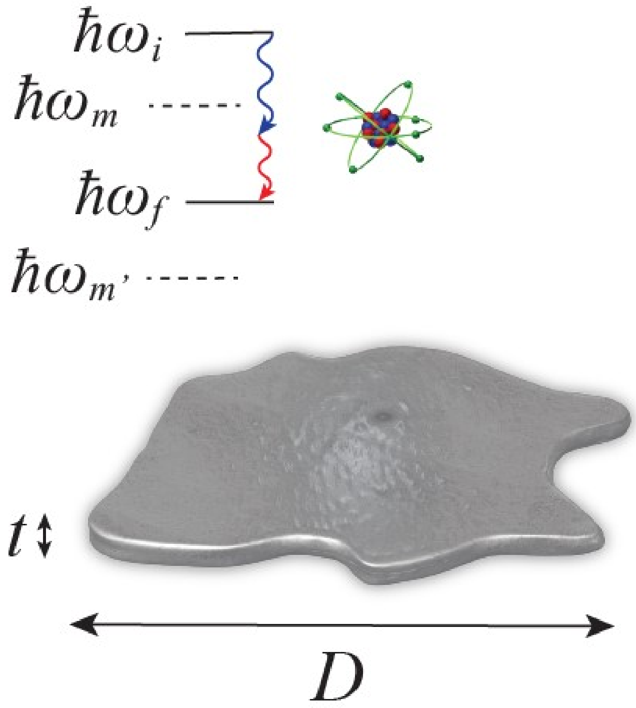
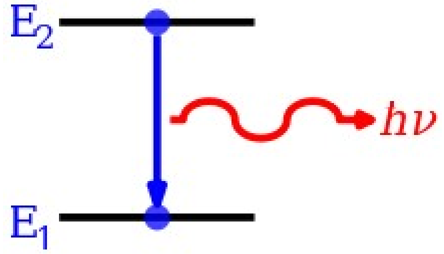
Emissão espontânea de dois fótons próximo a nanoestruturas plasmônicas (quase-)2D

Yuri Muniz



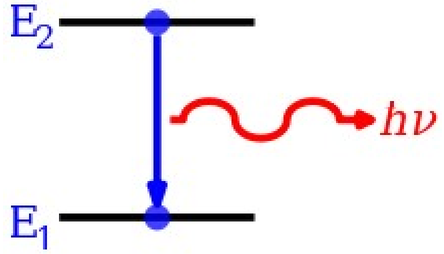
Emissão espontânea (EE)

- Átomo excitado, mesmo que isolado de todos os corpos no universo, acaba decaindo para o estado fundamental.



Emissão espontânea (EE)

- Átomo excitado, mesmo que isolado de todos os corpos no universo, acaba decaindo para o estado fundamental.



PELO AMOR DE MARCUS VENICIUS, VAMOS PULAR ESSA PARTE NÉ...

Emissão espontânea de dois fótons

EMISSÃO ESPONTÂNEA DE DOIS FÓTONS (EEDF)

- Processo de **segunda ordem**, portanto, muito menos provável que a EE de um fóton.

- É um processo relevante quando a EE de um fóton não é possível, por exemplo, devido às regras de seleção.

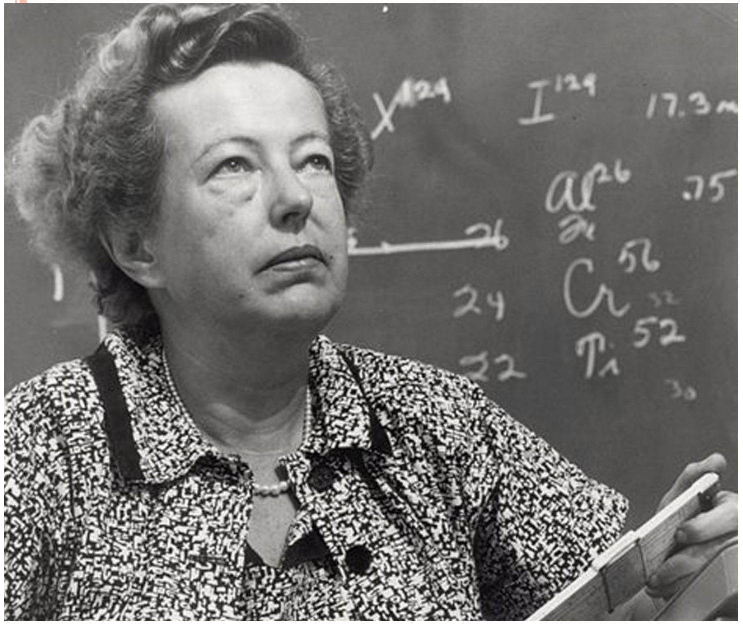
- Ex: transição 2s – 1s no átomo de H.

- Espectro de emissão de **banda larga**.

Uma breve história

- **Maria Göppert-Mayer** (**1931**) foi a primeira a obter a taxa de decaimento de um átomo pela emissão **simultânea** de dois fótons.

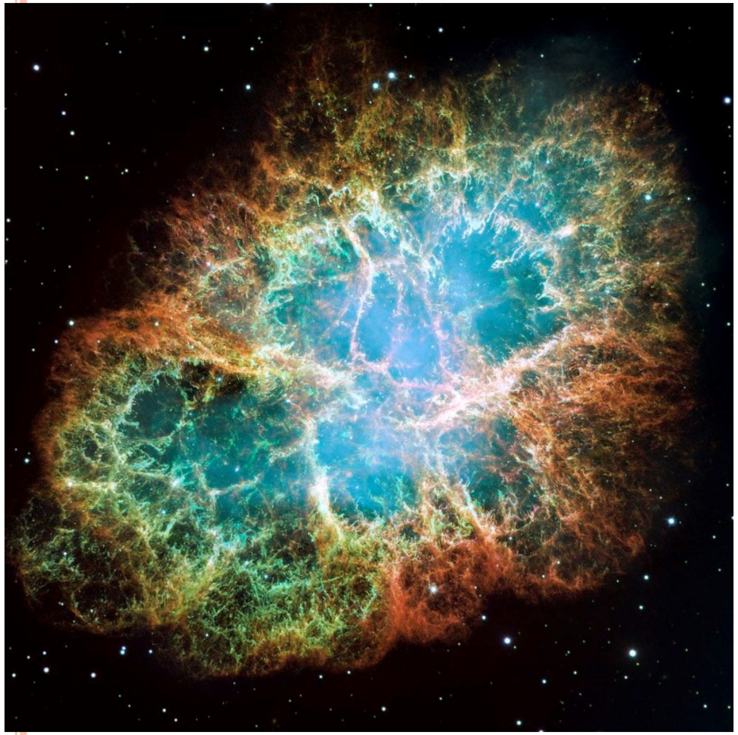
- Não somente isso, seu trabalho foi pioneiro no que diz respeito ao estudo de processos elementares em segunda ordem na EDQ.



Uma breve história

- Em **1940**, **Breit** e **Teller** mostraram que o mecanismo de decaimento dominante na transição 2s – 1s no átomo de H é a EEDF, obtendo $\tau \approx 1/7s$.

- Isso foi capaz de explicar o espectro de emissão de nebulosas planetárias.



Uma breve história

- No entanto, fazer medidas em laboratório do processo de EEDF é complicado.

- **M. Lipeles** e coautores (**1965**) realizaram a primeira verificação experimental do fenômeno.

- Após os trabalhos pioneiros, a EEDF passou a ser investigada em diversos sistemas (**átomos hidrogenóides, átomos de muitos elétrons, materiais semicondutores, pontos quânticos**).

EFEITO PURCELL E EEDF

- O efeito Purcell na EEDF não é um tema amplamente discutido na literatura, em parte, devido à dificuldade de se observar o fenômeno.

- No entanto, com o crescente progresso em **ótica de campo próximo**, **plasmônica**, **metamateriais** etc, o interesse no tema tem aumentado.

- **N. Rivera *et al***, "*Making two-photon processes dominate one-photon processes using mid-ir phonon polaritons*", PNAS (**2017**)

- Além disso, a EEDF é um processo **mais rico** que a EE de um fóton.

FORMALISMO

- A taxa de EEDF pode ser obtida utilizando a **regra de ouro de Fermi em segunda ordem**,

$$w^{(2)}_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar^4}|M_{fi}|^2\delta(\omega_{fi}) \quad , \quad M_{fi}(\omega) = \lim_{\eta\to 0^+}\sum_n \frac{\langle f|V|n\rangle\langle n|V|i\rangle}{\omega-\omega_n+i\eta}.$$

- Usando como perturbação o hamiltoniano de interação dipolar, obtemos

$$\Gamma(\mathbf{R}) = \frac{\pi}{4\epsilon_o^2\hbar^2}\sum_{\mathbf{k}p,\mathbf{k}'p'} \omega_k\omega_{k'}\left|\underline{\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R})\cdot\mathbb{D}(\omega_k,\omega_{k'})\cdot\mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}(\mathbf{R})}\right|^2\boxed{\delta(\omega_k+\omega_{k'}-\omega_{eg})},$$

$$\mathbb{D}(\omega_k,\omega_{k'}) := \lim_{\eta\to 0^+}\sum_m\left[\frac{\mathbf{d}_{em}\mathbf{d}_{mg}}{\omega_{em}-\omega_k+i\eta}+\frac{\mathbf{d}_{mg}\mathbf{d}_{em}}{\omega_{em}-\omega_{k'}+i\eta}\right].$$

FORMALISMO

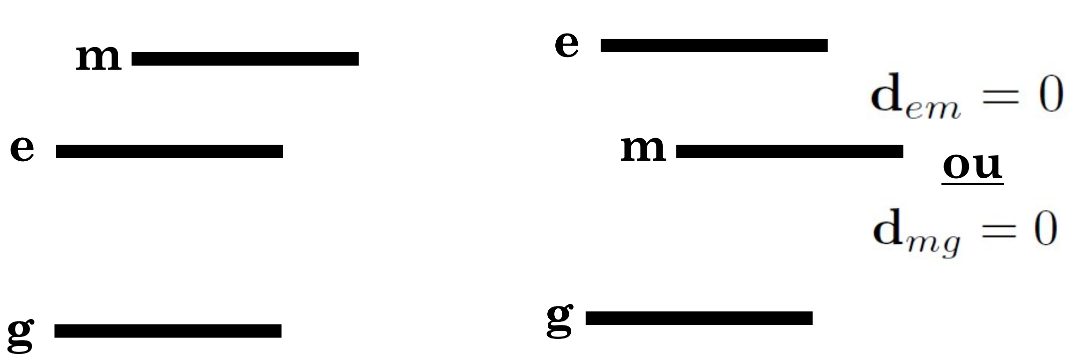
$$\Gamma(\mathbf{R}) = \frac{\pi}{4\epsilon_o^2\hbar^2}\sum_{\mathbf{k}p,\mathbf{k}'p'}\omega_k\omega_{k'}\left|\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R})\cdot\mathbb{D}(\omega_k,\omega_{k'})\cdot\mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}(\mathbf{R})\right|^2\delta(\omega_k+\omega_{k'}-\omega_{eg}),$$

$$\mathbb{D}(\omega_k,\omega_{k'}) := \lim_{\eta\to 0^+}\sum_m\left[\frac{\mathbf{d}_{em}\mathbf{d}_{mg}}{\underline{\omega_{em}-\omega_k}+i\eta}+\frac{\mathbf{d}_{mg}\mathbf{d}_{em}}{\underline{\omega_{em}-\omega_{k'}}+i\eta}\right].$$

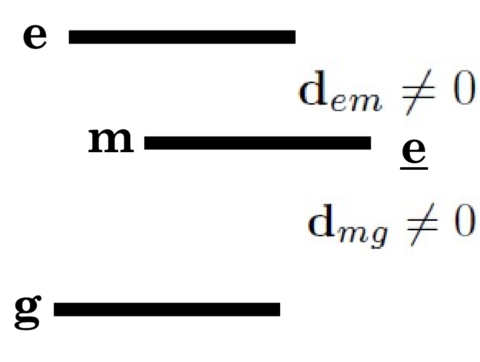
- Deve-se somar sobre **<u>todos</u>** os autoestados de H_A!

- É possível que haja a presença de ressonâncias em algumas situações.

Não ressonante:



Ressonante:



EEDF DE UM ÁTOMO NO ESPAÇO LIVRE

$$\Gamma(\mathbf{R}) = \frac{\pi}{4\epsilon_o^2\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}p,\mathbf{k}'p'} \omega_k \omega_{k'} |\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R}) \cdot \mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'}) \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}'p'}(\mathbf{R})|^2 \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{eg}).$$

- Modos do campo no espaço livre: $\mathbf{A}_{\mathbf{k}p}(\mathbf{R}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}}{\sqrt{V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}p}$.

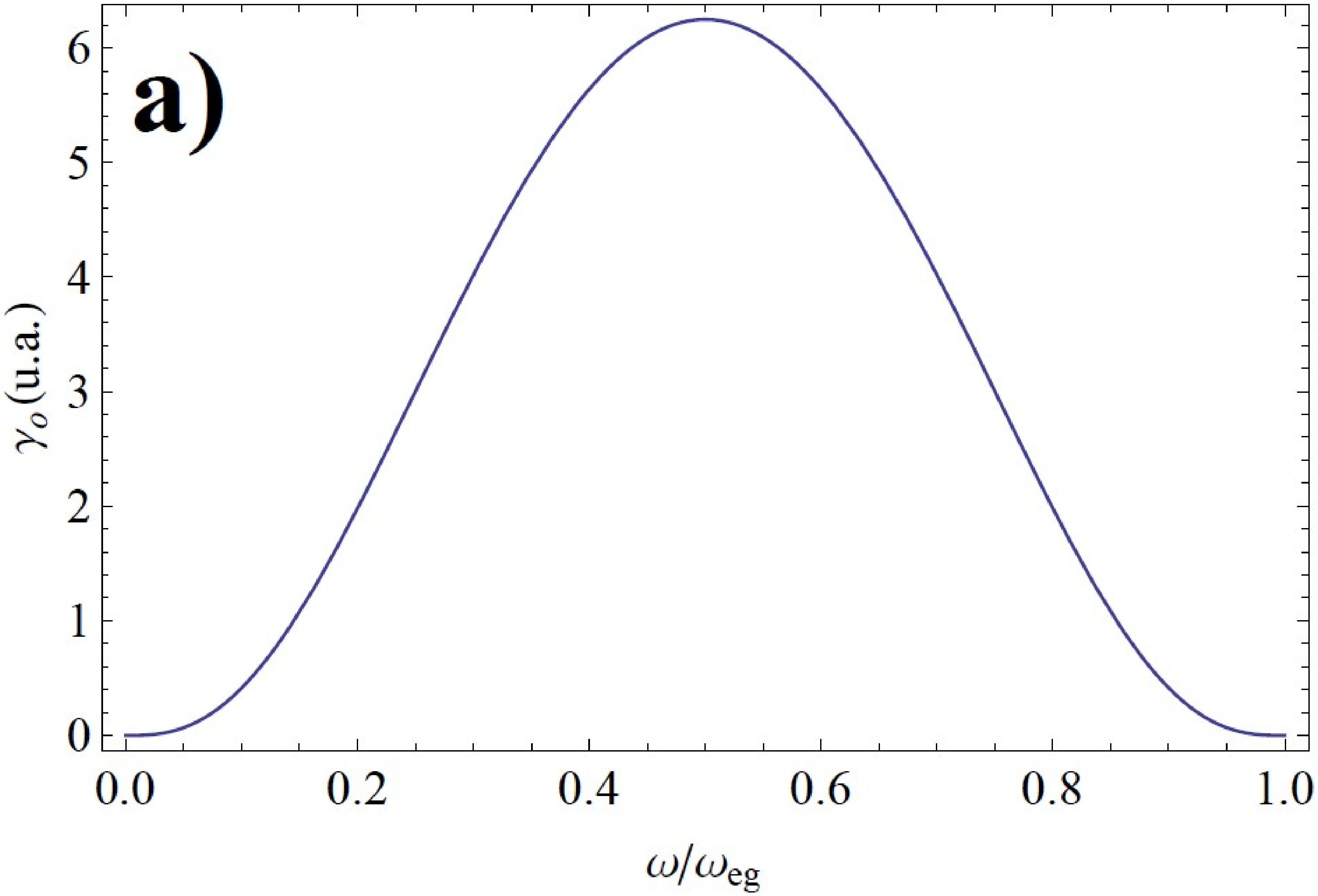
$$\Gamma_o = \int_0^{\omega_{eg}} d\omega \gamma_o(\omega),$$

$$\gamma_o(\omega) = \frac{\mu_o^2}{36\pi^3\hbar^2c^2} \omega^3 (\omega_{eg} - \omega)^3 \left| \mathbb{D}(\omega, \omega_{eg} - \omega) \right|^2.$$

- Escrevemos a taxa de EEDF como uma integral da **densidade espectral** de emissão.

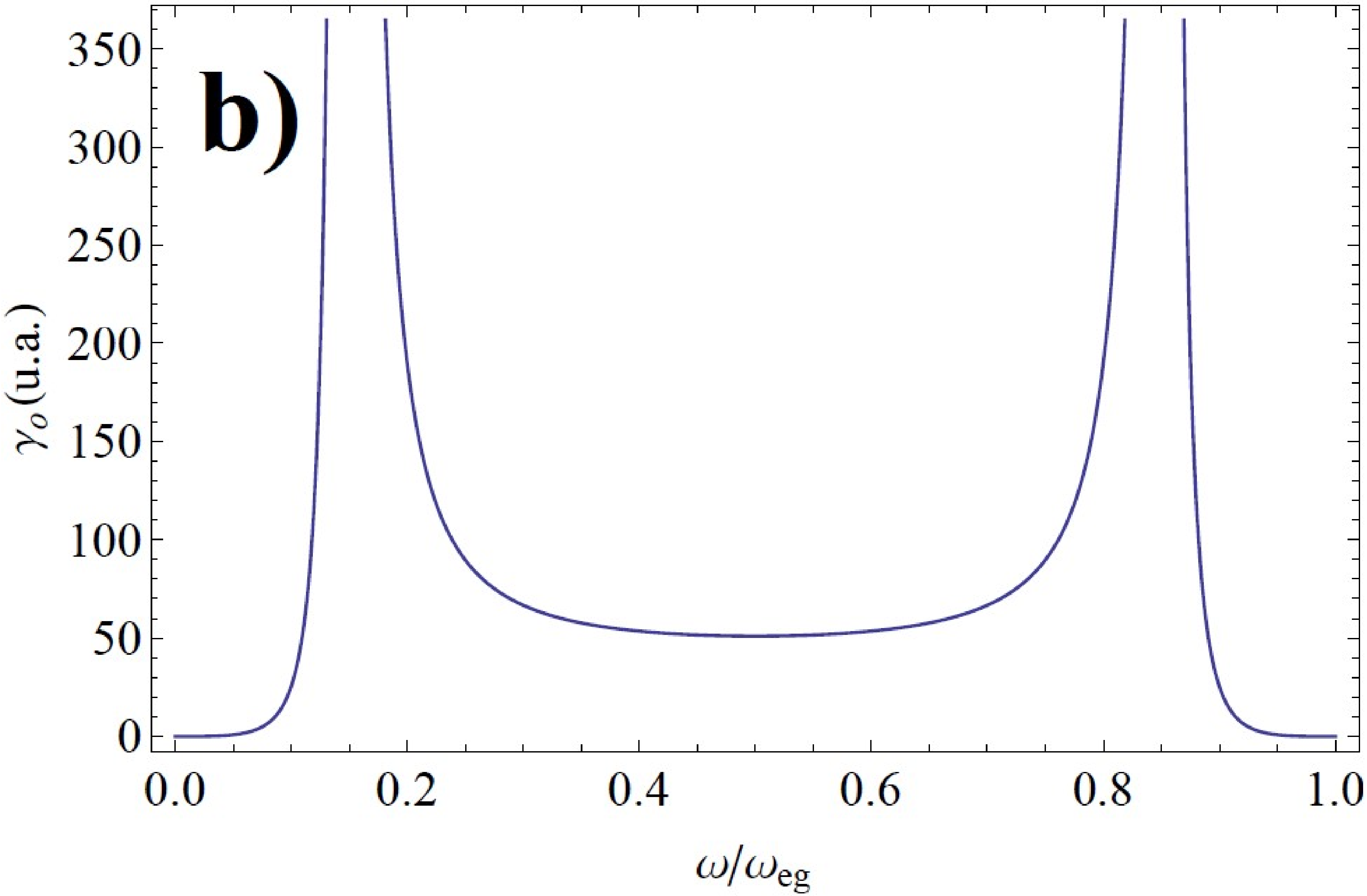
EEDF DE UM ÁTOMO NO ESPAÇO LIVRE

- Na ausência de ressonâncias:



EEDF DE UM ÁTOMO NO ESPAÇO LIVRE

- Com um estado intermediário ressonante:



REGRAS DE SELEÇÃO PARA A EEDF

$$\mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'}) := \lim_{\eta \to 0^+} \sum_m \left[\frac{\mathbf{d}_{em}\mathbf{d}_{mg}}{\omega_{em} - \omega_k + i\eta} + \frac{\mathbf{d}_{mg}\mathbf{d}_{em}}{\omega_{em} - \omega_{k'} + i\eta} \right].$$

- A taxa de EEDF **não** é diretamente proporcional a $|\mathbf{d}_{eg}|^2$.

- Pode ser pensada como uma transição **virtual** para um estado intermediário seguida de outra transição para o estado final. Logo, as regras de seleção são

$$\Delta l_{eg} = 0, \pm 2 \text{ e } \Delta m_{eg} = 0, \pm 1, \pm 2.$$

- Transições possíveis pela EEDF não são possíveis pela EE de um fóton, porém...

Regras de seleção para a EEDF

- Em **átomos hidrogenóides**, o único estado que não decai pela EE de um fóton é o estado 2s.

http://staff.mbi-berlin.de/hertel/physik3/chapter8/8.7html/01.htm

- Átomos de muitos elétrons: outras transições possíveis.
- Além disso, outros sistemas como **moléculas** e materiais **semicondutores**, naturalmente, terão outras regras de seleção para a EEDF.

TRANSIÇÕES ENTRE ESTADOS S

$$\mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'}) := \lim_{\eta \to 0^+} \sum_m \left[\frac{\mathbf{d}_{em}\mathbf{d}_{mg}}{\omega_{em} - \omega_k + i\eta} + \frac{\mathbf{d}_{mg}\mathbf{d}_{em}}{\omega_{em} - \omega_{k'} + i\eta} \right].$$

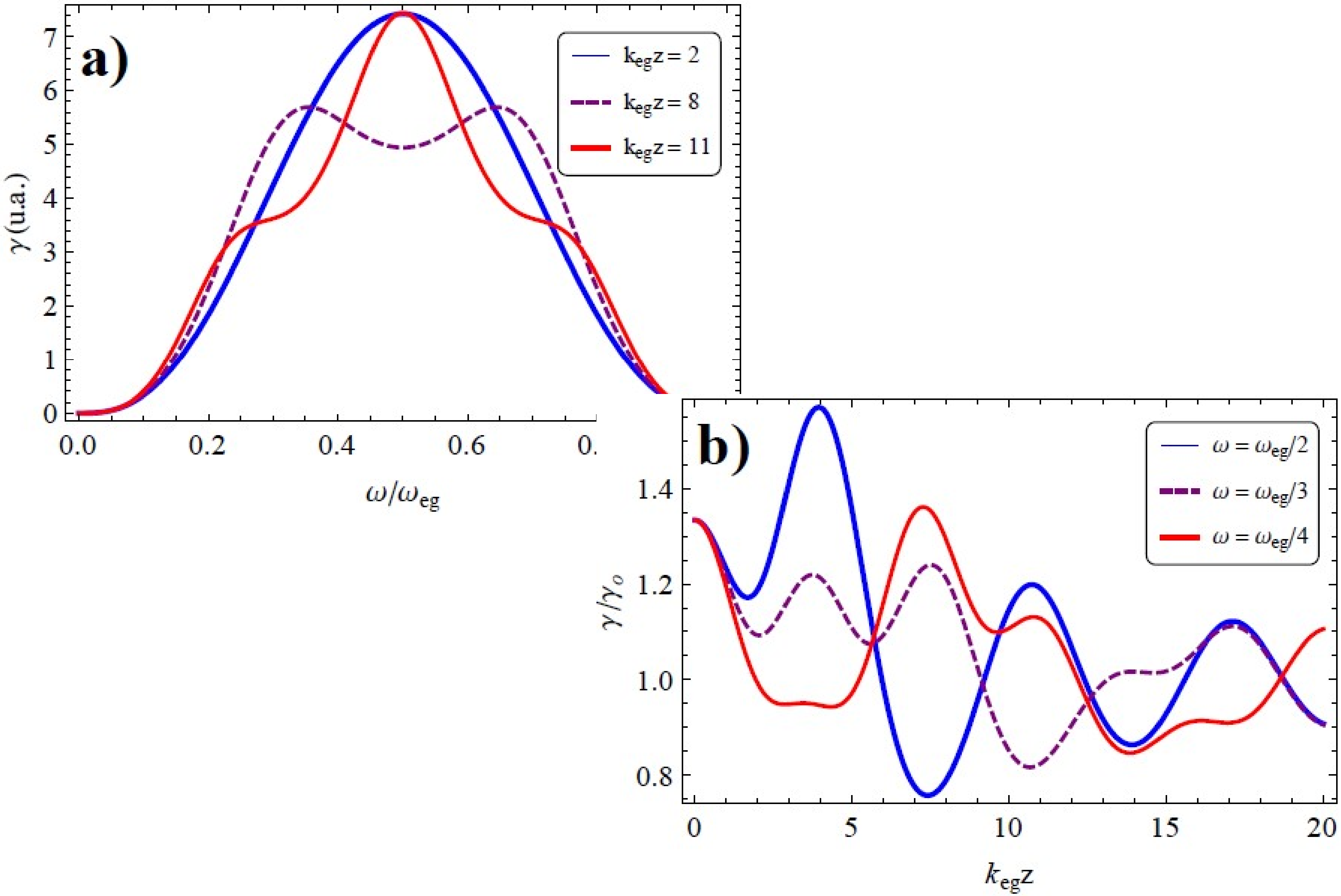
- Para cada transição temos uma forma funcional diferente para o diádico.

- Em uma transição entre estados esfericamente simétricos (do tipo s), temos

$$\boxed{\mathbb{D}(\omega_k, \omega_{k'}) = \lim_{\eta \to 0^+} \sum_n d_{en} d_{ng} \left[\frac{1}{\omega_{en} - \omega_k + i\eta} + \frac{1}{\omega_{en} - \omega_{k'} + i\eta} \right] \mathbb{I} =: D(\omega_k, \omega_{k'})\mathbb{I}.}$$

- Em outras transições, o diádico **não** é proporcional à identidade.

Átomo próximo a uma placa condutora



EEDF = (EE DE UM FÓTON)^2

- Pode-se mostrar que

$$\Gamma(\mathbf{R}_e) = \int_0^{\omega_t} d\omega \gamma_0(\omega) \sum_{a,b} t_{ab}(\omega) P_a(\mathbf{R}_e, \omega) P_b(\mathbf{R}_e, \omega_t - \omega)$$

$$t_{ab}(\omega) = |\mathbb{D}_{ab}(\omega, \omega_t - \omega)|^2 / |\mathbb{D}(\omega, \omega_t - \omega)|^2$$

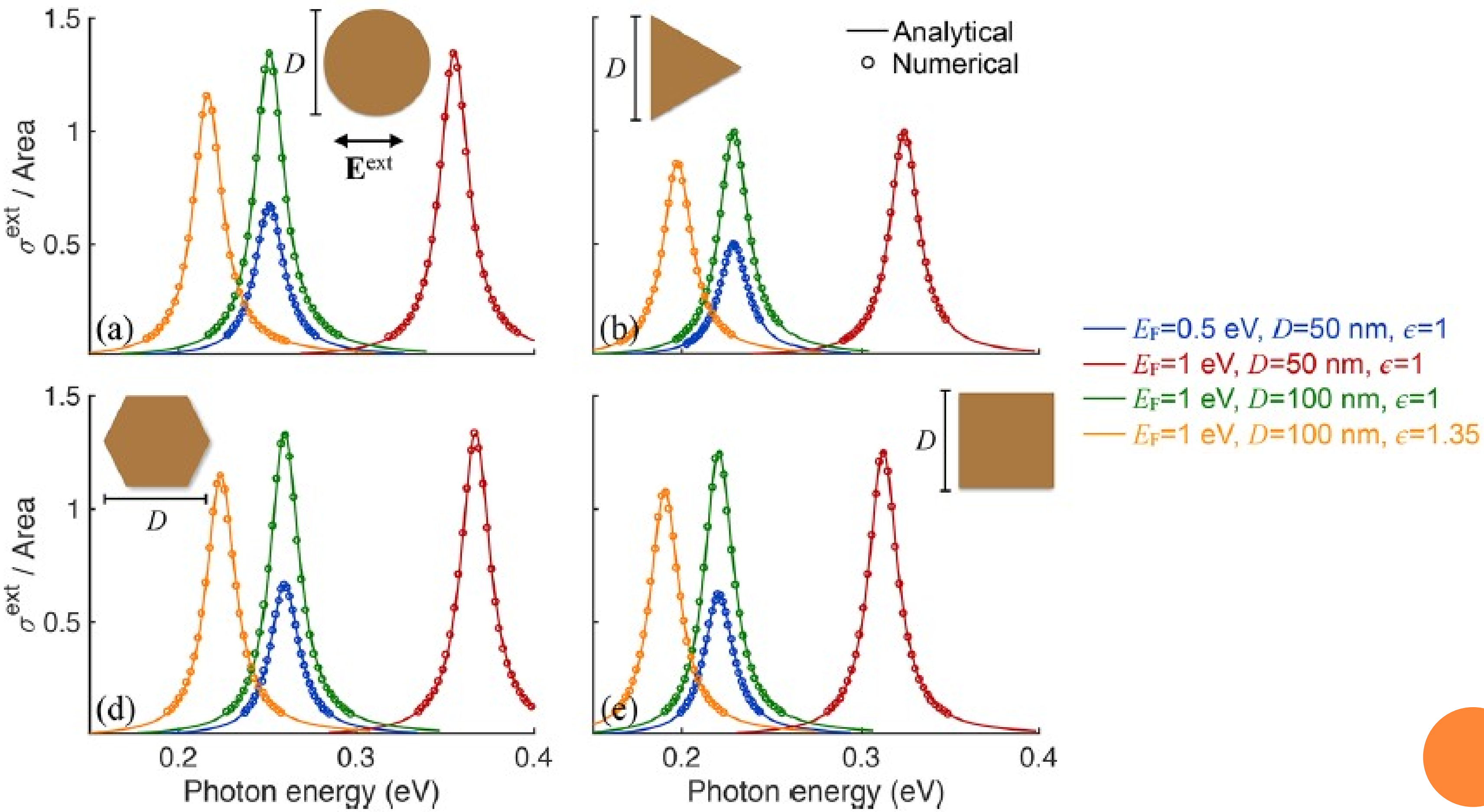
$P_a(\mathbf{R}_e, \omega)$ → Fator Purcell de um emissor localizado na posição $\mathbf{R}_e$, orientado no sentido de $\hat{\mathbf{e}}_a(\mathbf{R}_e, \omega)$ e de frequência de transição ω

- Sabendo **as taxas** de EE de um fóton de um átomo próximo a uma superfície, obtemos imediatamente a densidade espectral de EEDF!

EEDF próximo a nanoestruturas plasmônicas

NANOESTRUTURAS PLASMÔNICAS 2D

- Modelo analítico para qualquer metal



CÁLCULO DOS FATORES PURCELL

- O fator Purcell coincide numericamente com a razão entre as potências dissipadas por um dipolo elétrico oscilante na presença do dado objeto e no espaço livre.

$$P_a(\mathbf{R}_e, \omega) = W_a(\mathbf{R}_e, \omega)/W_0(\omega)$$

Cálculo dos fatores Purcell

- O fator Purcell coincide numericamente com a razão entre as potências dissipadas por um dipolo elétrico oscilante na presença do dado objeto e no espaço livre.

$$P_a(\mathbf{R}_e,\omega) = W_a(\mathbf{R}_e,\omega)/W_0(\omega)$$

$$P_a(\mathbf{R}_e,\omega) = P_{a,nr}(\mathbf{R}_e,\omega) + P_{a,r}(\mathbf{R}_e,\omega)$$

- Absorção:

$$P_{a,nr}(\mathbf{R}_e,\omega) = \frac{6\pi\epsilon_0 c^3}{\omega^4|\mathbf{d}_a|^2}\int d^3\mathbf{R}'\mathrm{Re}\{\mathbf{J}^*(\mathbf{R}',\omega)\cdot\mathbf{E}(\mathbf{R}',\omega)\}$$

- Radiação:

$$P_{a,r}(\mathbf{R}_e,\omega) = \frac{6\pi\epsilon_0 c^3}{\omega^4|\mathbf{d}_a|^2}\int_{R'\to\infty} d\mathbf{A}'\cdot\mathrm{Re}\{\mathbf{E}(\mathbf{R}',\omega)\times\mathbf{H}^*(\mathbf{R}',\omega)\}$$

Canais de decaimento na EEDF

- Emissão de dois plasmons:

$$\frac{\gamma_{pl,pl}(\mathbf{R}_e,\omega)}{\gamma_0(\omega)} = \frac{1}{3}\sum_a P_{a,nr}(\mathbf{R}_e,\omega)P_{a,nr}(\mathbf{R}_e,\omega_t-\omega)$$

- Emissão de um plasmon e um fóton:

$$\frac{\gamma_{ph,pl}(\mathbf{R}_e,\omega)}{\gamma_0(\omega)} = \frac{1}{3}\sum_a [P_{a,nr}(\mathbf{R}_e,\omega)P_{a,r}(\mathbf{R}_e,\omega_t-\omega) + P_{a,r}(\mathbf{R}_e,\omega)P_{a,nr}(\mathbf{R}_e,\omega_t-\omega)]$$

- Emissão de dois fótons:

$$\frac{\gamma_{ph,ph}(\mathbf{R}_e,\omega)}{\gamma_0(\omega)} = \frac{1}{3}\sum_a P_{a,r}(\mathbf{R}_e,\omega)P_{a,r}(\mathbf{R}_e,\omega_t-\omega)$$

Potência dissipada por absorção

$$\mathbf{J}(\mathbf{R}', \omega) = \mathbf{K}(\mathbf{r}', \omega)\delta(z') = \sigma(\omega) f(\mathbf{r}')\mathbf{E}_{||}(\mathbf{r}', \omega)\delta(z')$$

POTÊNCIA DISSIPADA POR ABSORÇÃO

$$\mathbf{J}(\mathbf{R}',\omega) = \mathbf{K}(\mathbf{r}',\omega)\delta(z') = \sigma(\omega)f(\mathbf{r}')\mathbf{E}_{||}(\mathbf{r}',\omega)\delta(z')$$

+

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u},\omega) = \sum_{\alpha} \frac{c_\alpha}{1-\eta(\omega)/\eta_\alpha}\mathbf{V}_\alpha(\mathbf{u}),\, c_\alpha = \int d^2\mathbf{u}\,\mathbf{V}^*_\alpha(\mathbf{u})\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}^{ext}(\mathbf{u},\omega)$$

$$\mathbf{E}^{ext}(\mathbf{R}',\omega) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\nabla\mathbf{d}_a\cdot\nabla|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^{-1}$$

Potência dissipada por absorção

$$\mathbf{J}(\mathbf{R}',\omega) = \mathbf{K}(\mathbf{r}',\omega)\delta(z') = \sigma(\omega)f(\mathbf{r}')\mathbf{E}_{||}(\mathbf{r}',\omega)\delta(z')$$

+

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u},\omega) = \sum_{\alpha} \frac{c_\alpha}{1-\eta(\omega)/\eta_\alpha}\mathbf{V}_\alpha(\mathbf{u}),\, c_\alpha = \int d^2\mathbf{u}\,\mathbf{V}^*_\alpha(\mathbf{u})\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}^{ext}(\mathbf{u},\omega)$$

$$\mathbf{E}^{ext}(\mathbf{R}',\omega) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\nabla\mathbf{d}_a\cdot\nabla|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^{-1}$$

+

$$\int d^2\mathbf{u}\,\mathbf{V}^*_\alpha(\mathbf{u})\cdot\mathbf{V}_{\alpha'}(\mathbf{u}) = \delta_{\alpha\alpha'}.$$

Potência dissipada por absorção

$$\mathbf{J}(\mathbf{R}',\omega) = \mathbf{K}(\mathbf{r}',\omega)\delta(z') = \sigma(\omega)f(\mathbf{r}')\mathbf{E}_{||}(\mathbf{r}',\omega)\delta(z')$$

+

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u},\omega) = \sum_{\alpha} \frac{c_\alpha}{1-\eta(\omega)/\eta_\alpha}\mathbf{V}_\alpha(\mathbf{u}),\ c_\alpha = \int d^2\mathbf{u}\,\mathbf{V}^*_\alpha(\mathbf{u})\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}^{ext}(\mathbf{u},\omega)$$

$$\mathbf{E}^{ext}(\mathbf{R}',\omega) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\nabla\mathbf{d}_a\cdot\nabla|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^{-1}$$

+

$$\int d^2\mathbf{u}\,\mathbf{V}^*_\alpha(\mathbf{u})\cdot\mathbf{V}_{\alpha'}(\mathbf{u}) = \delta_{\alpha\alpha'}.$$

$$P_{a,nr}(\mathbf{R}_e,\omega) = \frac{3c^3}{2D^3\omega^3}\mathrm{Im}\sum_\alpha \hat{\mathbf{e}}_a\cdot\frac{\mathbf{F}_\alpha(\mathbf{R}_e)\otimes\mathbf{F}^*_\alpha(\mathbf{R}_e)}{1/\eta(\omega)-1/\eta_\alpha}\cdot\hat{\mathbf{e}}_a.$$

$$\mathbf{F}_\alpha(\mathbf{R}_e) = \int d^2\mathbf{u}'\frac{v_\alpha(\mathbf{u}')(\mathbf{R}_e/D-\mathbf{u}')}{|\mathbf{R}_e/D-\mathbf{u}'|^3}$$

Potência dissipada por radiação

- O sistema é localizado espacialmente, logo, podemos expandir em multipolos. A primeira contribuição para a potência irradiada pelo sistema é

$$P_{a,r}(\mathbf{R}_e,\omega) \simeq \frac{|\mathbf{d}_a + \mathbf{d}_{a,ind}(\mathbf{R}_e,\omega)|^2}{|\mathbf{d}_a|^2}$$

$$\mathbf{d}_{a,ind}(\mathbf{R}_e,\omega) = \int d^2\mathbf{r}\,\mathbf{r}\,\rho_{2D}(\mathbf{r},\omega)$$

$$\rho_{2D}(\mathbf{r},\omega) = \frac{4\pi\epsilon_0}{D}\sum_\alpha \frac{c_\alpha}{1/\eta_\alpha - 1/\eta(\omega)} v_\alpha(\mathbf{u})$$

Potência dissipada por radiação

- O sistema é localizado espacialmente, logo, podemos expandir em multipolos. A primeira contribuição para a potência irradiada pelo sistema é

$$P_{a,r}(\mathbf{R}_e,\omega) \simeq \frac{|\mathbf{d}_a + \mathbf{d}_{a,ind}(\mathbf{R}_e,\omega)|^2}{|\mathbf{d}_a|^2}$$

$$\mathbf{d}_{a,ind}(\mathbf{R}_e,\omega) = \int d^2\mathbf{r}\,\mathbf{r}\,\rho_{2D}(\mathbf{r},\omega)$$

$$\rho_{2D}(\mathbf{r},\omega) = \frac{4\pi\epsilon_0}{D}\sum_\alpha \frac{c_\alpha}{1/\eta_\alpha - 1/\eta(\omega)} v_\alpha(\mathbf{u})$$

$$P_{a,r}(\mathbf{R}_e,\omega) = \left|\hat{\mathbf{e}}_a + \sum_\alpha \frac{\zeta_\alpha \otimes \mathbf{F}^*_\alpha(\mathbf{R}_e)}{1/\eta_\alpha - 1/\eta(\omega)}\cdot\hat{\mathbf{e}}_a\right|^2. \quad \zeta_\alpha = \int d^2\mathbf{u}\,\mathbf{u}\,v_\alpha(\mathbf{u})$$

Resultados aproximados: modelo de Drude

$$P_{a,nr}(\mathbf{R}_e, \omega) \simeq \sum_{q=1}^{N} \frac{A_{a,q}}{\omega^2} \frac{1/2\tau}{(\omega - \omega_q)^2 + (1/2\tau)^2}$$

$$A_{a,q} = \frac{3c^3\omega_p^2 t}{16\pi D^4 \omega_q^2} \sum_{j=1}^{g_q} \left|\hat{\mathbf{e}}_a \cdot \mathbf{F}_{q,j}(\mathbf{R}_e)\right|^2 .$$

Resultados aproximados: modelo de Drude

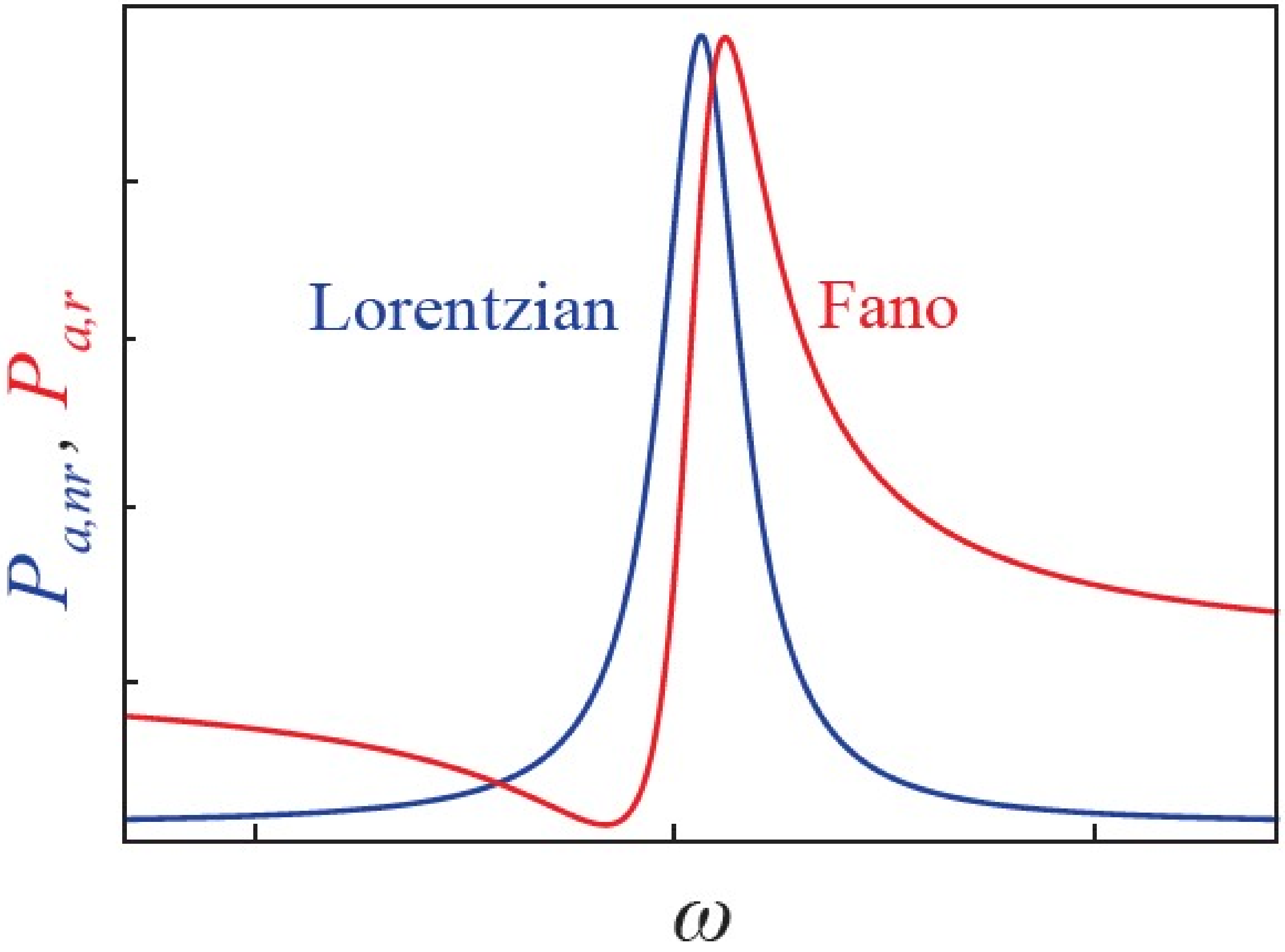
$$P_{a,nr}(\mathbf{R}_e,\omega) \simeq \sum_{q=1}^{N} \frac{A_{a,q}}{\omega^2} \frac{1/2\tau}{(\omega-\omega_q)^2+(1/2\tau)^2}$$

$$A_{a,q} = \frac{3c^3\omega_p^2 t}{16\pi D^4 \omega_q^2} \sum_{j=1}^{g_q} |\hat{\mathbf{e}}_a \cdot \mathbf{F}_{q,j}(\mathbf{R}_e)|^2 \,.$$

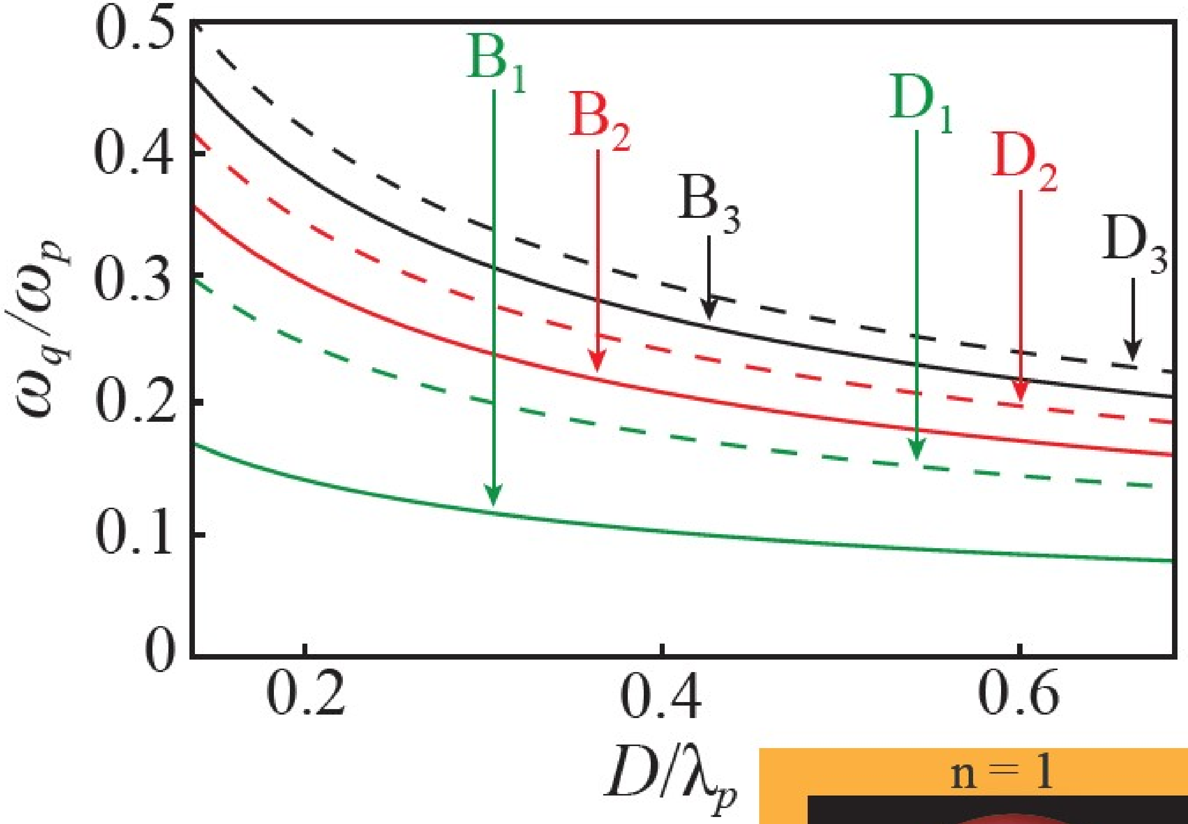
$$P_{a,r}(\mathbf{R}_e,\omega) = 1 + \sum_{q=1}^{N} \frac{(\omega-\omega_q+f_{a,q}/2\tau)^2 + B_{a,q}\times(1/2\tau)}{(\omega-\omega_q)^2+(1/2\tau)^2} - N$$

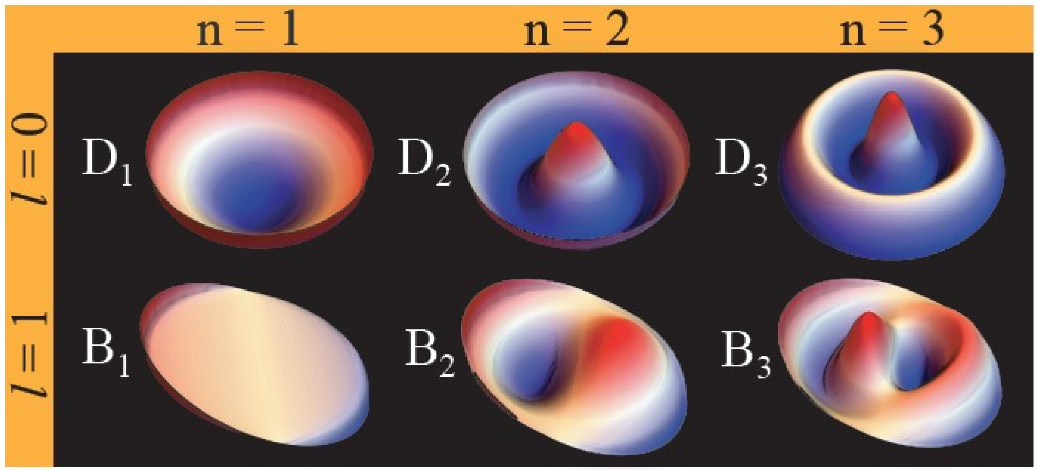
$$f_{a,q} = \frac{\omega_p^2 \tau t}{4\pi D\omega_q} \sum_{j=1}^{g_q} \mathrm{Re}\left[\hat{\mathbf{e}}_a \cdot \mathbf{F}^*_{q,j}(\mathbf{R}_e)\zeta^{\parallel}_{a;q,j}\right]$$

RESULTADOS APROXIMADOS: MODELO DE DRUDE

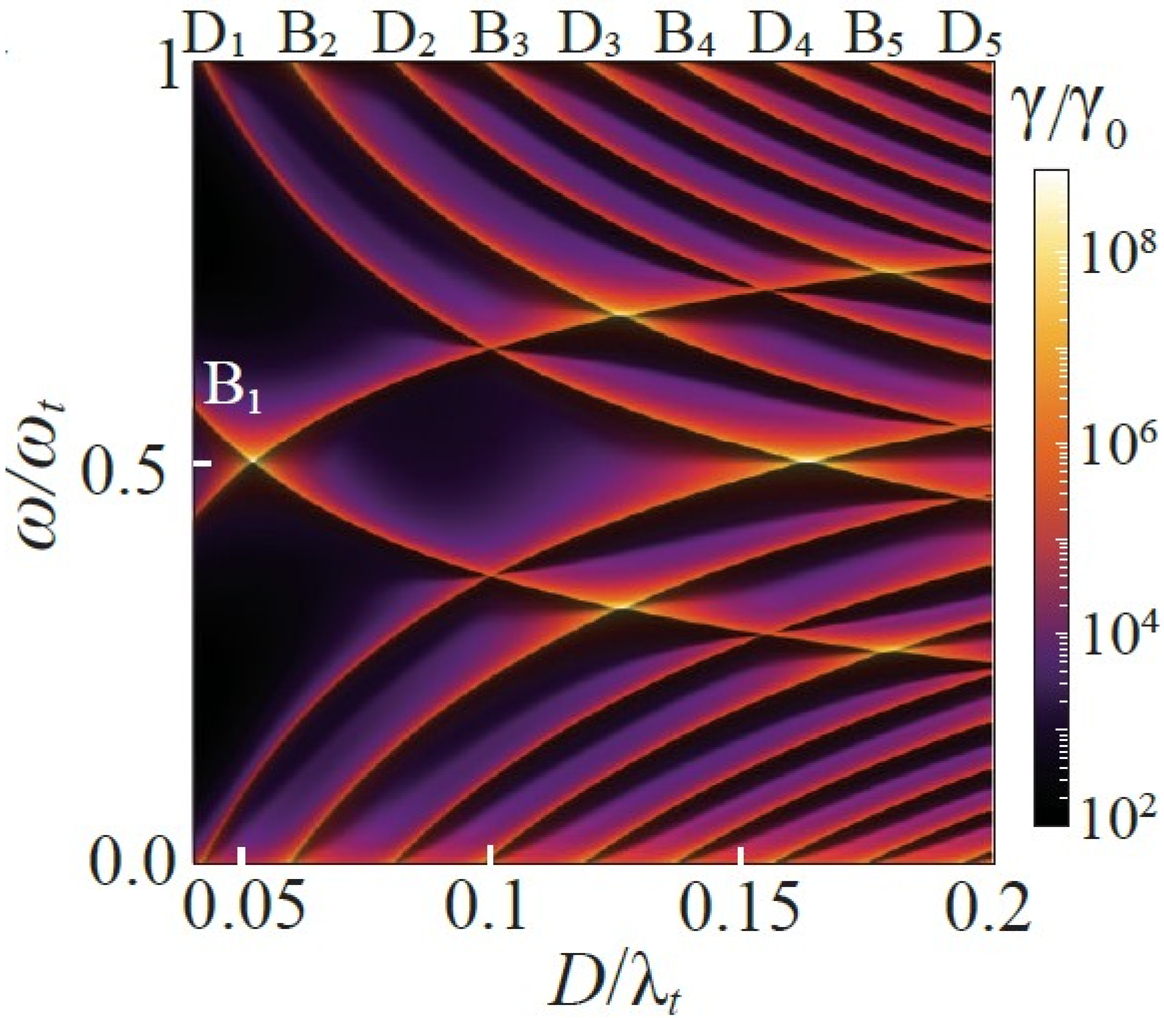


RESULTADOS NUMÉRICOS PARA UM NANODISCO



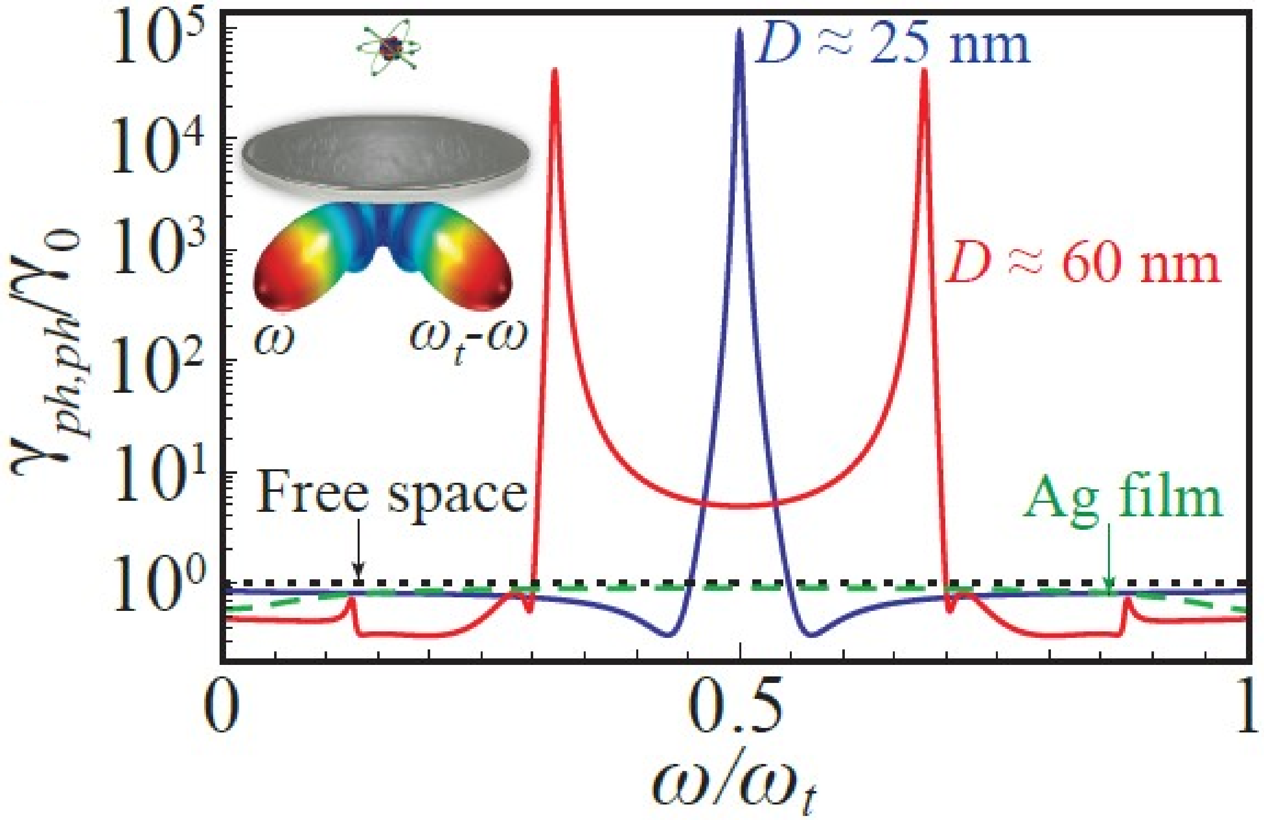


EEDF próximo a um nanodisco de Ag



EEDF PRÓXIMO A UM NANODISCO DE AG

- Nanoestruturas são mais eficientes na geração de fótons do que camadas infinitas.

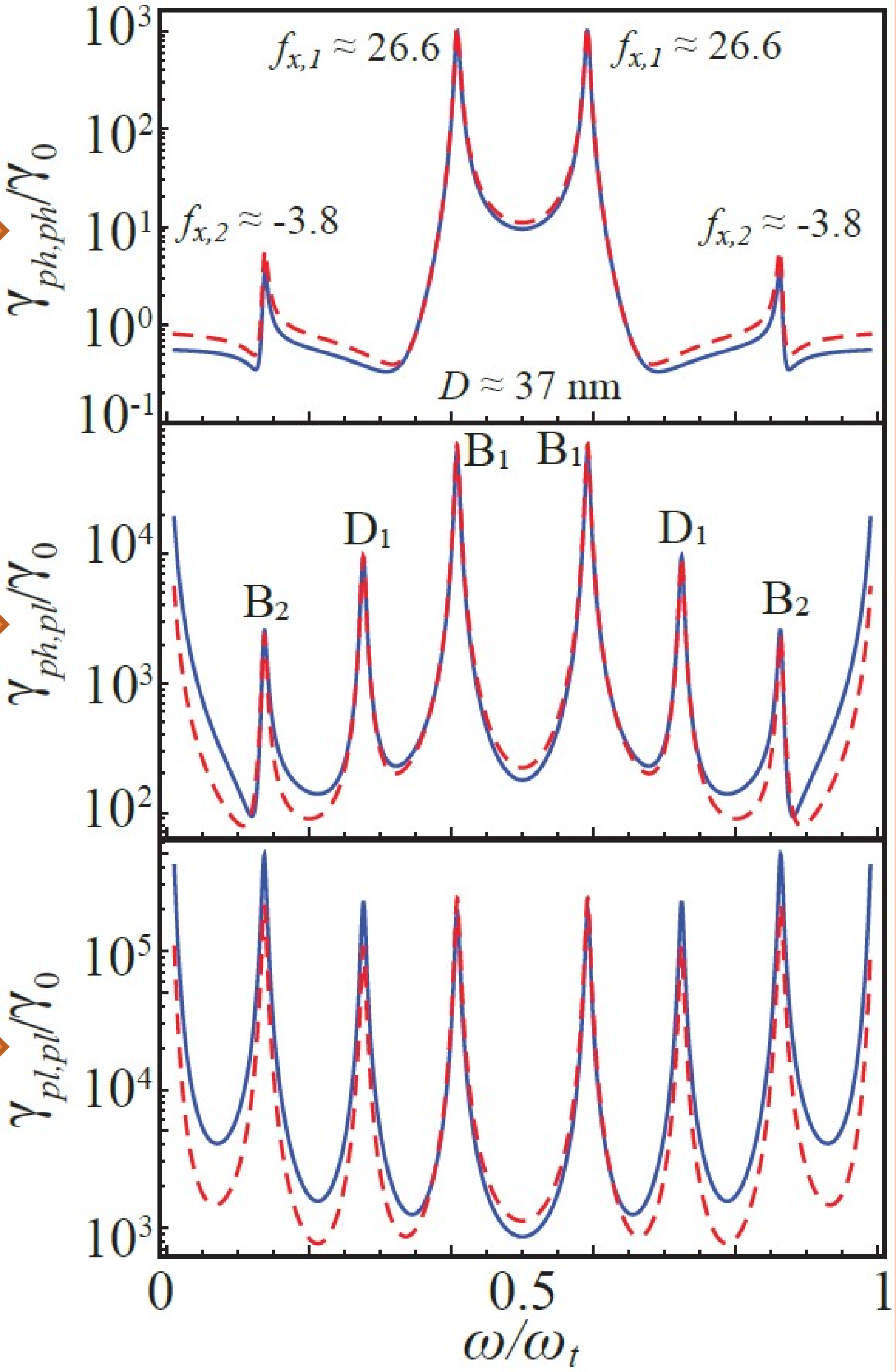


EEDF PRÓXIMO A UM NANODISCO DE AG

Canal fóton-fóton

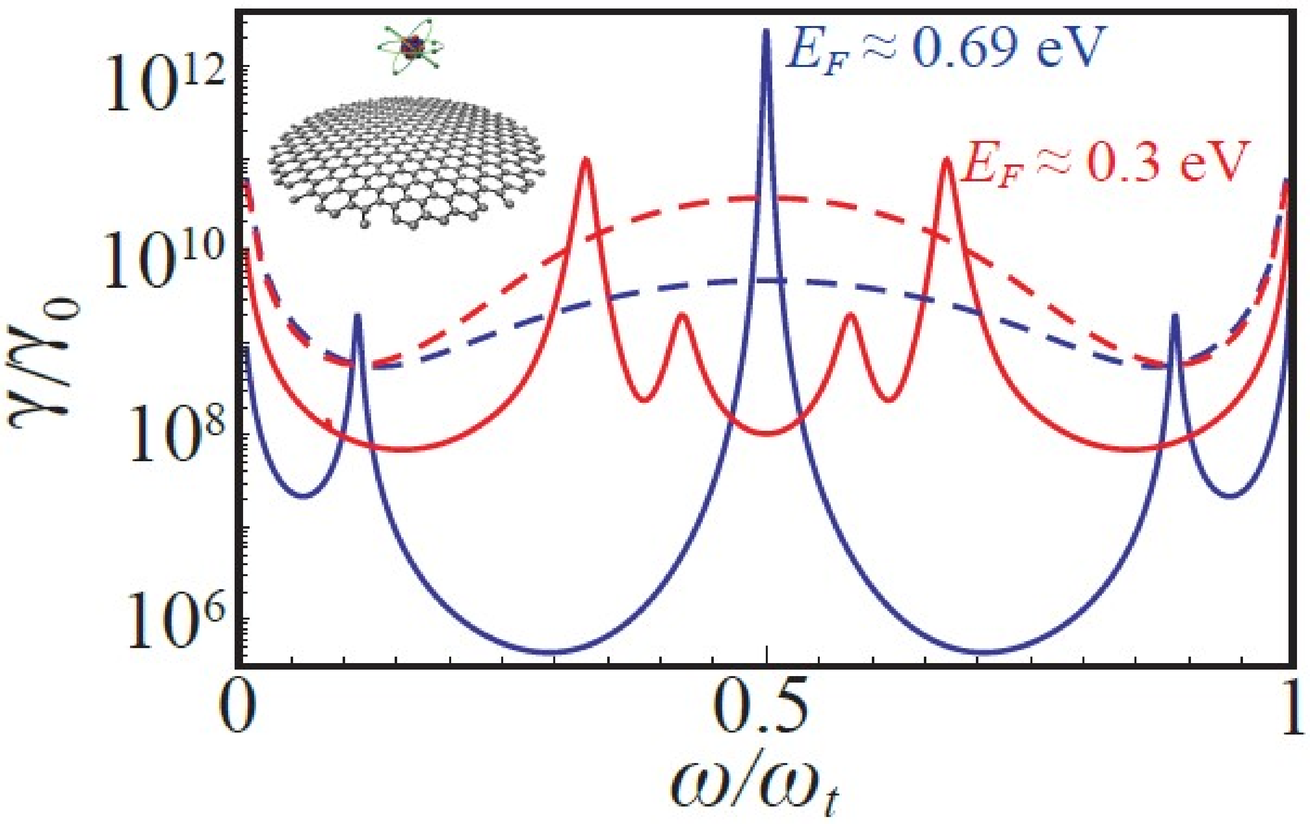
Canal fóton-plasmon

Canal plasmon-plasmon



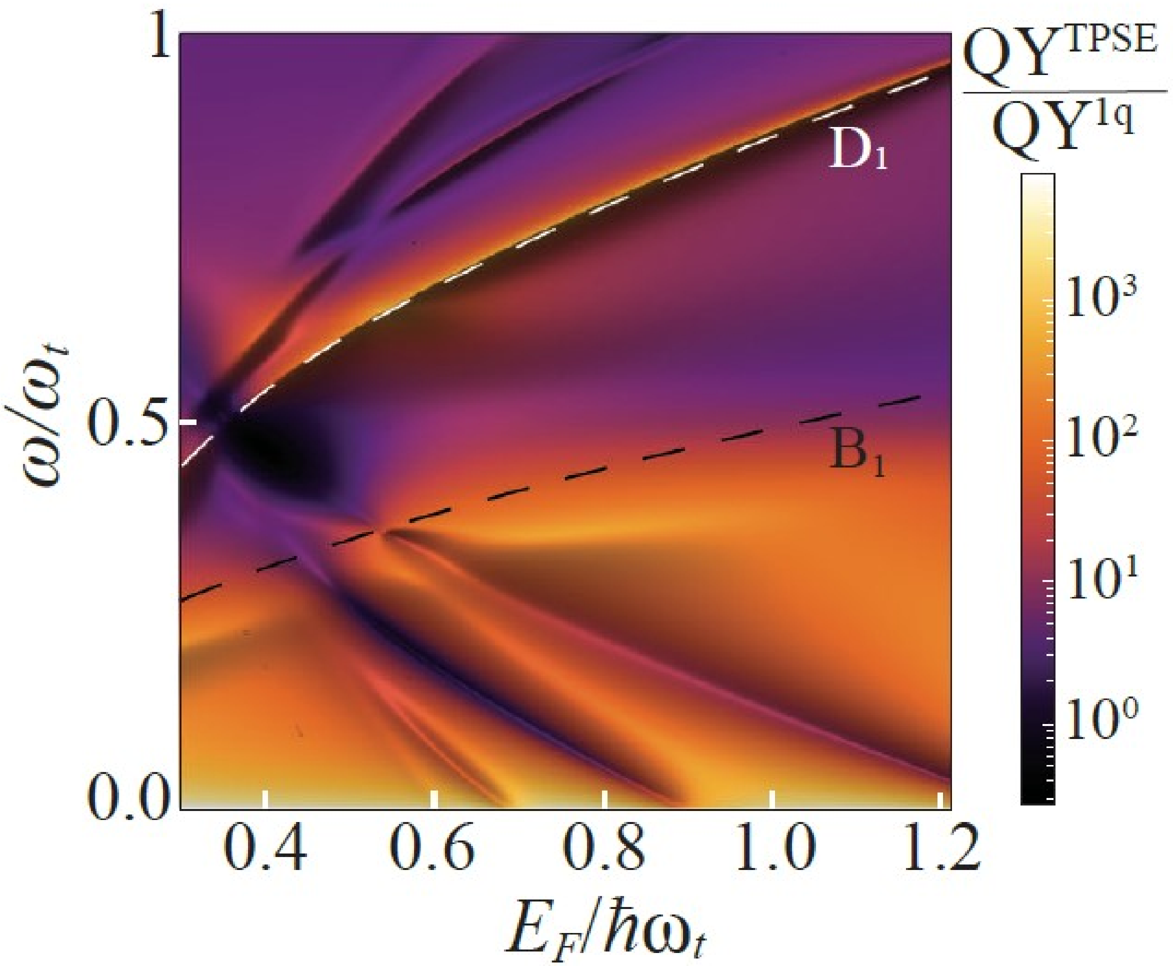
EEDF PRÓXIMO A UM NANODISCO DE GRAFENO

- Nanoestruturas de grafeno permitem um controle do espectro de emissão maior do que uma camada infinita.



EEDF PRÓXIMO A UM NANODISCO DE GRAFENO

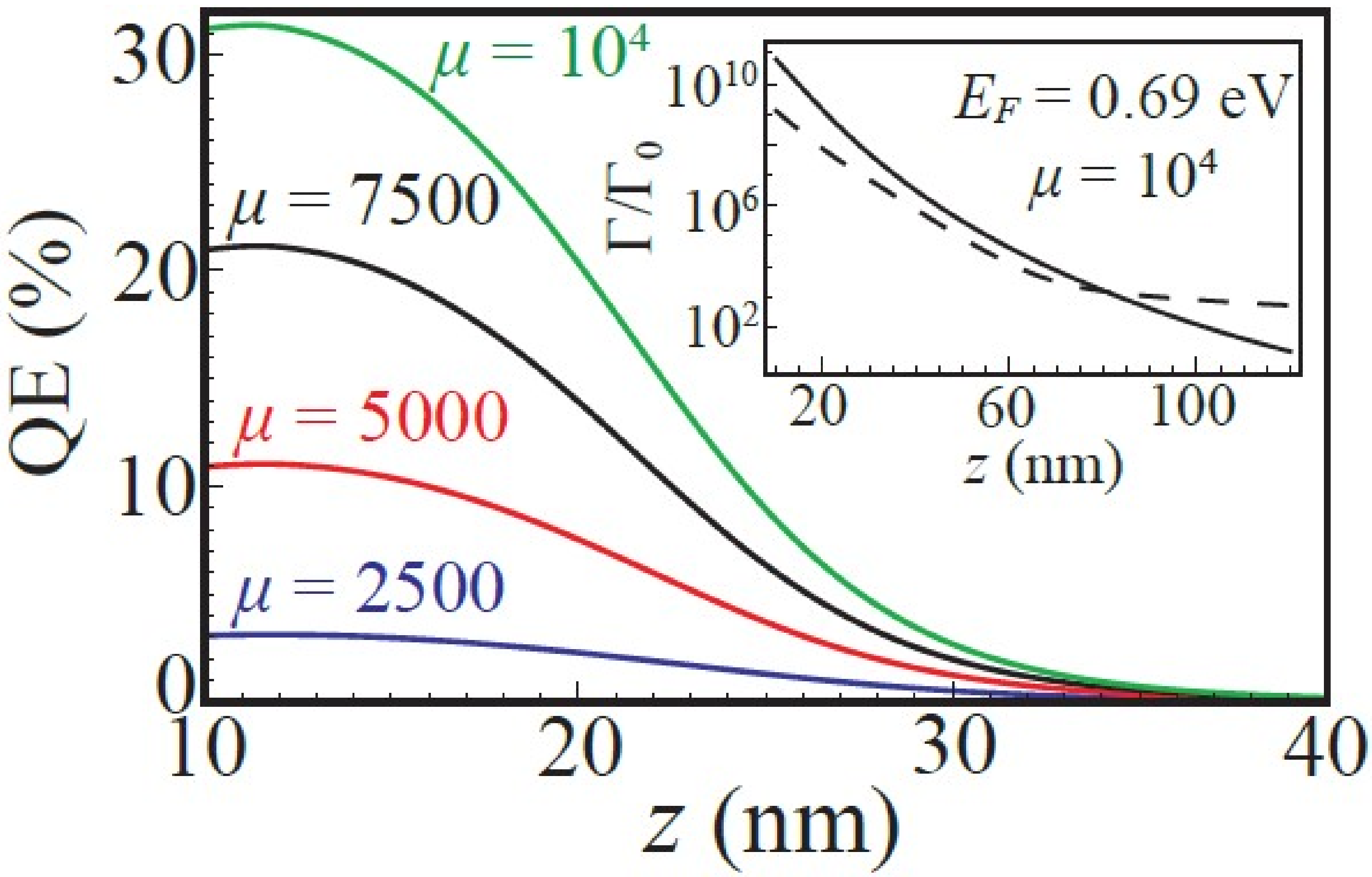
- Gerar 1 **FÓTON** via EEDF pode ser mais eficiente do que pela emissão direta de 1 quantum



O modo D1, apesar de não irradiar, na EEDF contribui para a geração de fótons!

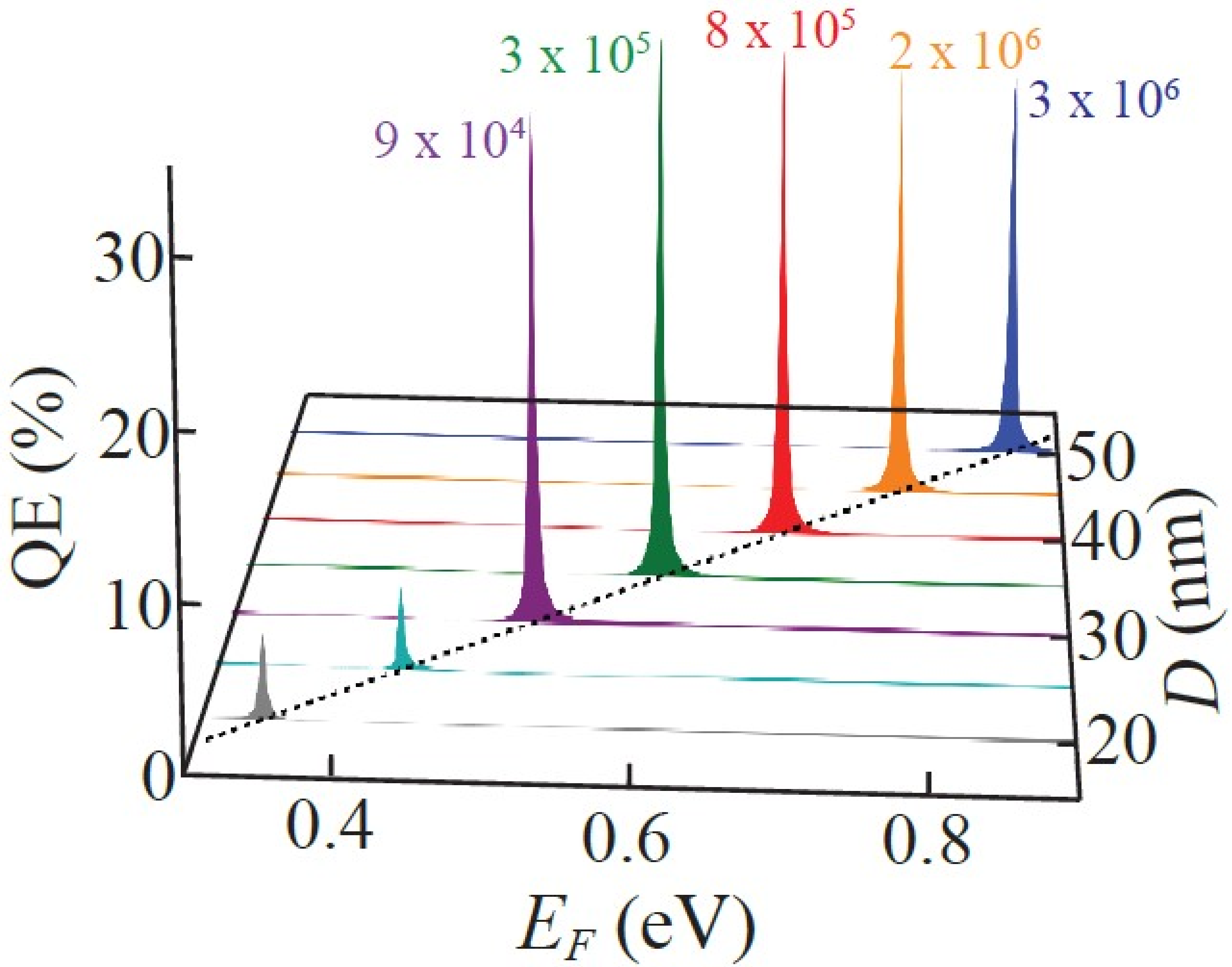
EEDF próximo a um nanodisco de grafeno

- Tudo isso em um sistema onde a EEDF é capaz de competir com outras transições de primeira ordem!



EEDF PRÓXIMO A UM NANODISCO DE GRAFENO

- Notemos que existem valores ótimos dos parâmetros do sistema. Em todos os casos existe uma grande geração de fótons.



Conclusões

- Nanoestruturas plasmônicas geram um grande aumento da EEDF.
- O espectro de emissão possui assinaturas dos diferentes canais de decaimentos.
- O espectro de emissão é muito sensível aos parâmetros do sistema (tamanho, dopagem, mobilidade)
- Grande produção de fótons reais pode ser alcançada nesses sistemas, ao contrário do que ocorre em outros sistemas estudados em trabalhos anteriores.

Obrigado!