plásmon para variações em  $L$  (a, onde  $w = 40$  nm) e  $w$  (b, onde  $L = 115$  nm) para gravatas borboleta ( $\blacktriangle$ ), e os dímeros híbrido ( $\blacksquare$ ) e de dipolos retangulares ( $\bullet$ ). A inclinação  $m$  das curvas em (a) é dada por  $m(\blacksquare) = 1,2$ ,  $m(\bullet) = 1,7$  e  $m(\blacktriangle) = 1,5$ , enquanto em (b) obtém-se  $m(\blacksquare) = -0,5$ ,  $m(\blacktriangle) = -0,4$ .

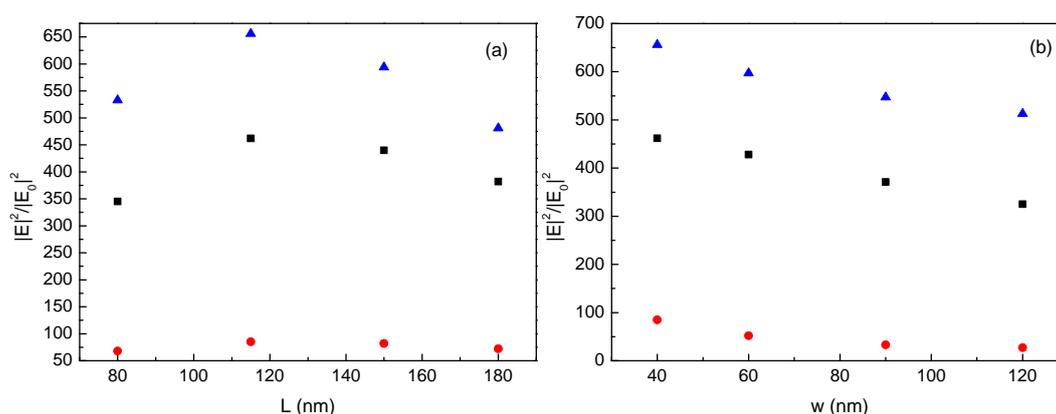


Figura 5.7: ECL-E para variações com  $L$  (a) e  $w$  (b) para gravatas borboleta ( $\blacktriangle$ ), e os dímeros híbrido ( $\blacksquare$ ) e de dipolos retangulares ( $\bullet$ ).

## 5.4 Conclusão

Verificou-se por meio de simulações que através de dímeros híbridos pode-se reduzir o alargamento inhomogêneo sofrido por *ensembles* de estruturas ao se desenhar uma geometria híbrida espectralmente “robusta”. Foi determinado dentre o grupo de simulações realizados que nanofios de largura  $w = 60$  nm e  $L = 115$  nm apresentam uma maior região de estabilidade, definida como a região onde  $\lambda_{SPR}$  varia menos de 1nm, e desta forma a escolha destes deve ser favorecida em aplicações onde o possível alargamento inhomogêneo pode ser crítico ou indesejado. O mecanismo que gera a estabilidade não foi determinado, mas é possível que o mesmo comportamento possa ocorrer para outras geometrias híbridas.

## Nanofios tipo *U Split-Ring Resonator*

### 6.1 Introdução

Nos capítulos anteriores foi mostrado que as aplicações em ótica não linear exigem campos elétricos muito intensos, e uma das maneiras de se engrandecer o campo elétrico localmente (ECL-E) é explorando a existência das ressonâncias plasmônicas. Na ressonância o campo elétrico é magnificado próximo à superfície da estrutura metálica. Existe também um interesse em engrandecer o campo magnético (ECL-H) em frequências óticas para, por exemplo, aumentar a amplitude das transições de dipolo magnético. Esta tarefa, contudo, provou-se muito mais difícil que para o campo elétrico. Basta recordar da subseção 3.2.3 que transições de dipolo magnéticas são em geral menos prováveis que transições de dipolo elétrico quando as frequências envolvidas estão no visível.

No intuito de engrandecer o campo magnético nas frequências óticas, várias diferentes geometrias obtiveram sucesso até o infravermelho próximo. As estruturas propostas para o espectro visível são de difícil implementação tanto pelas técnicas de nanofabricação *top-down* quanto *bottom-up*. Por exemplo, dentre as geometrias propostas encontram-se um circuito plasmônico contendo um meio Kerr [82], e arranjos circulares de nanoesferas [83] e de dímeros de esferas [84]. Estes resultados contrastam com os simples e bem sucedidos dispositivos existentes na faixa de THz [16] e infravermelho próximo [85, 86, 19]. Neste capítulo da Dissertação será mostrada uma maneira de se amplificar campos magnéticos em frequências no espectro visível. Para tal serão apresentados alguns aspectos gerais essenciais no projeto da nanoestrutura plasmônica proposta, e posteriormente apresentam-se os resultados obtidos. A estrutura proposta foi simulada numericamente por meio do método de elementos finitos no ambiente COMSOL 4.0, de forma similar ao descrito no capítulo anterior.

### 6.2 Nanoantena tipo diabolô

Em termos de reduzir o comprimento de onda da ressonância de estruturas produzidas por técnicas litográficas, surgiu recentemente na literatura uma geometria bastante promissora para aplicações no infravermelho, a nanoantena tipo diabolô (*diabolo*, em inglês) [19]. Esta estrutura é baseada na nanoantena tipo gravata borboleta, e ambas estão representadas nas partes (a) e (b) da figura 6.1. Como afirmado anteriormente no capítulo 2, a nanoantena tipo gravata borboleta exibe um elevado engrandecimento do campo elétrico no *gap* devido ao grande acúmulo de cargas nas pontas do triângulo. O princípio da estrutura tipo diabolô é unir as duas pontas onde haveria acúmulo de cargas por um nanofio (*gap* metálico). Desta forma, transforma-se o

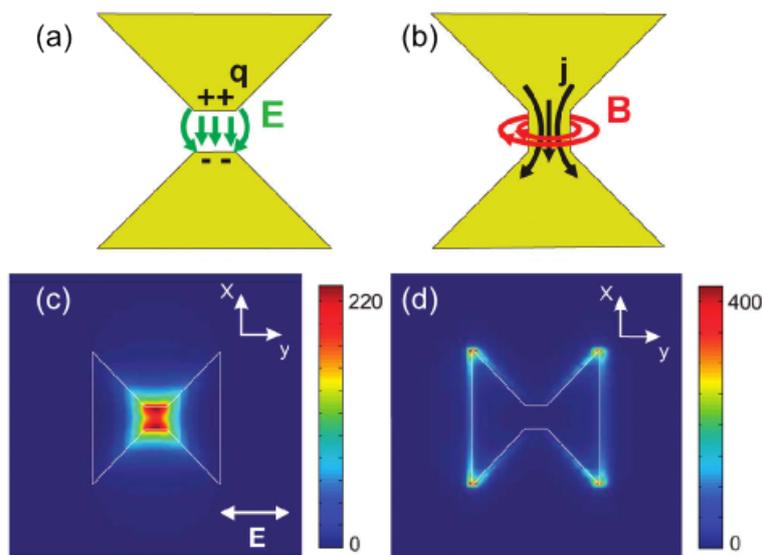


Figura 6.1: Ao adicionar um nanofio a uma nanoantena tipo gravata borboleta (a) obtém-se a nanoantena tipo diabolô (b). Em (c) pode-se ver o ECL-H na ressonância de plásmon para uma antena de comprimento 310 nm, e *gap* 20 nm. O engrandecimento é significativo nas proximidades do nanofio. A figura (d) exhibe o perfil espacial de ECL-E. O acúmulo de cargas nas pontas externas indica que a ressonância é dipolar. Vale notar que as figuras (c) e (d) estão giradas em relação a (a) e (b). Figuras extraídas de [19].

acúmulo de cargas em uma grande densidade de corrente localizada.

Da parte (c) da figura 6.1 vê-se um engrandecimento considerável do campo magnético incidente nas proximidades do nanofio. Isto ocorre pois o campo elétrico da luz incidente induz uma grande densidade de corrente ao longo do nanofio. Outra característica desta estrutura é que há acúmulo de cargas apenas nas pontas externas (ver figura 6.1, d). Desta forma, por conservação da carga, as cargas acumuladas nas pontas à direita e à esquerda possuem sinais opostos, e a ressonância é dipolar. Este aspecto é importante pois garante um acoplamento significativo entre o campo incidente e o plásmon.

Um aspecto negativo desta geometria é o comprimento de onda da ressonância de plásmon dipolar. Considerando que as ressonâncias de plásmon são sintonizáveis a partir da geometria de uma dada estrutura metálica, seria possível em princípio sintonizar o modo dipolar desta nanoantena no visível ao se reduzir suas dimensões. Contudo, as dimensões exigidas para sintonizar no visível a ressonância do diabolô diminuindo-o suficientemente são impraticáveis com os atuais processos de nanofabricação. Por exemplo, para sintonizar a ressonância dipolar do diabolô em 580 nm deve-se ter triângulos cuja altura é de 20 nm. Considerando a atual resolução máxima de 20 nm em nanolitografia, vê-se que esta proposição não é apropriada para as técnicas atuais. Apenas o modo quadrupolar da estrutura é fácil de sintonizar no visível, e o ECL-H obtido é suficientemente reduzido para inviabilizar qualquer aplicação prática deste modo ressonante. Ou seja, esta estrutura exhibe potencial apenas para aplicações no infravermelho.

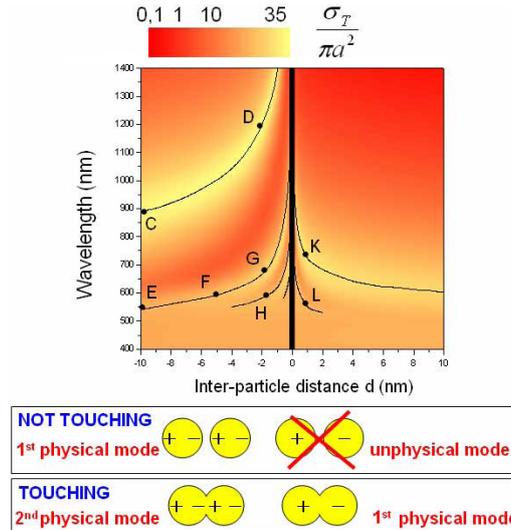


Figura 6.2: Comprimento de onda da ressonância de plásmon para um dímero de esferas em função da separação  $d$  entre as esferas. Quando  $d \rightarrow 0$ , o comprimento de onda é fortemente deslocado para o vermelho devido ao surgimento de um modo de menor energia [87].

### 6.2.1 Deslocamento para o vermelho

O comprimento de onda da ressonância do diabolô é bastante deslocado para o vermelho quando comparamos com aquele da gravata borboleta. Este é um fenômeno conhecido na literatura, onde ao adicionar um nanofio conectando elementos de um dímero, a frequência de ressonância da estrutura sofre um forte deslocamento para o vermelho [86, 87].

Para compreender este fato é particularmente esclarecedor o trabalho [87], onde considera-se o comprimento de onda da ressonância do plásmon paralelo ao eixo formado pelas partículas no caso de um dímero de esferas muito próximas. O resultado essencial para esta Dissertação pode ser visualizado na figura 6.2. Quando  $d > 0$ , as esferas não se tocam, e o modo de mais baixa energia permitido ao dímero (dipolar) ocorre quando as duas esferas possuem momentos de dipolo alinhados. A ressonância passa pela linha que contém o ponto K. Para  $d \lesssim 0$ , o modo dipolar passa a ser aquele onde as cargas de sinais opostos estão mais afastadas no dímero, e não em cada esfera (curva passando por C e D). Desta forma, o modo correspondente a dois dipolos alinhados é um modo quadrupolar quando  $d \lesssim 0$  (curva passando por E, F e G).

O mesmo tipo de argumento pode ser utilizado para a nanoantena tipo diabolô, e estruturas geradas pela união de nanoestruturas por nanofios. Se um dímero separado possui comprimento de onda de plásmon da ressonância dipolar no visível, ao adicionar um nanofio o modo dipolar sofre um deslocamento para comprimentos de onda muito maiores. Este deslocamento para o vermelho é similar ao que ocorre no dímero de esferas, onde após se conectar um nanofio surge um modo dipolar de menor energia. O acúmulo de cargas na região de separação entre os monômeros está associado a um modo quadrupolar da estrutura. Por exemplo, a adição de um nanofio no caso de um dímero de retângulos desloca o modo dipolar por mais de 900 nm [86]. Desta forma, não é possível engrandecer o campo magnético em frequências no espectro visível por meio da indução de correntes adicionando ingenuamente um condutor.

### 6.3 *U Split-Ring Resonator*

De uma forma geral, nas estruturas tipo dímeros com *gaps* metálicos propostas na literatura, o fio é disposto simetricamente em relação à estrutura (i.e., no caso de um diabolô, o nanofio conecta os triângulos exatamente no meio da estrutura). Uma consequência desta simetria de espelho é o deslocamento da ressonância de plásmon para comprimentos de onda maiores quando comparamos com o mesmo dímero sem a conexão. Isto porque a distância disponível para as cargas percorrerem é necessariamente maior para todas elas após a adição do nanofio.

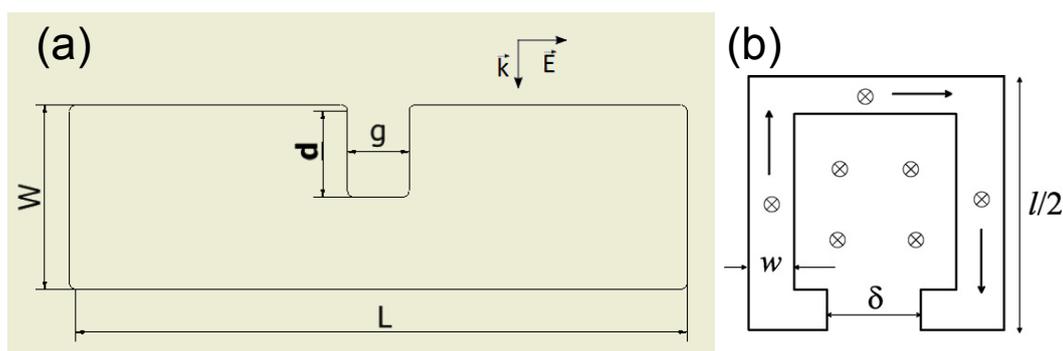


Figura 6.3: Representação esquemática do U-SRR (*U Split-Ring Resonator*) (a) “largo” e (b) tradicional [88]. Dimensões típicas para U-SRR’s tradicionais (b) de espessura  $h$  são [88]:  $l = 300$  nm,  $\delta = 30$  nm,  $w = h = 45$  nm.

Ao se quebrar a simetria de espelho, levando o nanofio para as extremidades da estrutura pode-se evitar o deslocamento da ressonância para o vermelho. Neste caso, a extremidade oposta ao *gap* metálico pode se comportar de forma qualitativamente similar ao caso sem o nanofio e sofrer acúmulo de carga. Ou seja, mesmo após a adição do nanofio há dipolos induzidos paralelamente alinhados em cada monômero. Esta situação é qualitativamente similar ao caso sem *gap* metálico, o que indica a possibilidade, em princípio, de se evitar o deslocamento da ressonância para maiores comprimentos de onda.

Vários casos foram testados, e para quase todos os casos que testamos, algum engrandecimento do campo magnético foi observado. Após vários processos de tentativa e erro, a melhor geometria que obtivemos foi um *U Split-Ring Resonator* “largo” (U-SRR), veja a figura (a) em 6.3. Esta geometria difere um pouco do conceito utilizado nos U-SRR’s tradicionais, mostrado na figura 6.3 (b). O comportamento do U-SRR da figura 5.3 (a) está mais associado a um híbrido entre nanoantenas de dipolo retangular e retangular isolada que com um nanofio quase circulando uma região. Por este motivo a estrutura aqui proposta é mais eficiente no espectro visível quando comparada com os U-SRR’s analisados em [89].

Dipolos retangulares possuem suas ressonâncias de plásmon de forma que na região do *gap* ocorre um aumento no campo elétrico devido ao acúmulo de cargas nas pontas metálicas. Ao conectar uma das pontas a sua simetricamente oposta por um nanofio, a outra ponta pode continuar acumulando cargas (operando como um capacitor). Por outro lado, é também induzida uma corrente ao longo da estrutura entre estas duas pontas, e a região côncava exibe o compor-

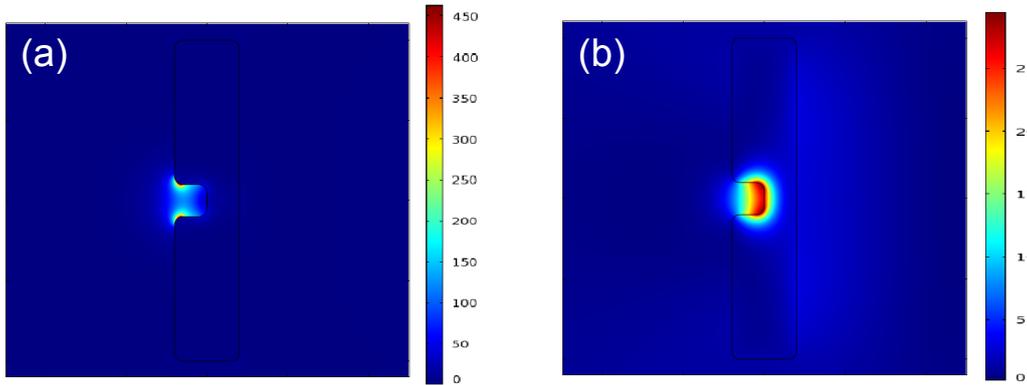


Figura 6.4: A estrutura U-SRR aumenta localmente tanto o campo elétrico (a) quanto o magnético (b). Aqui estão representados os campos de uma estrutura de dimensões  $w = 40$  nm,  $l = 200$  nm,  $g = 20$  nm,  $d = 20$  nm interagindo com radiação cujo  $\lambda = 420$  nm. Os campos elétrico e magnético estão normalizados pelos campos incidentes. Note que o aumento no campo elétrico é maior próximo às pontas no *gap* que aquele das pontas externas. A corrente contornando o *gap* amplifica o campo magnético.

tamento de um indutor de uma única espira. A corrente gerada pela acumulação de cargas gera uma corrente na superfície interna do U que aumenta o campo magnético localmente. Num certo sentido, este também é um circuito RLC [88].

## 6.4 Simulações

Para estudar a geometria proposta, analisamos por meio do método de elementos finitos nanofios de prata cuja seção transversal é tipo U (U-SRR). Os parâmetros geométricos utilizados no primeiro conjunto de simulações foram  $l = 200$  nm,  $g = 20$  nm, e a profundidade de corte utilizada foi fixada em  $d = w/2$ . Estas dimensões (exceto por  $d$ ) são típicas para dímeros de dipolos retangulares [53]. A espessura da estrutura  $w$  foi variada entre 40 nm e 100 nm. Na figura 6.5 são representados os engrandecimentos de campo elétrico próximo às pontas do *gap* e o engrandecimento do campo magnético a 1 nm do fundo do *gap*. Considerando o campo magnético incidente  $\mathbf{H}_0$  e o campo total  $\mathbf{H}_1$ , define-se o ECL-H<sup>1</sup> de forma similar ao ECL-E (ver eq. (4.43))

$$\text{ECL-H} = \frac{|\mathbf{H}_1|^2}{|\mathbf{H}_0|^2}. \quad (6.1)$$

A primeira característica determinada a partir das simulações foi que ambas as ressonâncias dos plásmons elétricos e magnéticos são bastantes próximas, onde os elétricos possuem comprimentos de onda levemente inferiores. É simples compreender este fato se considerarmos que o pico no campo magnético está associado a um máximo na corrente próximo à superfície, en-

<sup>1</sup>Note que é irrelevante escolher neste regime de frequências o campo  $\mathbf{H}$  ou  $\mathbf{B}$ , pois  $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$ .

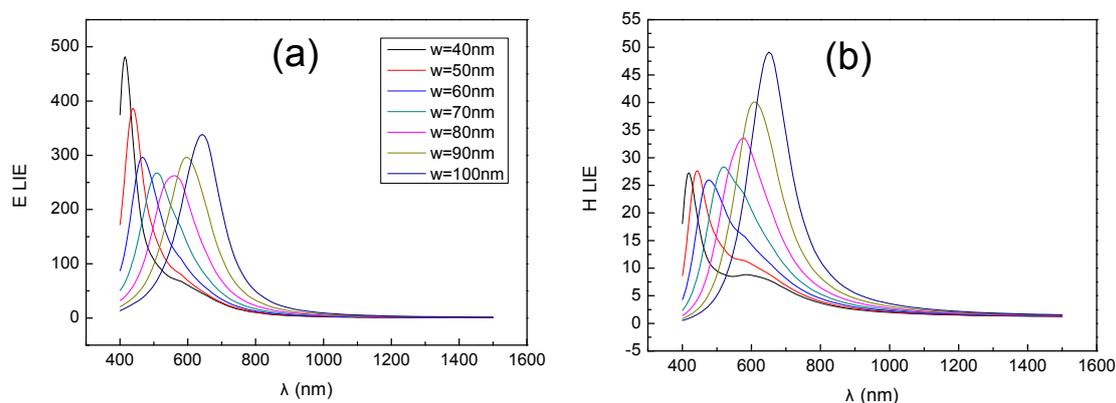


Figura 6.5: Espectros de (a) ECL-E, e (b) ECL-H para  $w$  variando entre 40 nm e 100 nm, em passos de 10 nm. O comprimento de onda da ressonância é monotonicamente crescente em  $w$ , e a estrutura com  $w = 40$  nm possui ressonância em 420 nm. O espectro de ECL-H é levemente deslocado para o vermelho ( $< 11$  nm) quando comparado ao ECL-E.

quanto o do campo elétrico surge do grande acúmulo de cargas próximo às pontas. Um máximo de corrente implica numa maior absorção, o que indica um leve deslocamento da ressonância magnética para maiores comprimentos de onda onde a absorção é menor.

Paralelamente, é evidente dos dados que para  $w = 40$  nm existem duas ressonâncias, localizadas em 420 nm e 580 nm. A ressonância de maior energia acumula cargas próximo às pontas no *gap* (ver a fig. 6.4). Esta é uma característica de dipolos retangulares em ressonâncias tipo plásmon elétrico. Outra característica observada nesta ressonância é que existe um grande ECL-H próximo ao fundo do *gap* ( $\sim 27$ ). O acúmulo de cargas entre as pontas opostas e a adição do nanofio permitem o desenvolvimento de uma corrente que aumenta o campo magnético localmente.

O modo de menor energia possui uma corrente que é claramente similar à de um retângulo isolado para a dada polarização da luz (ver fig. 6.6). A corrente que oscila na parte inferior do U possui um padrão similar ao esperado para um nanofio de seção transversal retangular. Outra característica herdada do monômero é o grande ECL-E próximo às pontas externas. Destas considerações, nota-se que o caráter híbrido [90] desta geometria é essencial em sua análise e projeto. Para valores maiores de  $w$ , a ressonância tipo dipolo retangular domina sobre aquela associada ao monômero retangular, e este último modo não é mais observável claramente.

Outra característica importante extraída das simulações foi que ao variar  $w$  podemos essencialmente acessar todo o espectro visível. Este fato é exibido explicitamente nas figuras 6.7. O máximo engrandecimento do campo magnético é maior que 25 em todos os valores de  $w$  utilizados, sendo maior para comprimentos de onda maiores (maiores valores de  $w$ ). Isto é facilmente compreendido se considerarmos que a absorção ótica da prata reduz para maiores comprimentos de onda. Outro fato importante que consideramos foi que para os nanofios de prata considerados a ressonância de plásmon é facilmente sintonizada. Por meio de um ajuste linear, obtemos  $\lambda_{SPR} = (250 \pm 10) + (4.0 \pm 0.2)w$ , onde  $R^2 = 0.988$ .

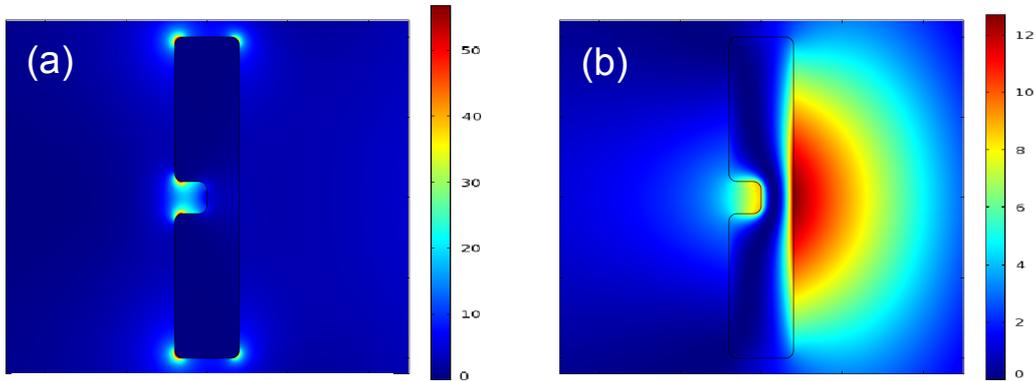


Figura 6.6: Mesma geometria que na figura 6.4, para radiação incidente de comprimento de onda  $\lambda = 580$  nm. (a) A magnitude dos campos elétricos próximo às pontas no *gap* e nas pontas externas são da mesma ordem de magnitude. (b) Note aqui que uma corrente elétrica do lado direito do U gera uma região com campo magnético elevado. Este padrão para o campo magnético é o esperado para uma corrente senoidal na superfície.

Também consideramos o efeito de  $d$  tanto no comprimento de onda da ressonância, quanto no ECL-H para  $w = 70$  nm. Os resultados são exibidos na figura 6.8. Dos gráficos podemos verificar que  $d$  influencia fortemente as duas grandezas. Pode-se ajustar a ressonância de plásmon em função de  $d$  como uma parábola, de onde obtém-se  $\lambda_{SPR} = (340 \pm 10) + (1,8 \pm 0,7)d + (0,106 \pm 0,009)d^2$ , com  $R^2 = 0,997$ . Vale notar que para valores de  $d$  da ordem de dezenas de nanômetros, pequenas variações em  $d$  geram grandes mudanças no comprimento de onda da ressonância de plásmon da estrutura. Este resultado implica que realizações experimentais desta estrutura devem exibir grandes alargamentos inhomogêneos devidos às imperfeições no processo de fabricação. Desta forma torna-se crítico um grande controle da profundidade  $d$  caso este tipo de alargamento seja indesejado.

Por outro lado, supondo que deseja-se crescer uma floresta de nanopostes cuja seção transversal é tipo U-SRR, ao conhecer a incerteza associada à  $d$ , pode-se deliberadamente aumentar o alargamento inhomogêneo, de forma a se obter uma resposta homogênea macroscópica e de banda larga.

A variação dos outros parâmetros geométricos ( $L$ ,  $g$ ) não exibiu tanta influência quanto  $d$  no comprimento de onda da ressonância em nossas simulações. Ao variar  $d$  é sempre possível sintonizar a ressonância numa larga região espectral. Contudo, menores valores de  $g$  aumentam ECL-H, e considerando que as técnicas em estado da arte não permitem a obtenção de *gaps* menores que 20 nm, este valor foi utilizado por padrão.

## 6.5 Perspectivas

As estruturas tipo U-SRR podem ser utilizadas na obtenção de respostas elétricas e magnéticas em frequências no visível, e exibe potencial para aplicações tanto em ótica não linear quanto

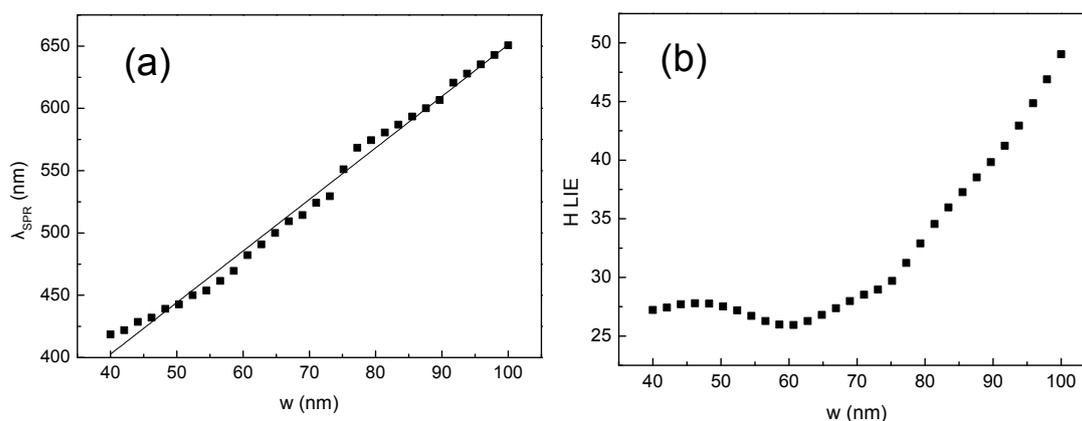


Figura 6.7: (a) Comprimento de onda da ressonância de plásmon versus  $w$ . Note que neste caso onde  $w = d/2$ , a relação entre  $\lambda$  e  $w$  é aproximadamente linear. (b) ECL-H é sempre maior que 25 para frequências no visível para U-SRR's de prata.

em meios com índice de refração negativo. Contudo, o alargamento inhomogêneo inerente à esta geometria pode ser crítico em algumas aplicações. Um exemplo seria o fino ajuste espacial das permissividades e permeabilidades requeridos para ótica transformacional plasmônica (*transformation plasmon optics*) [17, 18]. De qualquer modo, tem-se como resultado que conceitos como a quebra de simetria de espelho devem ser utilizados para projetar dispositivos que exibam resposta magnética significativa em frequências no visível.

No âmbito das simulações, fica como uma perspectiva computar as propriedades de U-SRR's tridimensionais. Houve tentativas nesta direção, e os aspectos qualitativos das ressonâncias foram obtidos. Esta geometria parece ser capaz de exibir plásmons magnéticos<sup>2</sup> no visível. Contudo, as limitações computacionais não permitiram avançar nestes estudos.

Em termos de experimentos, pretende-se fabricar estas estruturas e verificar suas propriedades de engrandecimento local dos campos. Como objetivo inicial, deseja-se verificar qual o aumento da luminescência da transição de dipolo magnético dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  propiciado pelos U-SRR's. Um trabalho anterior do grupo [64] mostrou que nanopartículas metálicas podem aumentar a luminescência de tais transições. Desta forma, ao utilizar U-SRR's espera-se um efeito ainda maior na luminescência.

<sup>2</sup>Plásmons excitados pelo campo magnético da luz.

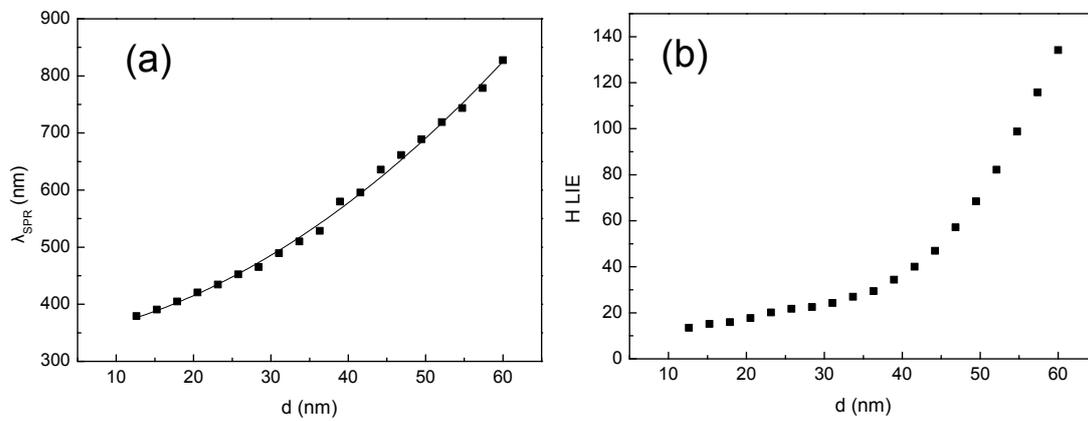


Figura 6.8: (a) O comprimento de onda da ressonância de plásmon aumenta monotonicamente com  $d$ . Como uma boa aproximação pode-se ajustar a curva por uma parábola, para propósitos de sintonização. (b) O ECL-H é maior para fios mais estreitos (maiores valores de  $d$ ).



## Conclusão e perspectivas

Nesta Dissertação foram analisadas teoricamente as características da interação entre a luz e dois tipos de nanoestruturas plasmônicas. Para um nanocompósito contendo inclusões metálicas de geometria elipsoidal diluídas, observou-se um forte crescimento das susceptibilidades não lineares efetivas  $\chi_{eff}^{(3)}(\omega)$  e  $\chi_{eff}^{(5)}(\omega)$  do material. Na ressonância de plásmon este crescimento é de várias ordens de grandeza. O outro tipo de estrutura analisada, o nanofio de seção transversal tipo *U Split-Ring Resonator*, exibiu um forte engrandecimento dos campos elétrico e magnético para excitação com luz no visível. A resposta magnética exibida sugere a aplicação destas nanoestruturas em metamateriais e na indução de transições de dipolo magnético em frequências no visível.

Como perspectiva, pretende-se estender os estudos acima para o estágio de laboratório. Por meio das expressões obtidas para as susceptibilidades não lineares efetivas de nanocompósitos é possível medir as susceptibilidades não lineares de metais, especialmente o ouro e a prata, em uma faixa espectral sintonizável por meio da geometria das inclusões. Para tal, uma próxima etapa seria a obtenção de nanopartículas metálicas para posterior caracterização nas facilidades do Laboratório de Ótica Não linear.

Em termos dos nanofios tipo U-SRR, buscamos estabelecer uma parceria com algum grupo de pesquisa que possua um laboratório apto a fazer nanolitografia. Devido a problemas burocráticos e de escassez de técnicos qualificados para manutenção deste tipo de equipamento no Brasil, não foi possível produzir em tempo hábil amostras para posterior caracterização. Havendo disponibilidade de acesso a tais equipamentos, pretende-se produzir e caracterizar tanto os nanofios tipo U-SRR quanto redes de nanoantenas tipo gravata borboleta e algumas outras estruturas já simuladas computacionalmente.

Existem várias estruturas plasmônicas de interesse à ótica não linear, e neste trabalho apenas dois tipos foram analisados. Desta forma, as perspectivas para trabalhos futuros avançam muito além, tanto em teoria quanto em experimento, daquilo que foi tratado no texto.



## Perturbação de Rayleigh-Schrödinger na matriz densidade

Seja a matriz densidade

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle f_{\alpha} \langle\alpha|, \quad (\text{A.1})$$

a equação que descreve a evolução temporal de  $\hat{\rho}$  para um sistema de Hamiltoniano  $\hat{H}$  é dada por [7]:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}], \quad (\text{A.2})$$

no caso onde  $f_{\alpha}$  não possui dependência temporal. Supondo que o Hamiltoniano seja separável em dois operadores, um cuja solução é conhecida  $\hat{H}_0$  e outro devido à uma perturbação  $\hat{V}$ , podemos usar a abordagem de Rayleigh-Schrödinger para obter uma solução aproximada. Expandindo  $\hat{\rho}$  e  $\hat{H}$  em termos do parâmetro  $\lambda \in [0, 1]$ ,

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^{(0)} + \lambda \hat{\rho}^{(1)} + \lambda^2 \hat{\rho}^{(2)} + \dots, \quad (\text{A.3})$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}, \quad (\text{A.4})$$

e substituindo em A.2, temos que se a solução for válida em todo o domínio onde  $\lambda$  está definido, o seguinte sistema de equações deve ser satisfeito:

$$\frac{d\hat{\rho}^{(0)}}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}^{(0)}, \hat{H}^{(0)}], \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{d\hat{\rho}^{(1)}}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} \left\{ [\hat{\rho}^{(1)}, \hat{H}^{(0)}] + [\hat{\rho}^{(0)}, \hat{V}] \right\}. \quad (\text{A.6})$$

Podemos expandir os operadores na base  $|\mathbf{k}\rangle$ , de onde obtemos

$$\dot{\rho}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(0)} = -i\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(0)}, \quad (\text{A.7})$$

$$\dot{\rho}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)} = -i\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)} + \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}^{(0)}, \hat{V}]_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}, \quad (\text{A.8})$$

desde que façamos a identificação  $\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \frac{1}{\hbar} (E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'})$ . Vale observar que no equilíbrio termodinâmico de um sistema isolado, os estados do sistema não mantêm coerência entre si<sup>1</sup> (i.e.,

<sup>1</sup>Isto não é verdade, por exemplo, para um ensemble de íons interagindo com um laser. Neste sistema pode-se estabelecer superposições definidas de estados quânticos no limite termodinâmico ( $t \rightarrow \infty$ ). Porém este não é um sistema isolado.

superposições quânticas, p. ex.  $|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|n\rangle + e^{i\phi} |m\rangle)$ , não são observadas). A consequência disto é que  $\rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(0)}$  é então diagonal e dada pela distribuição de Fermi-Dirac  $F(\mathbf{k})$  no caso de partículas de spin 1/2.

Outra maneira de pensar no problema da coerência é observar que dado  $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$ ,  $\rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(0)}(t) = \rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(0)}(0) e^{-i\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}t}$  se supusermos conhecer a matriz densidade em  $t = 0$ . Contudo o equilíbrio termodinâmico se estabelece em um tempo infinito: Daí é interessante verificar o que ocorre em  $t \rightarrow \infty$ . O termo oscilante não está bem definido em tempos muito grandes (O equilíbrio termodinâmico nunca seria estabelecido). Para que este resultado convirja e seja físico, supomos que  $-i\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \rightarrow -i\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} - \eta$ , onde  $\eta$  é um número positivo infinitesimal. Mais do que uma hipótese arbitrária, este termo indica que para o sistema atingir o equilíbrio termodinâmico o sistema deve sofrer interações que não estão sendo consideradas no Hamiltoniano. Considerar de forma exata estas interações é bastante complicado numa formulação Hamiltoniana [7], contudo podemos por meio de um argumento heurístico compreender seu significado.

Generalizando o argumento anterior, podemos realizar a transformação  $-i\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \rightarrow -i\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} - \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ , onde  $\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$  é positivo e possivelmente infinitesimal. Derivando em relação a  $t$  a matriz densidade com a frequência modificada, temos

$$\dot{\rho}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(0)} = [-i\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} - \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}] \rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(0)}, \quad (\mathbf{k} \neq \mathbf{k}') . \quad (\text{A.9})$$

Quando  $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ , notamos que a adição do termo  $-\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^{(0)}$  na eq. A.7 exige a adição de um termo equivalente, contudo com sinal trocado, de forma que o sistema atinja um estado de equilíbrio. Desta forma, adicionamos o termo  $\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^{(eq)}$ , onde  $\rho^{(eq)}$  representa a configuração de equilíbrio termodinâmico do sistema, à equação A.7

$$\dot{\rho}_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^{(0)} = -i\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^{(0)} - \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}} \left( \rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^{(0)} - \rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^{(eq)} \right) . \quad (\text{A.10})$$

Note que se  $\rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(eq)}$  for diagonal, podemos escrever que

$$\frac{d\rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(0)}}{dt} = -i\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(0)} - \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \left( \rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(0)} - \rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(eq)} \right) . \quad (\text{A.11})$$

Deste resultado, tem-se que  $\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$  é uma frequência associada ao equilíbrio termodinâmico. No caso de um gás de partículas, o equilíbrio termodinâmico é estabelecido por meio de colisões. Compreende-se daí o parâmetro  $\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$  como uma representação da frequência das colisões entre partículas.

É importante compreender que quando  $\hat{V} \rightarrow 0$ , todas as ordens de perturbação sofrem o mesmo tipo de problema que  $\rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(0)}$  no limite termodinâmico em  $t \rightarrow \infty$ . Desta forma, a expressão para A.2 sob a argumentação anterior torna-se

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}] - \hat{\gamma} \left( \hat{\rho} - \hat{\rho}^{(eq)} \right) . \quad (\text{A.12})$$

Estritamente falando, os elementos de matriz de  $\hat{\gamma}$  são infinitesimais positivos, e a origem do termo que o envolve está associado à dependência temporal de  $f_\alpha$  desconsiderada anteriormente. Contudo, é bastante útil considerar que  $\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$  seja finito. Esta é a chamada aproximação

do tempo de relaxação (*Relaxation Time Aproximation*) [36] e é muito boa para um grande conjunto de sistemas. Nesse contexto,  $\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$  representa a soma de todos os efeitos que levam o sistema ao estado de equilíbrio. Podemos refazer as contas para obter a perturbação em primeira ordem, obtendo que

$$\dot{\rho}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)} = - (i\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}) \rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)} + \frac{i}{\hbar} \left[ \hat{\rho}^{(0)}, \hat{V} \right]_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}. \quad (\text{A.13})$$

O primeiro termo do lado direito está associado a uma dependência em  $\rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)} \propto e^{-(i\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'})t}$ . Supondo então uma solução do tipo

$$\rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)}(t) = S_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)}(t) e^{-(i\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'})t}, \quad (\text{A.14})$$

a substituição na equação A.13 retorna

$$\dot{S}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \left[ \hat{\rho}^{(0)}, \hat{V} \right]_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} e^{(i\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'})t}. \quad (\text{A.15})$$

Supondo a interação ligada desde  $t_0 \rightarrow -\infty$  (onde  $\dot{S}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)}(t_0) \propto e^{\gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}t_0} \approx 0$ ), a expressão anterior é facilmente integrada e obtêm-se

$$\rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^t \frac{i}{\hbar} \left[ \hat{\rho}^{(0)}, \hat{V}(t') \right]_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} e^{(i\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'})t'} dt'. \quad (\text{A.16})$$

Ao verificar a extensão desta fórmula para perturbações de ordem superior, conclui-se que

$$\rho_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(n)}(t) = \int_{-\infty}^t \frac{i}{\hbar} \left[ \hat{\rho}^{(n-1)}, \hat{V}(t') \right]_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} e^{(i\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'})t'} dt'. \quad (\text{A.17})$$

As expressões (A.16) e (A.17) são úteis em vários problemas quânticos, e delas pode-se obter várias propriedades do sistema em questão. Por exemplo, nesta Dissertação, estas expressões são utilizadas para se deduzir a constante dielétrica de metais (seção 2.3), calcular as susceptibilidades óticas não lineares em transições de dipolo elétrico (subseção 3.2.1) e também para obter uma expressão para a taxa de transição entre estados quânticos (subseção 3.2.2).



## Expressões simplificadas para as derivadas do Capítulo 4

No capítulo 4, o cálculo de não linearidades exige derivar as polarizabilidades  $\alpha$  e o fator  $|\beta|^2$ . Neste apêndice serão apresentadas expressões gerais simplificadas para este tipo de expansão. Para as derivadas na polarizabilidade, descreveremos de forma geral que numa fração tipo

$$\frac{N(y)}{\Delta(y)}, \quad (\text{B.1})$$

onde

$$\begin{aligned} N(y) &= N^{(0)} + N^{(1)}y + N^{(2)}y^2, \\ \Delta(y) &= \Delta^{(0)} + \Delta^{(1)}y + \Delta^{(2)}y^2, \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

os coeficientes da expansão em série de Taylor até a ordem  $y^2$  são proporcionais às derivadas da expressão original avaliadas em  $y = 0$ . Utilizarei esta expansão em ordem quadrática ao invés de quártica devido às expressões no capítulo 4 envolverem apenas potências pares do campo elétrico. I.e., aqui  $y = |E|^2$ .

Inicialmente, vale notar que

$$\begin{aligned} \Delta^{-1} &= \left(\Delta^{(0)}\right)^{-1} \left[ 1 + \frac{\Delta^{(1)}}{\Delta^{(0)}}y + \frac{\Delta^{(2)}}{\Delta^{(0)}}y^2 \right]^{-1}, \\ &= \left(\Delta^{(0)}\right)^{-1} \left[ 1 - \left( \frac{\Delta^{(1)}}{\Delta^{(0)}}y + \frac{\Delta^{(2)}}{\Delta^{(0)}}y^2 \right) + \left( \frac{\Delta^{(1)}}{\Delta^{(0)}}y + \frac{\Delta^{(2)}}{\Delta^{(0)}}y^2 \right)^2 + \mathcal{O}(y^3) \right], \\ &= \left(\Delta^{(0)}\right)^{-1} \left\{ 1 - \frac{\Delta^{(1)}}{\Delta^{(0)}}y + \left[ \left( \frac{\Delta^{(1)}}{\Delta^{(0)}} \right)^2 - \frac{\Delta^{(2)}}{\Delta^{(0)}} \right] y^2 + \mathcal{O}(y^3) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Desta forma, até ordem quadrática em  $y$ , a fração  $\frac{N}{\Delta}$  pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \frac{N(y)}{\Delta(y)} &= \frac{(N^{(0)} + N^{(1)}y + N^{(2)}y^2)}{\Delta^{(0)}} \left\{ 1 - \frac{\Delta^{(1)}}{\Delta^{(0)}}y + \left[ \left( \frac{\Delta^{(1)}}{\Delta^{(0)}} \right)^2 - \frac{\Delta^{(2)}}{\Delta^{(0)}} \right] y^2 + \mathcal{O}(y^3) \right\}, \\ &= \frac{N^{(0)}}{\Delta^{(0)}} + \frac{N^{(1)}\Delta^{(0)} - N^{(0)}\Delta^{(1)}}{(\Delta^{(0)})^2}y \\ &\quad + \frac{N^{(2)}(\Delta^{(0)})^2 - (N^{(1)}\Delta^{(1)} + N^{(0)}\Delta^{(2)})\Delta^{(0)} + N^{(0)}(\Delta^{(1)})^2}{(\Delta^{(0)})^3}y^2 + \mathcal{O}(y^3). \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Usando que  $y = |E|^2$ , para  $\alpha = \frac{N}{\Delta} = \alpha^{(0)} + \frac{1}{2!} \frac{d^2\alpha}{dx^2} \Big|_{x=0} |E|^2 + \frac{1}{4!} \frac{d^4\alpha}{dx^4} \Big|_{x=0} |E|^4$ , obtemos

$$\frac{d^2\alpha}{dx^2} \Big|_{x=0} = \frac{2!}{(\Delta^{(0)})^2} (N^{(1)}\Delta^{(0)} - N^{(0)}\Delta^{(1)}), \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{d^4\alpha}{dx^4} \Big|_{x=0} = \frac{4!}{(\Delta^{(0)})^3} (N^{(2)}(\Delta^{(0)})^2 - (N^{(1)}\Delta^{(1)} + N^{(0)}\Delta^{(2)})\Delta^{(0)} + N^{(0)}(\Delta^{(1)})^2). \quad (\text{B.6})$$

Portanto, para calcular as derivadas basta identificar quem são os termos  $N^{(i)}$  e  $\Delta^{(i)}$  em  $\alpha$ .

O capítulo 4 possui outra derivada bastante importante:  $\frac{d^2}{dx^2} |\beta|^2$ . Para calcular esta derivada um procedimento similar ao adotado acima será utilizado. Inicialmente, a expansão para uma expressão tipo  $\frac{N(y)}{\Delta(y)}$  será escrita como

$$\frac{N(y)}{\Delta(y)} = \sigma^{(0)} + \sigma^{(1)}y + \mathcal{O}(y^2), \quad (\text{B.7})$$

onde os  $\sigma^{(i)}$ 's devem ser identificados em (B.4). Usando esta notação, e que

$$|\beta|^2 = \frac{N N^*}{\Delta \Delta^*} = \left| \sigma^{(0)} \right|^2 + \left( \sigma^{(0)} \sigma^{(1)*} + \sigma^{(0)*} \sigma^{(1)} \right) y + \mathcal{O}(y^2),$$

torna-se evidente da correspondência com o cálculo realizado anteriormente que  $\frac{d^2|\beta|^2}{dx^2} \Big|_{x=0} = 2!2\Re \left\{ \sigma^{(0)*} \sigma^{(1)} \right\}$ , ou

$$\frac{d^2|\beta|^2}{dx^2} \Big|_{x=0} = \frac{4}{|\Delta^{(0)}|^2} \Re \left\{ N^{(0)*} N^{(1)} - \left| N^{(0)} \right|^2 \frac{\Delta^{(1)}}{\Delta^{(0)}} \right\}. \quad (\text{B.8})$$

Os resultados acima tanto simplificam a tarefa de calcular as derivadas do capítulo 4 quanto facilitam a obtenção de resultados com significados físicos. Isto porque para calcular os efeitos não lineares basta identificar  $N^{(i)}$  e  $\Delta^{(i)}$  em  $\alpha$  e  $\beta$ .

## Referências Bibliográficas

- [1] CHANG, D. E.; SØRENSEN, A. S.; HEMMER, P. R.; LUKIN, M. D. Quantum optics with surface plasmons. *Phys. Rev. Lett.*, v. 97, p. 053002, 2006.
- [2] MAIER, S. A.; ATWATER, H. A. Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures. *J. Appl. Phys.*, v. 98, n. 1, p. 011101, 2005.
- [3] ATWATER, H. A.; POLMAN, A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nat. Mater.*, v. 9, p. 205–213, 2010.
- [4] NIE, S.; EMORY, S. R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering. *Science*, Washington, v. 275, n. 5303, p. 1102–1106, 1997.
- [5] BETZIG, E.; TRAUTMAN, J. K.; HARRIS, T. D.; WEINER, J. S.; KOSTELAK, R. L. Breaking the diffraction barrier: Optical microscopy on a nanometric scale. *Science*, Washington, v. 251, p. 1468–1470, 1991.
- [6] KIM, S.; JIN, J.; KIM, Y.-J.; PARK, I.-Y.; KIM, Y.; KIM, S.-W. High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement. *Nature*, London, v. 453, p. 757–760, 2008.
- [7] BOYD, R. W. *Nonlinear optics*. Academic Press, 2008.
- [8] FALCÃO-FILHO, E. L.; BARBOSA-SILVA, R.; SOBRAL-FILHO, R. G.; BRITO-SILVA, A. M.; GALEMBECK, A.; DE ARAÚJO, C. B. High-order nonlinearity of silica-gold nanoshells in chloroform at 1560 nm. *Opt. Express*, v. 18, p. 21636–21644, 2010.
- [9] FALCÃO-FILHO, E. L.; DE ARAÚJO, C. B.; GALEMBECK, A.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Nonlinear susceptibility of colloids consisting of silver nanoparticles in carbon disulfide. *J. Opt. Soc. Am. B*, v. 22, p. 2444–2449, 2005.
- [10] GIORDANO, S.; ROCCHIA, W. Shape-dependent effects of dielectrically nonlinear inclusions in heterogeneous media. *J. Appl. Phys.*, v. 98, p. 104101, 2005.
- [11] ZHANG, W.; JI, M.; LIU, D. Linear and nonlinear properties for a dilute suspension of coated ellipsoids. *Phys. Lett. A*, v. 373, n. 31, p. 2729 – 2733, 2009.
- [12] STRATTON, J. A. *Electromagnetic theory*. McGrall-Hill, 1941.

- [13] BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 1983.
- [14] DING, W.; BACHELOT, R.; DE LAMAESTRE, R. E.; MACIAS, D.; BAUDRION, A.-L.; ROYER, P. Understanding near/far-field engineering of optical dimer antennas through geometry modification. *Opt. Express*, v. 17, p. 21228–21239, 2009.
- [15] LANDAU, L. D.; LIFSHITS, E. M.; PITAEVSKII, L. P. *Electrodynamics of continuous media*. Pergamon Press, 1984.
- [16] KLAR, T. A.; KILDISHEV, A. V.; DRACHEV, V. P.; SHALAEV, V. M. Negative-index metamaterials: Going optical. *IEEE J. Sel. Top. Quant.*, v. 12, n. 6, Part 1, p. 1106–1115, 2006.
- [17] LIU, Y.; ZENTGRAF, T.; BARTAL, G.; ZHANG, X. Transformational plasmon optics. *Nano Lett.*, v. 10, n. 6, p. 1991–1997, 2010.
- [18] HUIDOBRO, P. A.; NESTEROV, M. L.; MARTÍN-MORENO, L.; GARCÍA-VIDAL, F. J. Transformation optics for plasmonics. *Nano Lett.*, v. 10, n. 6, p. 1985–1990, 2010.
- [19] GROSJEAN, T.; MIVELLE, M.; BAIDA, F. I.; BURR, G. W.; FISCHER, U. C. Diabolo nanoantenna for enhancing and confining the magnetic optical field. *Nano Lett.*, v. 11, n. 3, p. 1009–1013, 2011.
- [20] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [21] RIBEIRO, B. V. *Modos coletivos em um plasma livre sujeito a um campo de radiação*. 2011. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade de Brasília, 2011.
- [22] JOHNSON, P. B.; CHRISTY, R. W. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, v. 6, n. 12, p. 4370–4379, 1972.
- [23] EHRENREICH, H.; COHEN, M. H. Self-consistent field approach to the many-electron problem. *Phys. Rev.*, v. 115, n. 4, p. 786–790, 1959.
- [24] MAIER, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and applications*. Springer Science, 2007.
- [25] MARDER, M. P. *Condensed matter physics*. John Wiley and Sons, 2000.
- [26] LUTHER, J. M.; JAIN, P. K.; EWERS, T.; ALIVISATOS, A. P. Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots. *Nat Mater*, v. 10, p. 361–366, 2011.
- [27] KANEHARA, M.; KOIKE, H.; YOSHINAGA, T.; TERANISHI, T. Indium tin oxide nanoparticles with compositionally tunable surface plasmon resonance frequencies in the near-ir region. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 131, p. 17736–17737, 2009.

- [28] HWANG, E. H.; DAS SARMA, S. Dielectric function, screening, and plasmons in two-dimensional graphene. *Phys. Rev. B*, v. 75, p. 205418, 2007.
- [29] NOVOTNY, L.; HECHT, B. *Principles of nano-optics*. Cambridge Univ. Press, 2006.
- [30] LARKIN, I. A.; STOCKMAN, M. I.; ACHERMANN, M.; KLIMOV, V. I. Dipolar emitters at nanoscale proximity of metal surfaces: Giant enhancement of relaxation in microscopic theory. *Phys. Rev. B*, v. 69, n. 12, p. 121403, 2004.
- [31] ZULOAGA, J.; PRODAN, E.; NORDLANDER, P. Quantum plasmonics: Optical properties and tunability of metallic nanorods. *ACS Nano*, v. 9, p. 5269–5276, 2010.
- [32] DRESSEL, M.; GRÜNER, G. *Electrodynamics of solids*. Cambridge Univ. Press, 2002.
- [33] WOOD, D. M.; ASHCROFT, N. W. Quantum size effects in the optical properties of small metallic particles. *Phys. Rev. B*, v. 25, p. 6255–6274, 1982.
- [34] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Quantum mechanics - non-relativistic theory*. Pergamon Press, 1977.
- [35] ADLER, S. L. Quantum theory of the dielectric constant in real solids. *Phys. Rev.*, v. 126, n. 2, p. 413–420, 1962.
- [36] MERMIN, N. D. Lindhard dielectric function in the relaxation-time approximation. *Phys. Rev. B*, v. 1, n. 5, p. 2362–2363, 1970.
- [37] ECONOMOU, E. N. Surface plasmons in thin films. *Phys. Rev.*, v. 182, n. 2, p. 539–554, 1969.
- [38] GATHER, M. C.; MEERHOLZ, K.; DANZ, N.; LEOSON, K. Net optical gain in a plasmonic waveguide embedded in a fluorescent polymer. *Nat. Photon.*, v. 4, p. 457–461, 2010.
- [39] BASS, M.; DECUSATIS, C.; LI, G.; ENOCH, J.; STRYLAND, E. V. (Eds.). *Handbook of optics*. McGraw-Hill, 2009. v. 4.
- [40] HECHT, B.; BIELEFELDT, H.; NOVOTNY, L.; INOUE, Y.; POHL, D. W. Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 1889–1892, 1996.
- [41] DAY, J. K.; NEUMANN, O.; GRADY, N. K.; HALAS, N. J. Nanostructure-mediated launching and detection of 2D surface plasmons. *ACS Nano*, v. 4, n. 12, p. 7566–7572, 2010.
- [42] GOMEZ-MEDINA, R.; YAMAMOTO, N.; NAKANO, M.; GARCIA DE ABAJO, F. Mapping plasmons in nanoantennas via cathodoluminescence. *New J. Phys.*, v. 10, n. 10, p. 105009, 2008.

- [43] TRIVEDI, N.; ASHCROFT, N. W. Quantum size effects in transport properties of metallic films. *Phys. Rev. B*, v. 38, p. 12298–12309, 1988.
- [44] BARNES, W. L.; DEREUX, A.; EBBESEN, T. W. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, London, v. 424, n. 6950, p. 824–830, 2003.
- [45] ENGHETA, N. Circuits with light at nanoscales: Optical nanocircuits inspired by metamaterials. *Science*, Washington, v. 317, n. 9, p. 1698, 2007.
- [46] WALTERS, R. J.; VAN LOON, R. V. A.; BRUNETTS, I.; SCHMITZ, J.; POLMAN, A. A silicon-based electrical source of surface plasmon polaritons. *Nat. Mater.*, v. 9, p. 21–25, 2010.
- [47] SAJ, W. M. Light focusing on a stack of metal-insulator-metal waveguides sharp edge. *Opt. Express*, v. 17, n. 16, p. 13615–13623, 2009.
- [48] HOMOLA, J. H.; YEE, S. S.; GAUGLITZ, G. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensor Actuat. B-Chem*, v. 54, n. 1-2, p. 3 – 15, 1999.
- [49] JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. John-Wiley and Sons, 1999.
- [50] HAO, E.; SCHATZ, G. C. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. *J. Chem. Phys.*, v. 120, p. 357–366, 2004.
- [51] KO, K. D.; KUMAR, A.; FUNG, K. H.; AMBEKAR, R.; LIU, G. L.; FANG, N. X.; TOUSSAINT, K. C. Nonlinear optical response from arrays of Au bowtie nanoantennas. *Nano Lett.*, v. 11, n. 1, p. 61–65, 2011.
- [52] GUNNARSSON, L.; RINDZEVICIUS, T.; PRIKULIS, J.; KASEMO, B.; KÄLL, M.; ZOU, S.; SCHATZ, G. C. Confined plasmons in nanofabricated single silver particle pairs: Experimental observations of strong interparticle interactions. *J. Phys. Chem. B*, v. 109, n. 3, p. 1079–1087, 2005.
- [53] MÜHLSCHLEGEL, P.; EISLER, H.-J.; MARTIN, O. J. F.; HECHT, B.; POHL, D. W. Resonant optical antennas. *Science*, Washington, v. 308, n. 5728, p. 1607–1609, 2005.
- [54] HENTSCHEL, M.; SALIBA, M.; VOGELGESANG, R.; GIESSEN, H.; ALIVISATOS, A. P.; LIU, N. Transition from isolated to collective modes in plasmonic oligomers. *Nano Lett.*, v. 10, n. 7, p. 2721–2726, 2010.
- [55] AUGUIÉ, B.; BARNES, W. L. Collective resonances in gold nanoparticle arrays. *Phys. Rev. Lett.*, v. 101, n. 14, p. 143902, 2008.
- [56] ALU, A.; ENGHETA, N. The quest for magnetic plasmons at optical frequencies. *Opt. Express*, v. 17, n. 7, p. 5723–5730, 2009.
- [57] GOLDSTEIN, H.; POOLE, C.; SAFKO, J. *Classical mechanics*. Addison Wesley, 2000.

- [58] CONDON, E. U.; SHORTLEY, G. H. *The theory of atomic spectra*. Cambridge University Press, 1935.
- [59] SAKURAI, J. J. *Modern quantum mechanics*. Addison Wesley, 1994.
- [60] MERZBACHER, E. *Quantum mechanics*. John-Wiley and Sons, 1970.
- [61] CORNEY, A. *Atomic and laser spectroscopy*. Oxford University Press, 2006.
- [62] DAVYDOV, A. S. *Quantum mechanics*. Pergamon Press, 1965.
- [63] WEINBERG, S. *The quantum theory of fields - vol 1 - foundations*. Cambridge University Press, 1995.
- [64] KASSAB, L. R. P.; DA SILVA, D. S.; DE ARAÚJO, C. B. Influence of metallic nanoparticles on electric-dipole and magnetic-dipole transitions of  $\text{Eu}^{3+}$  doped germanate glasses. *J. Appl. Phys.*, v. 107, n. 11, p. 113506, 2010.
- [65] MERTENS, H.; KOENDERINK, A. F.; POLMAN, A. Plasmon-enhanced luminescence near noble-metal nanospheres: Comparison of exact theory and an improved Gersten and Nitzan model. *Phys. Rev. B*, v. 76, n. 11, p. 115123, 2007.
- [66] FORT, E.; GRESILLON, S. Surface enhanced fluorescence. *J. Phys. D*, v. 41, n. 1, p. 013001, 2008.
- [67] LAKOWICZ, J. R.; MALICKA, J.; GRZYCZYNSKI, I.; GRZYCZYNSKI, Z. Directional surface plasmon-coupled emission: a new method for high sensitivity detection. *Biochem. Biophys. Res. Co.*, v. 307, n. 3, p. 435 – 439, 2003.
- [68] KNEIPP, K.; WANG, Y.; KNEIPP, H.; PERELMAN, L. T.; ITZKAN, I.; DASARI, R. R.; FELD, M. S. Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.*, v. 78, p. 1667–1670, 1997.
- [69] ONUTA, T.-D.; WAEGELE, M.; DUFORT, C. C.; SCHAICH, W. L.; DRAGNEA, B. Optical field enhancement at cusps between adjacent nanoapertures. *Nano Lett.*, v. 7, n. 3, p. 557–564, 2007.
- [70] HANKE, T.; KRAUSS, G.; TRÄUTLEIN, D.; WILD, B.; BRATSCHITSCH, R.; LEITENSTORFER, A. Efficient nonlinear light emission of single gold optical antennas driven by few-cycle near-infrared pulses. *Phys. Rev. Lett.*, v. 103, n. 25, p. 257404, 2009.
- [71] SCHUCK, P. J.; FROMM, D. P.; SUNDARAMURTHY, A.; KINO, G. S.; MOERNER, W. E. Improving the mismatch between light and nanoscale objects with gold bowtie nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.*, v. 94, n. 1, p. 017402, 2005.
- [72] IRONSIDE, C. N. Ultra-fast all-optical switching. *Contemp. Phys.*, v. 34, n. 1, p. 1–18, 1993.

- [73] TAKEDA, J.; NAKAJIMA, K.; KURITA, S.; TOMIMOTO, S.; SAITO, S.; SUEMOTO, T. Time-resolved luminescence spectroscopy by the optical Kerr-gate method applicable to ultrafast relaxation processes. *Phys. Rev. B*, v. 62, n. 15, p. 10083 – 10087, 2000.
- [74] WANG, H.; BRANDL, D. W.; LE, F.; NORDLANDER, P.; HALAS, N. J. Nanorice: A hybrid plasmonic nanostructure. *Nano Lett.*, v. 6, n. 4, p. 827–832, 2006.
- [75] GUZATOV, D.; KLIMOV, V.; PIKHOTA, M. Plasmon oscillations in ellipsoid nanoparticles: Beyond dipole approximation. *Laser Phys.*, v. 20, p. 85–99, 2010.
- [76] HASSANI, S. *Mathematical physics*. Springer, 1998.
- [77] TANABE, K. Field enhancement around metal nanoparticles and nanoshells: A systematic investigation. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, n. 40, p. 15721–15728, 2008.
- [78] NORTON, S. J.; VO-DINH, T. Spectral bounds on plasmon resonances for Ag and Au prolate and oblate nanospheroids. *J. Nanophotonics*, v. 2, p. 029501, 2008.
- [79] SIPE, J. E.; BOYD, R. W. Nonlinear susceptibility of composite optical materials in the maxwell garnett model. *Phys. Rev. A*, v. 46, p. 1614–1629, 1992.
- [80] LAL, S.; LINK, S.; HALAS, N. J. Nano-optics from sensing to waveguiding. *Nat. Photon.*, v. 1, p. 641–648, 2007.
- [81] POLYCARPOU, A. C. *Introduction to the finite element method in electromagnetics*. Morgan & Claypool, 2006.
- [82] CHEN, P.-Y.; FARHAT, M.; ALÙ, A. Bistable and self-tunable negative-index metamaterial at optical frequencies. *Phys. Rev. Lett.*, v. 106, n. 10, p. 105503, 2011.
- [83] ALU, A.; SALANDRINO, A. Negative effective permeability and left-handed materials at optical frequencies. *Opt. Express*, v. 14, n. 4, p. 1557–1567, 2006.
- [84] MORITS, D. K.; SIMOVSKI, C. R. Negative effective permeability at optical frequencies produced by rings of plasmonic dimers. *Phys. Rev. B*, v. 81, n. 20, 2010.
- [85] BERKOVITCH, N.; GINZBURG, P.; ORENSTEIN, M. Concave plasmonic particles: Broad-band geometrical tunability in the near-infrared. *Nano Lett.*, v. 10, n. 4, p. 1405–1408, 2010.
- [86] BERKOVITCH, N.; ORENSTEIN, M. Thin wire shortening of plasmonic nanoparticle dimers: The reason for red shifts. *Nano Lett.*, v. 11, n. 5, p. 2079–2082, 2011.
- [87] ROMERO, I.; AIZPURUA, J.; BRYANT, G. W.; GARCIA DE ABAJO, F. J. Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles: singular response in the limit of touching dimers. *Opt. Express*, v. 14, n. 21, p. 9988–9999, 2006.
- [88] TRETYAKOV, S. On geometrical scaling of split-ring and double-bar resonators at optical frequencies. *Metamaterials*, v. 1, n. 1, p. 40 – 43, 2007.

- [89] LAHIRI, B.; MCMEEKIN, S. G.; KHOKHAR, A. Z.; RUE, R. M. D. L.; JOHNSON, N. P. Magnetic response of split ring resonators (SRRs) at visible frequencies. *Opt. Express*, v. 18, n. 3, p. 3210–3218, 2010.
- [90] PRODAN, E.; RADLOFF, C.; HALAS, N. J.; NORDLANDER, P. A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures. *Science*, Washington, v. 302, n. 5644, p. 419–422, 2003.



