

PLASMÔNICA EM NANOESTRUTURAS (QUASE-)2D

Yuri Muniz

PLASMÔNICA

- O que é um plasmon?



PLASMÔNICA

- O que é um plasmon?

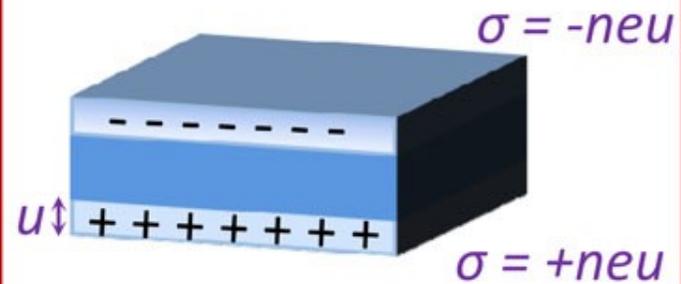


PLASMÔNICA

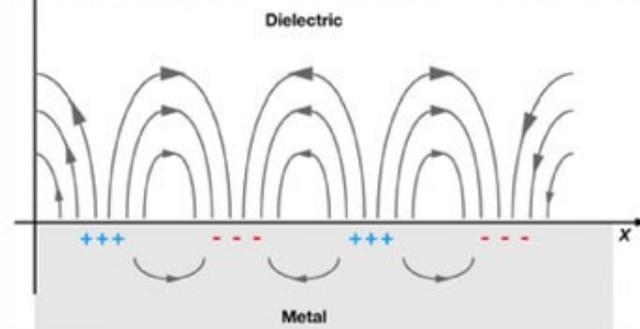
- O que é um plasmon?



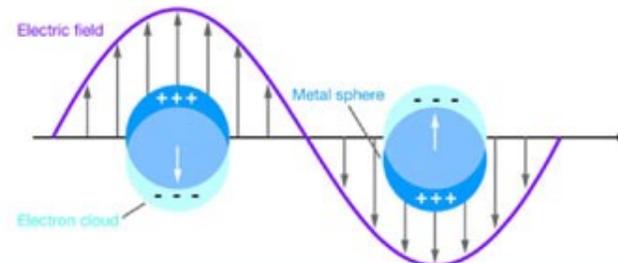
(a) Volume or Bulk Plasmon



(b) Surface Plasmon Polariton



(c) Localised surface Plasmon



PLASMÔNICA

- O que é plasmônica?

"You just have Maxwell's equations, some material properties and some boundary conditions, all classical stuff - what's new about that?"

Prefácio do livro *Plasmonics: fundamentals and applications*.



PLASMÔNICA

- O que é plasmônica?

"You just have Maxwell's equations, some material properties and some boundary conditions, all classical stuff - what's new about that?"

Prefácio do livro *Plasmonics: fundamentals and applications*.

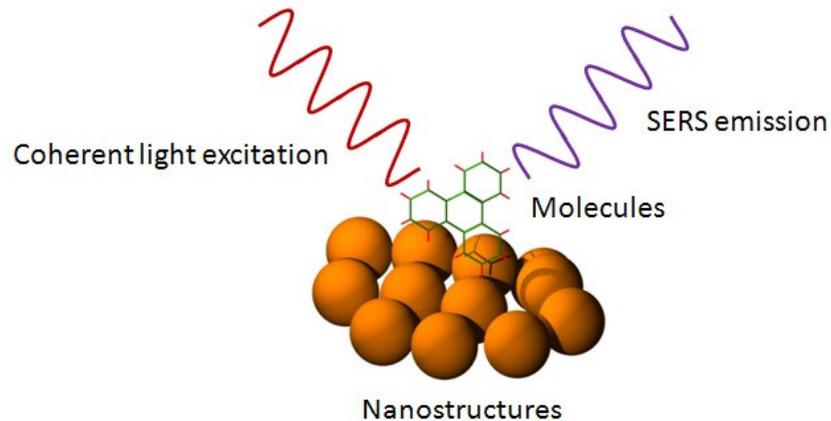
Física!

- Confinamento da luz em volumes menores que seu comprimento de onda (Para além do limite de difração!)
- Extremo aumento da intensidade do campo (Terreno fértil para o estudo de física de superfícies e ótica não-linear!)



PLASMÔNICA – ALGUMAS POSSÍVEIS APLICAÇÕES

○ *Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*



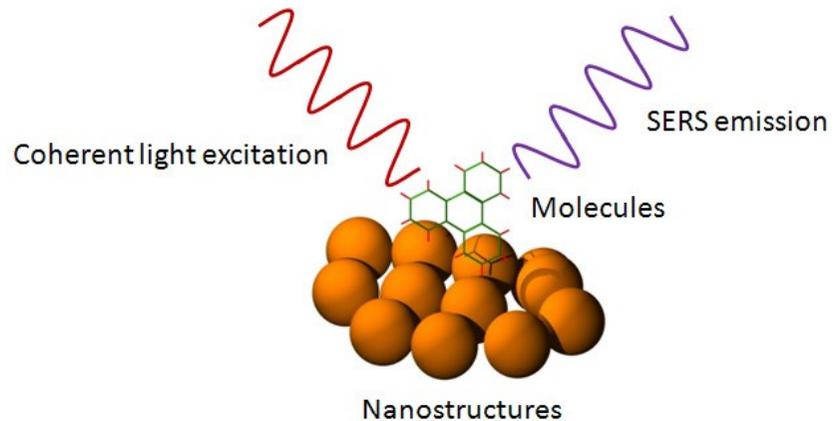
- Espectroscopia;
- *(Bio)sensing*;
- Física forense(?);
- Tratamento de câncer(?).

Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, **13**, 11551–11567



PLASMÔNICA – ALGUMAS POSSÍVEIS APLICAÇÕES

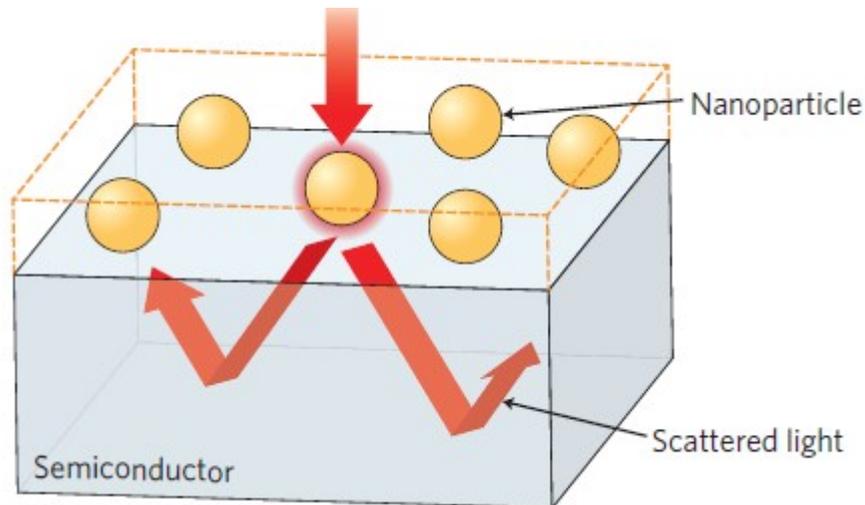
○ *Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*



- Espectroscopia;
- (Bio)sensing;
- Física forense(?);
- Tratamento de câncer(?).

Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 11551–11567

○ Células solares plasmônicas

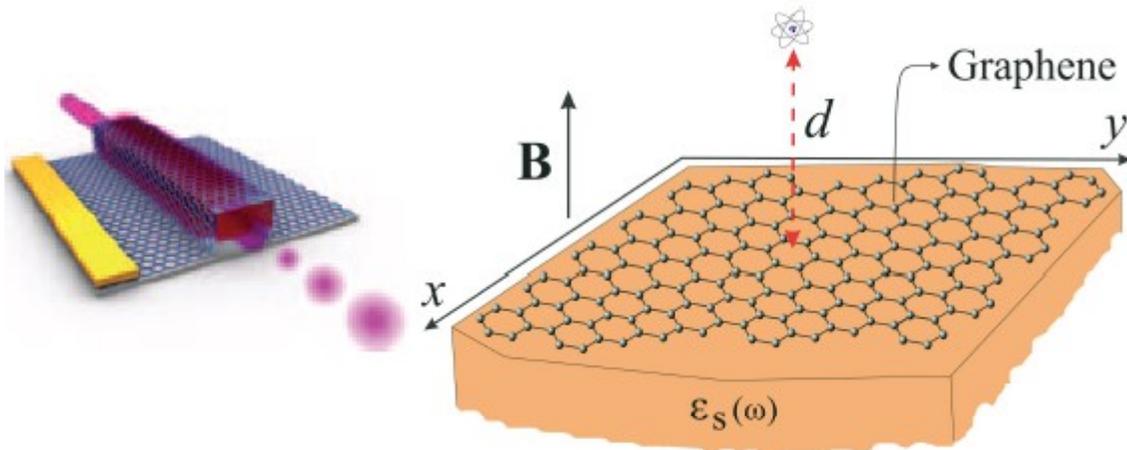


Nature photonics, 6, 130–132(2012)



PLASMÔNICA EM SISTEMAS 2D - GRAFENO

○ Propriedades plasmônicas ajustáveis

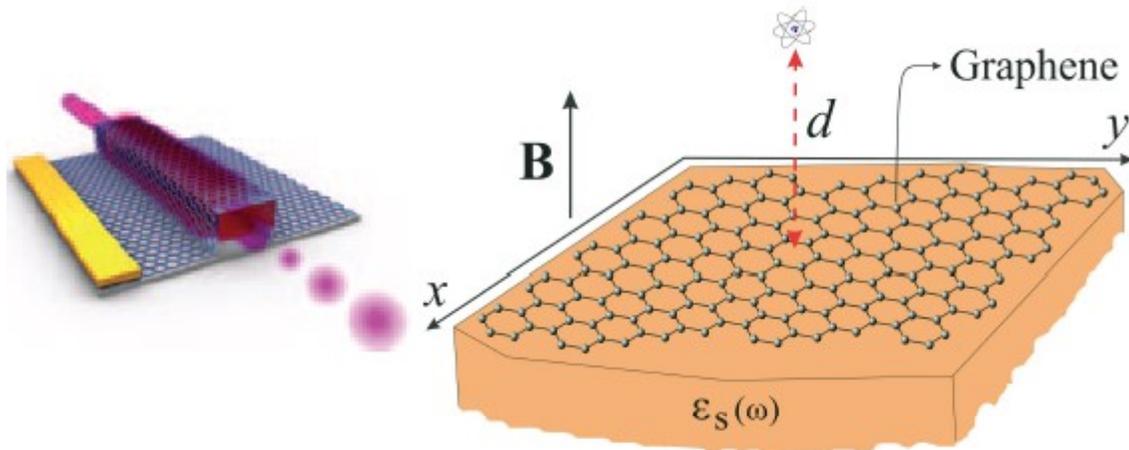


- Nature photonics, **6**, 749–758(2012)
- Phys. Rev. B **92**, 205415 (2015)
- Phys. Rev. A **90** 052511(2014)



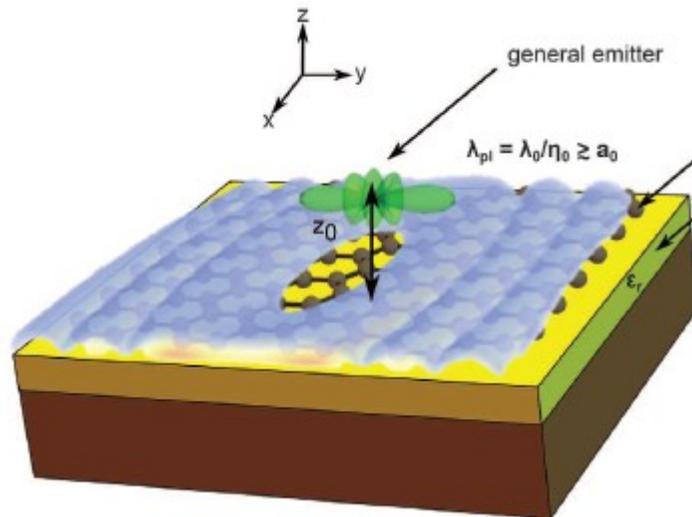
PLASMÔNICA EM SISTEMAS 2D - GRAFENO

- Propriedades plasmônicas ajustáveis



- Nature photonics, **6**, 749–758(2012)
- Phys. Rev. B **92**, 205415 (2015)
- Phys. Rev. A **90** 052511(2014)

- Processos em EDQ muito fracos podem ser alcançados

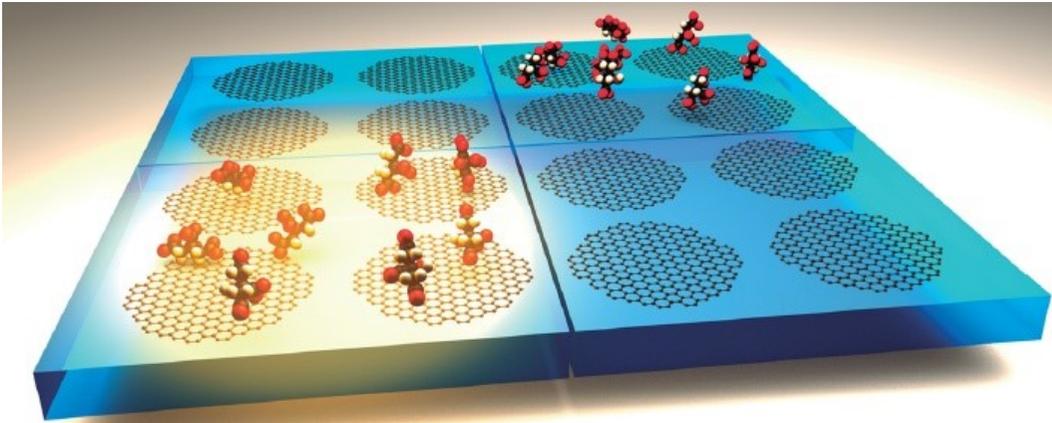


Science 2016, **353**, 6296, 263-269



PLASMÔNICA EM SISTEMAS 2D - GRAFENO

- Aumento e controle da interação radiação-matéria

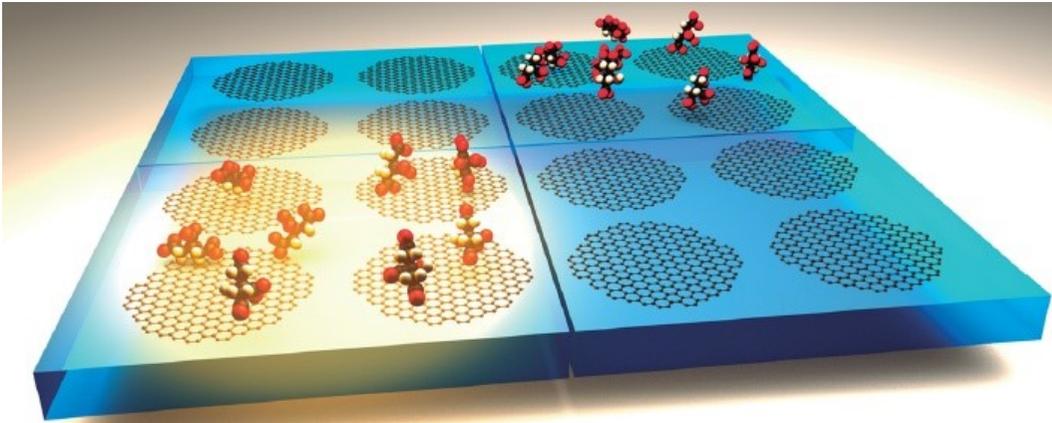


- ACS Photonics 2017, 4, 1831–1838
- ACS Photonics 2018, 5, 8, 3282-3290



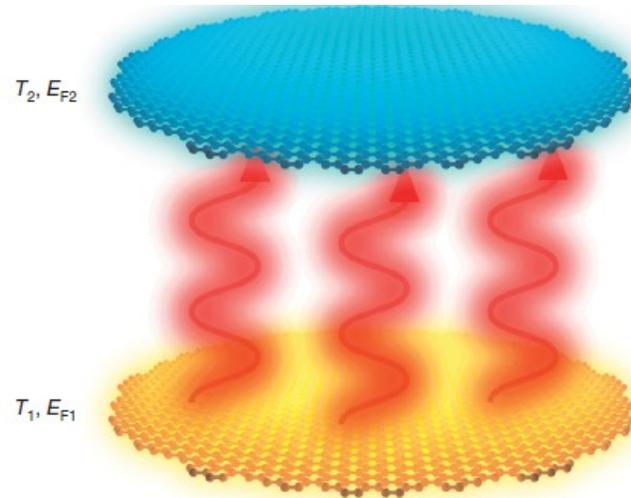
PLASMÔNICA EM SISTEMAS 2D - GRAFENO

- Aumento e controle da interação radiação-matéria



•ACS Photonics 2017, 4, 1831–1838
•ACS Photonics 2018, 5, 8, 3282-3290

- Transferência de calor por radiação

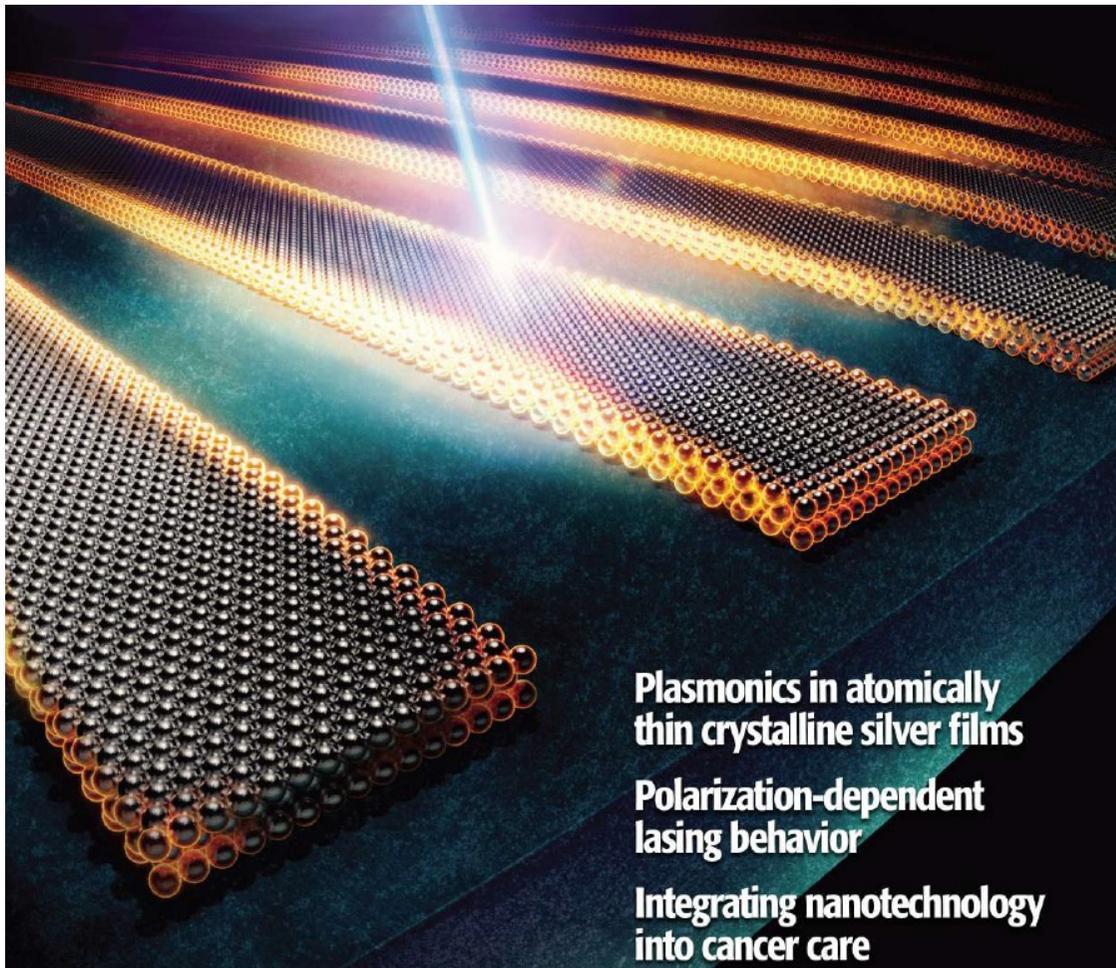


Nature Communications, 8, 2 (2017)



PLASMÔNICA EM SISTEMAS 2D – METAIS NOBRES

- Plasmons em uma variedade maior de frequências;
- Regime de validade da descrição clássica;
- O que há de diferente em relação ao grafeno?



- ACS NANO,13, 7 (2019)
- Nature Photonics, 8, 328-333 (2019)



OBJETIVOS DA APRESENTAÇÃO

- Revisar plasmons (volumétricos) em metais;
- Entender algumas características de plasmons de superfície;
- Entender um pouco sobre plasmons em nanopartículas;
- **Objetivo final:** aprender uma descrição analítica da resposta plasmônica de nanoestruturas 2D.
- **Requisitos:** Física 3 Eletromagnetismo 2



PLASMONS VOLUMÉTRICOS

- Modelo de Drude para metais: $m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}$


$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad \omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$$



PLASMONS VOLUMÉTRICOS

- Modelo de Drude para metais: $m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}$


$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad \omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$$

- Relação de dispersão para modos TE: $K^2 = \varepsilon(\mathbf{K}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2}$.



PLASMONS VOLUMÉTRICOS

- Modelo de Drude para metais: $m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}$

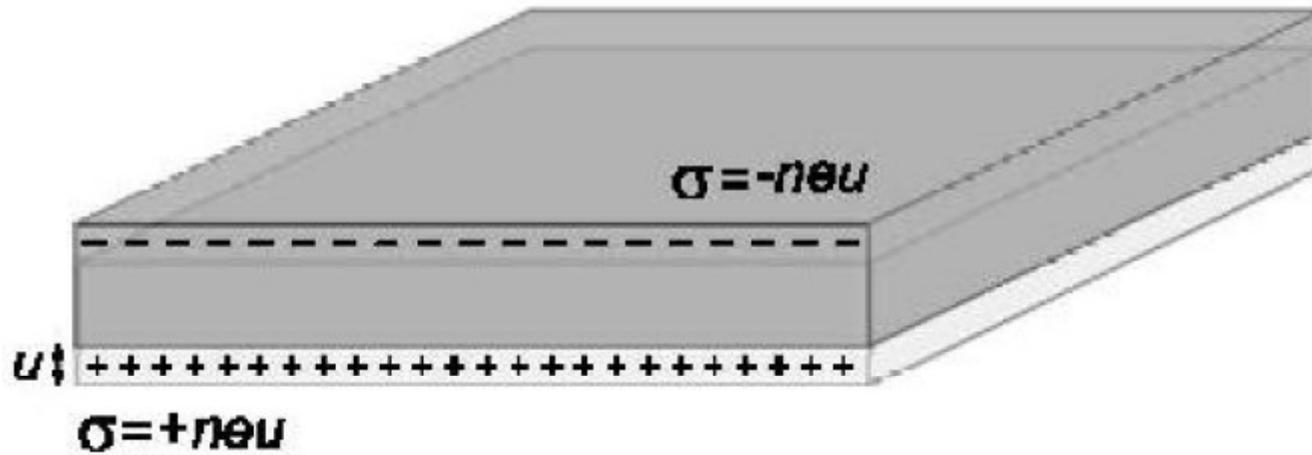

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad \omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$$

- Relação de dispersão para modos TE: $K^2 = \varepsilon(\mathbf{K}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2}$.
- No entanto, em meios materiais existem modos longitudinais, que satisfazem $\varepsilon(\mathbf{K}, \omega) = 0$,


$$\left\{ \begin{array}{l} \omega = \omega_p \rightarrow \text{Modelo de Drude sem dissipação} \\ \omega^2 = \omega_p^2 + \frac{6E_F K^2}{5m} \rightarrow \text{FMC} \end{array} \right.$$

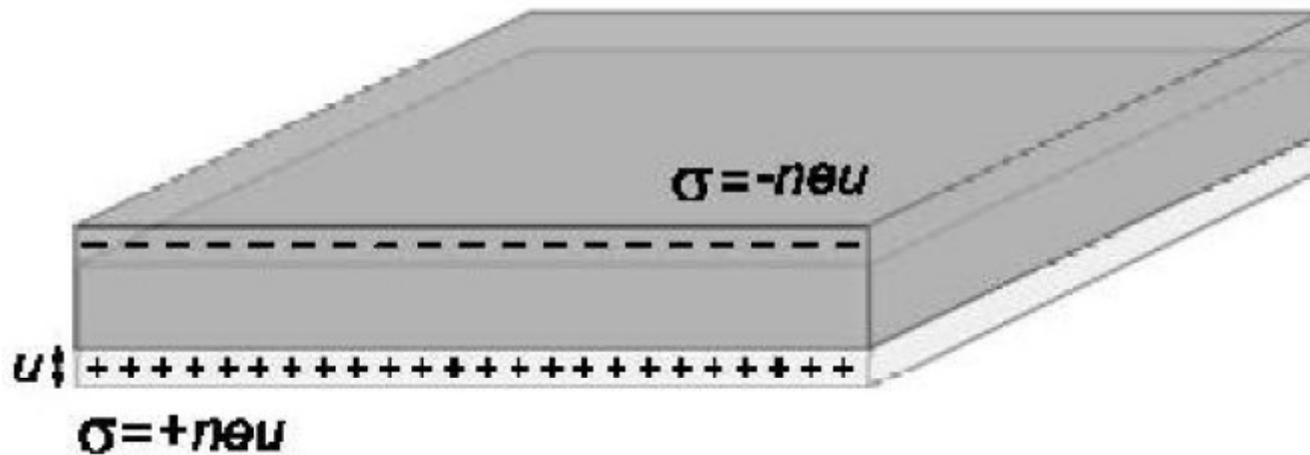

PLASMONS VOLUMÉTRICOS

- Modelo de oscilações longitudinais do gás de elétrons



PLASMONS VOLUMÉTRICOS

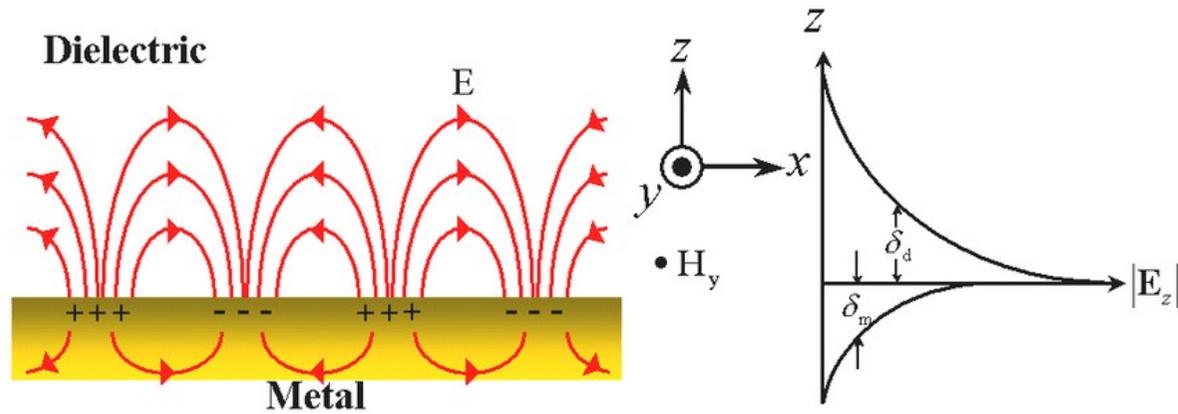
- Modelo de oscilações longitudinais do gás de elétrons



$$\left\{ \begin{array}{l} nm\ddot{u} = -ne\mathbf{E} \\ \mathbf{E} = \frac{neu}{\epsilon_0} \end{array} \right. \longrightarrow \ddot{u} + \omega_p^2 u = 0.$$



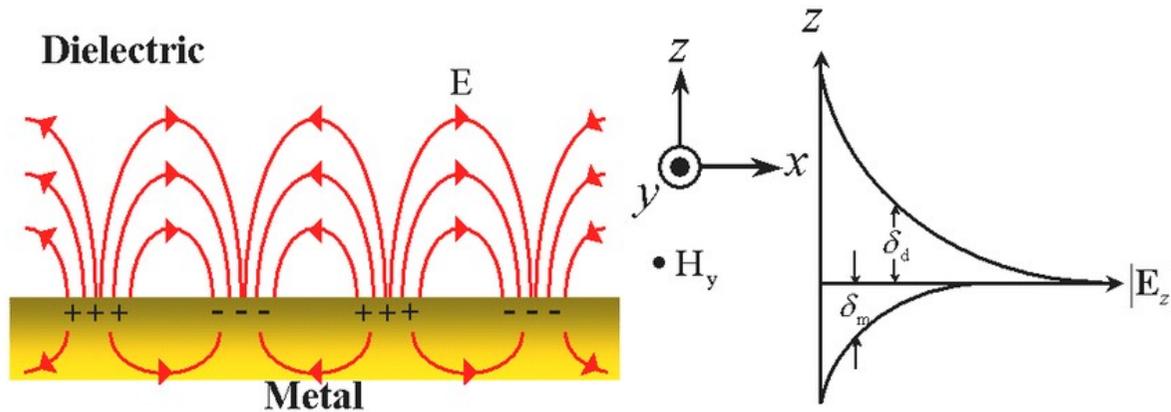
PLASMONS DE SUPERFÍCIE



$$\nabla^2 \mathbf{E} + k_0^2 \varepsilon \mathbf{E} = 0 + \text{equações de Maxwell} + \text{C.C. na interface}$$



PLASMONS DE SUPERFÍCIE



$\nabla^2 \mathbf{E} + k_0^2 \epsilon \mathbf{E} = 0$ + equações de Maxwell + C.C. na interface

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

$\mathbf{E}(z) \sim \begin{cases} e^{-k_2 z}, & z > 0 \\ e^{k_1 z}, & z < 0 \end{cases}$

➔

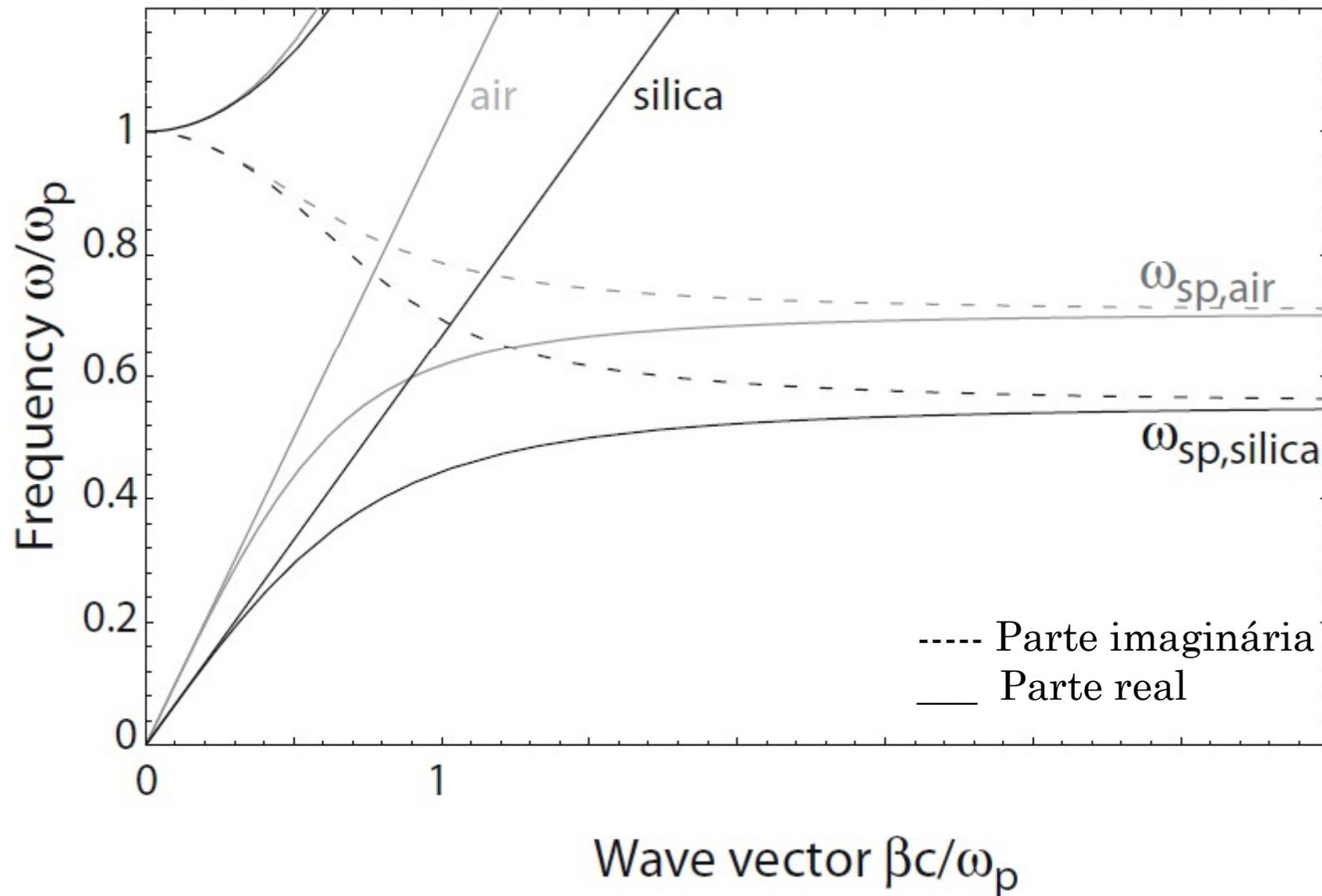
APENAS MODOS TM

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}, \quad \begin{cases} k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \epsilon_1 \\ k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \epsilon_2 \end{cases}$$

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}$$

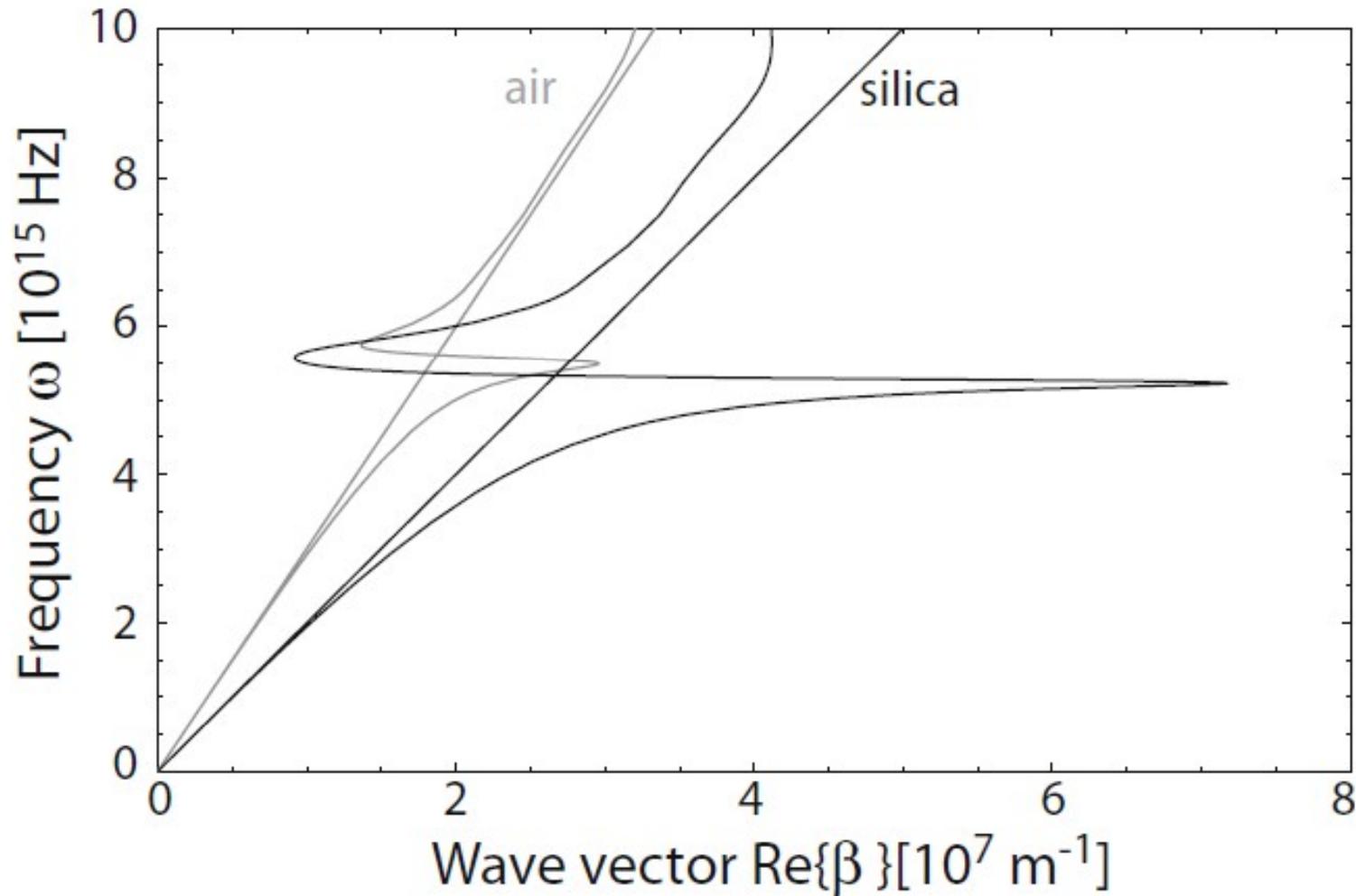
PLASMONS DE SUPERFÍCIE

- Para um metal descrito por Drude sem dissipação,



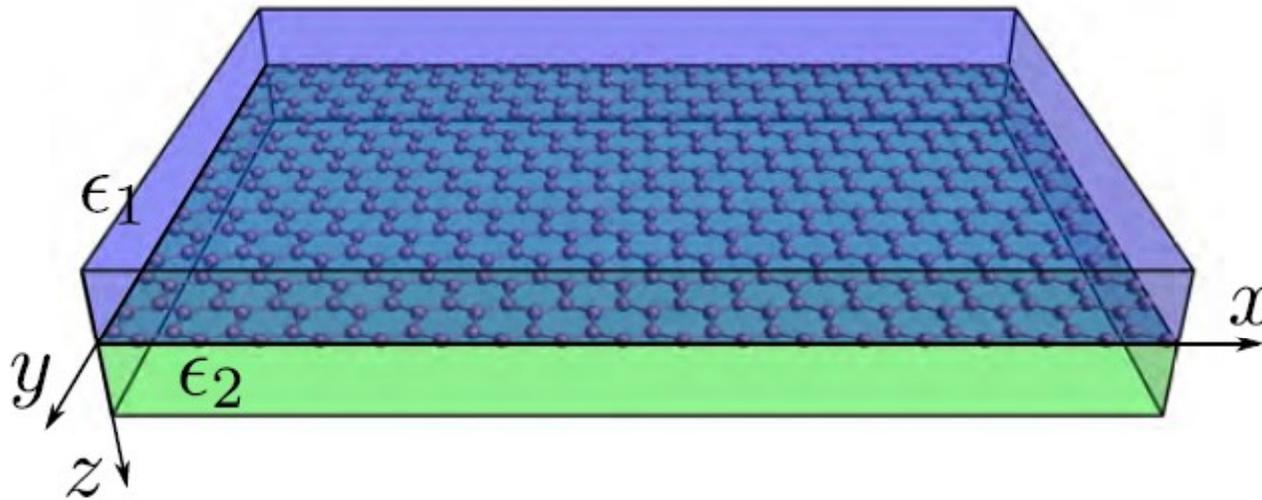
PLASMONS DE SUPERFÍCIE

- Para prata com dissipação,



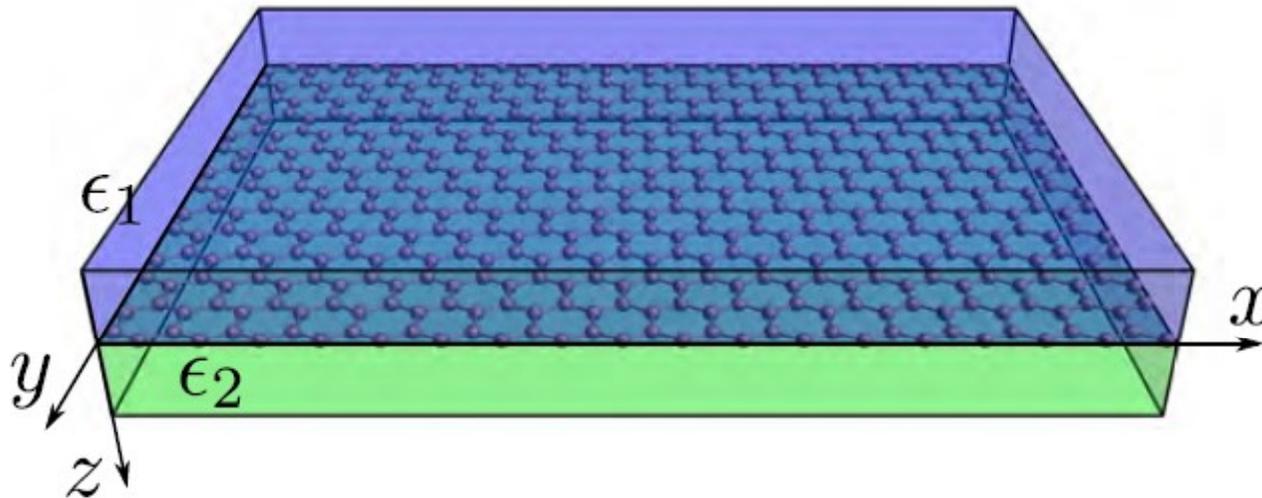
PLASMONS DE SUPERFÍCIE - GRAFENO

- Eqs de Maxwell + C.C. (diferente do caso metal-dielétrico).



PLASMONS DE SUPERFÍCIE - GRAFENO

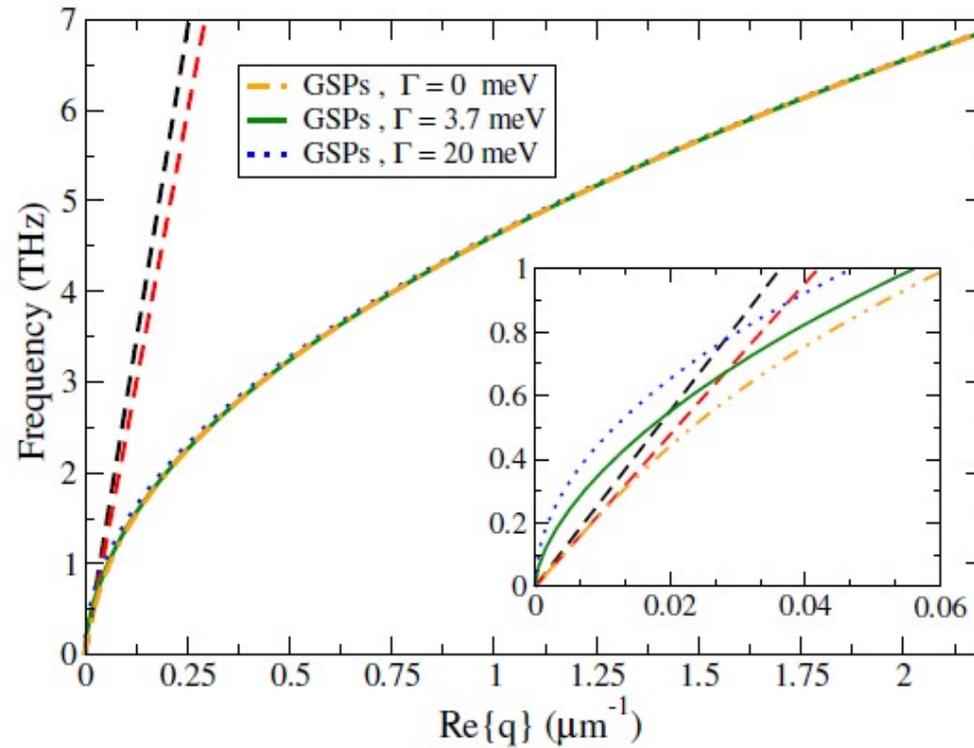
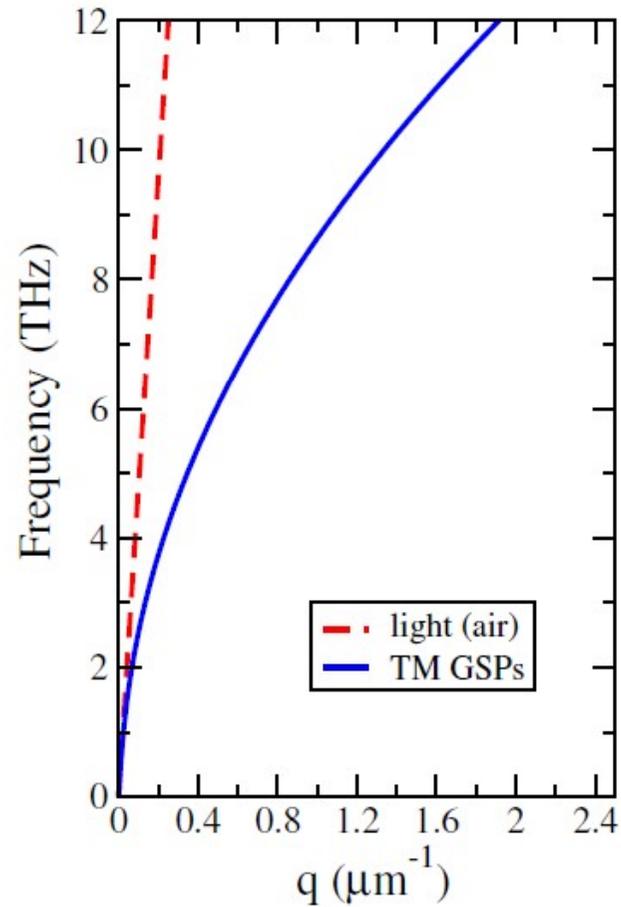
- Eqs de Maxwell + C.C. (diferente do caso metal-dielétrico).



- Modos TE são possíveis!



PLASMONS DE SUPERFÍCIE - GRAFENO



PLASMONS CONFINADOS

- Modos plasmônicos presentes em frequências bem definidas.

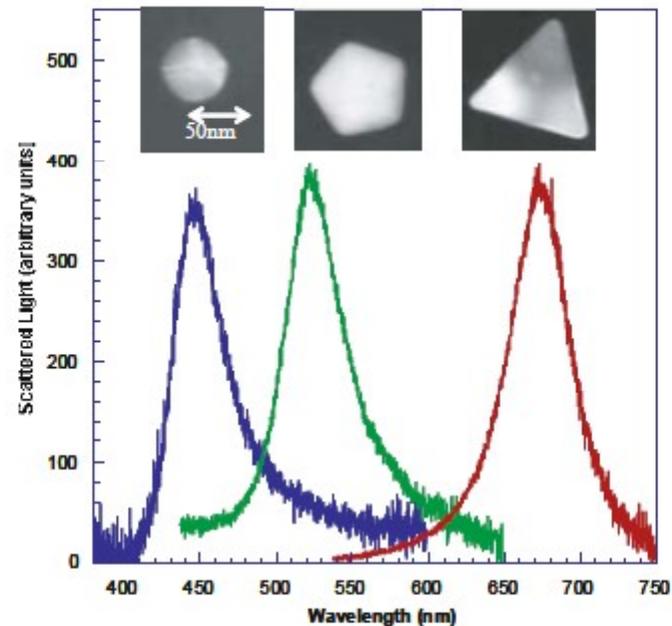
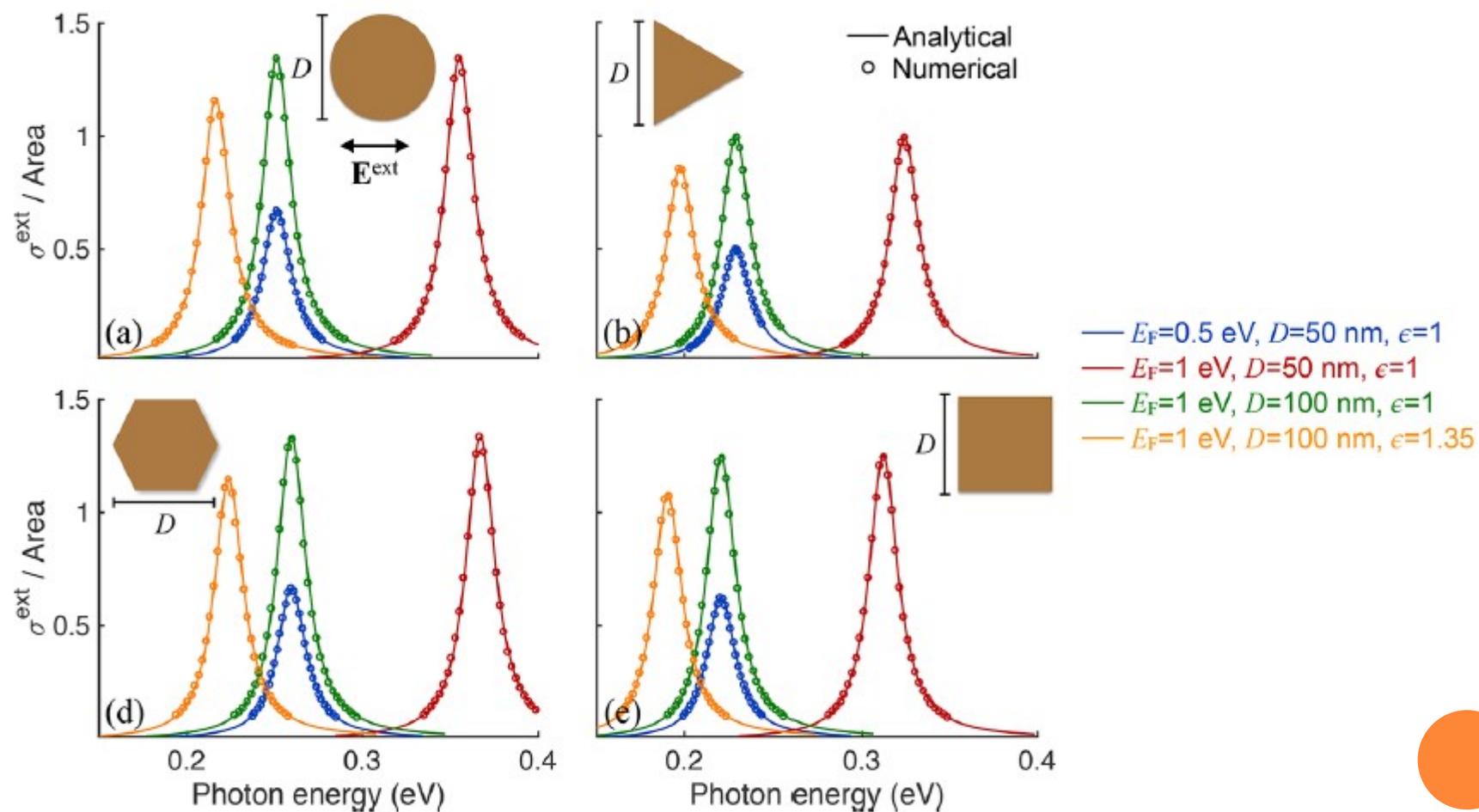


Figure 5.7. Scattering spectra of single silver nanoparticles of different shapes obtained in dark-field configuration. Reprinted with permission from [Mock et al., 2002a]. Copyright 2002, American Institute of Physics.

PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- Modelo analítico para qualquer metal



PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- Objetivo: descrever os modos plasmônicos (distribuição de cargas, freq. de ressonância, largura).



PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- Objetivo: descrever os modos plasmônicos (distribuição de cargas, freq. de ressonância, largura).

- Ponto de partida: equação integro-diferencial,

$$\mathbf{E}_{\parallel}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_{\parallel}^{ext}(\mathbf{r}, \omega) + \frac{i\sigma(\omega)}{4\pi\epsilon_0\omega} \nabla_{\mathbf{r}} \int \frac{d^2\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \nabla_{\mathbf{r}'} \cdot f(\mathbf{r}') \mathbf{E}_{\parallel}(\mathbf{r}', \omega).$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{K}(\mathbf{r}, \omega) = \sigma(\omega) f(\mathbf{r}) \mathbf{E}_{\parallel}(\mathbf{r}, \omega) \rightarrow \text{Lei de Ohm} \\ i\omega\rho_{2D}(\mathbf{r}, \omega) = \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{K}(\mathbf{r}, \omega) \rightarrow \text{Equação da continuidade} \end{array} \right.$$

- Formalismo eletrostático, válido para $\lambda \gg D$.



PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- Mudança de variáveis:

$$\mathbf{u} = \mathbf{r}/D \quad \text{e} \quad \mathcal{E}(\mathbf{u}, \omega) = D \sqrt{f(D\mathbf{u})} \mathbf{E}_{\parallel}(D\mathbf{u}, \omega)$$



PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- Mudança de variáveis:

$$\mathbf{u} = \mathbf{r}/D \quad \text{e} \quad \mathcal{E}(\mathbf{u}, \omega) = D \sqrt{f(D\mathbf{u})} \mathbf{E}_{\parallel}(D\mathbf{u}, \omega)$$


$$\mathcal{E}(\mathbf{u}, \omega) = \mathcal{E}^{ext}(\mathbf{u}, \omega) + \eta(\omega) \int d^2\mathbf{u}' \mathbb{M}(\mathbf{u}, \mathbf{u}') \cdot \mathcal{E}(\mathbf{u}', \omega)$$

onde

$$\eta(\omega) = i\sigma(\omega)/4\pi\epsilon_0\omega D \quad \text{e} \quad \mathbb{M}(\mathbf{u}, \mathbf{u}') = \sqrt{f(\mathbf{u})f(\mathbf{u}')} \nabla_{\mathbf{u}} \nabla_{\mathbf{u}'} |\mathbf{u} - \mathbf{u}'|^{-1}$$



PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- Mudança de variáveis:

$$\mathbf{u} = \mathbf{r}/D \quad \text{e} \quad \mathcal{E}(\mathbf{u}, \omega) = D \sqrt{f(D\mathbf{u})} \mathbf{E}_{\parallel}(D\mathbf{u}, \omega)$$


$$\mathcal{E}(\mathbf{u}, \omega) = \mathcal{E}^{ext}(\mathbf{u}, \omega) + \eta(\omega) \int d^2\mathbf{u}' \mathbb{M}(\mathbf{u}, \mathbf{u}') \cdot \mathcal{E}(\mathbf{u}', \omega)$$

onde

$$\eta(\omega) = i\sigma(\omega)/4\pi\epsilon_0\omega D \quad \text{e} \quad \mathbb{M}(\mathbf{u}, \mathbf{u}') = \sqrt{f(\mathbf{u})f(\mathbf{u}')} \nabla_{\mathbf{u}} \nabla_{\mathbf{u}'} |\mathbf{u} - \mathbf{u}'|^{-1}$$

- Equação de autovalores:

$$\int d^2\mathbf{u}' \mathbb{M}(\mathbf{u}, \mathbf{u}') \cdot \mathbf{V}_j(\mathbf{u}') = \frac{1}{\eta_j} \mathbf{V}_j(\mathbf{u}).$$

- Soluções na ausência de um campo externo!

PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- Relações de completeza e ortogonalidade:

$$\sum_j \mathbf{V}_j^*(\mathbf{u}) \otimes \mathbf{V}_j(\mathbf{u}') = \delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}') \mathbb{I}_2 \quad \text{e} \quad \int d^2\mathbf{u} \mathbf{V}_j^*(\mathbf{u}) \cdot \mathbf{V}_{j'}(\mathbf{u}) = \delta_{jj'}$$



PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- Relações de completeza e ortogonalidade:

$$\sum_j \mathbf{V}_j^*(\mathbf{u}) \otimes \mathbf{V}_j(\mathbf{u}') = \delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}') \mathbb{I}_2 \quad \text{e} \quad \int d^2\mathbf{u} \mathbf{V}_j^*(\mathbf{u}) \cdot \mathbf{V}_{j'}(\mathbf{u}) = \delta_{jj'}$$

- Por hora, ignoraremos o problema de obtenção dos modos.



PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- Relações de completeza e ortogonalidade:

$$\sum_j \mathbf{V}_j^*(\mathbf{u}) \otimes \mathbf{V}_j(\mathbf{u}') = \delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}') \mathbb{I}_2 \quad \text{e} \quad \int d^2\mathbf{u} \mathbf{V}_j^*(\mathbf{u}) \cdot \mathbf{V}_{j'}(\mathbf{u}) = \delta_{jj'}$$

- Por hora, ignoraremos o problema de obtenção dos modos.

- Campo elétrico sobre a superfície da nanoestrutura:

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u}, \omega) = \sum_j \frac{c_j}{1 - \eta(\omega)/\eta_j} \mathbf{V}_j(\mathbf{u}), \quad c_j = \int d^2\mathbf{u} \mathbf{V}_j^*(\mathbf{u}) \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}^{ext}(\mathbf{u}, \omega).$$

- Frequências de ressonância dadas pela solução de

$$\text{Re}[1/\eta_j - 1/\eta(\omega_j)] = 0$$



PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- Lei de Ohm + Equação da continuidade resulta em

$$\rho_{2D}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{4\pi\epsilon_0}{D} \sum_j \frac{c_j}{1/\eta_j - 1/\eta(\omega)} v_j(\mathbf{u}),$$

$$v_j(\mathbf{u}) = \nabla_{\mathbf{u}} \cdot \sqrt{f(\mathbf{u})} \mathbf{V}_j(\mathbf{u}) \rightarrow \text{Plasmon Wave Functions (PWF)}.$$



PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- Lei de Ohm + Equação da continuidade resulta em

$$\rho_{2D}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{4\pi\epsilon_0}{D} \sum_j \frac{c_j}{1/\eta_j - 1/\eta(\omega)} v_j(\mathbf{u}),$$

$$v_j(\mathbf{u}) = \nabla_{\mathbf{u}} \cdot \sqrt{f(\mathbf{u})} \mathbf{V}_j(\mathbf{u}) \rightarrow \text{Plasmon Wave Functions (PWF)}.$$

- As PWFs são as densidades de carga (normalizadas) dos modos plasmônicos. De fato,

$$\mathbf{V}_j(\mathbf{u}) = \sqrt{f(\mathbf{u})} \eta_j \int d^2 \mathbf{u}' \frac{v_j(\mathbf{u}') (\mathbf{u} - \mathbf{u}')}{|\mathbf{u} - \mathbf{u}'|^3}.$$



PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- De posse da densidade de cargas induzida, podemos obter tudo que desejarmos.



PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- De posse da densidade de cargas induzida, podemos obter tudo que desejarmos.
- Polarizabilidade da nanoestrutura:

$$\alpha(\omega) = \epsilon D^3 \sum_j \frac{\vec{\zeta}_j \otimes \vec{\zeta}_j}{1/\eta(\omega) - 1/\eta_j} \quad \zeta_j = \int d^2 \mathbf{u} \mathbf{u} v_j(\mathbf{u})$$



PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- De posse da densidade de cargas induzida, podemos obter tudo que desejarmos.

- Polarizabilidade da nanoestrutura:

$$\alpha(\omega) = \epsilon D^3 \sum_j \frac{\vec{\zeta}_j \otimes \vec{\zeta}_j}{1/\eta(\omega) - 1/\eta_j} \quad \zeta_j = \int d^2 \mathbf{u} \mathbf{u} v_j(\mathbf{u})$$

- Função de Green estática:

$$\mathbb{G}^{sca}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\frac{c^2}{4\pi D^3 \omega^2} \sum_j \frac{\mathbf{F}_j(\mathbf{r}) \mathbf{F}_j^*(\mathbf{r}')}{1/\eta_j - 1/\eta(\omega)},$$

$$\mathbf{F}_j(\mathbf{R}_0) = \int d^2 \mathbf{u}' \frac{v_j(\mathbf{u}') (\mathbf{R}_0/D - \mathbf{u}')}{|\mathbf{R}_0/D - \mathbf{u}'|^3}$$

...



PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- Mas como obter as PWFs?



PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- Mas como obter as PWFs?

$$\int d^2 \mathbf{u}' \mathbb{M}(\mathbf{u}, \mathbf{u}') \cdot \mathbf{V}_j(\mathbf{u}') = \frac{1}{\eta_j} \mathbf{V}_j(\mathbf{u}).$$

**Meio
homogêneo!**

$$\nabla_{\mathbf{u}}^2 \int d^2 \mathbf{u}' \frac{v_j(\mathbf{u}')}{|\mathbf{u} - \mathbf{u}'|} = \frac{1}{\eta_j} v_j(\mathbf{u}).$$



PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- Mas como obter as PWFs?

$$\int d^2 \mathbf{u}' \mathbb{M}(\mathbf{u}, \mathbf{u}') \cdot \mathbf{V}_j(\mathbf{u}') = \frac{1}{\eta_j} \mathbf{V}_j(\mathbf{u}).$$

**Meio
homogêneo!**

$$\nabla_{\mathbf{u}}^2 \int d^2 \mathbf{u}' \frac{v_j(\mathbf{u}')}{|\mathbf{u} - \mathbf{u}'|} = \frac{1}{\eta_j} v_j(\mathbf{u}).$$

**Eq. de Poisson sobre
a nanoestrutura**

**Eq. de Laplace + C.C.
sobre a nanoestrutura**



PLASMONS EM NANOESTRUTURAS 2D

- Mas como obter as PWFs?

$$\int d^2 \mathbf{u}' \mathbb{M}(\mathbf{u}, \mathbf{u}') \cdot \mathbf{V}_j(\mathbf{u}') = \frac{1}{\eta_j} \mathbf{V}_j(\mathbf{u}).$$

Meio
homogêneo!

$$\nabla_{\mathbf{u}}^2 \int d^2 \mathbf{u}' \frac{v_j(\mathbf{u}')}{|\mathbf{u} - \mathbf{u}'|} = \frac{1}{\eta_j} v_j(\mathbf{u}).$$



Eq. de Poisson sobre
a nanoestrutura



Eq. de Laplace + C.C.
sobre a nanoestrutura



- Ou métodos numéricos.

PLASMONS EM UM NANODISCO

- Solução (semi-)analítica!

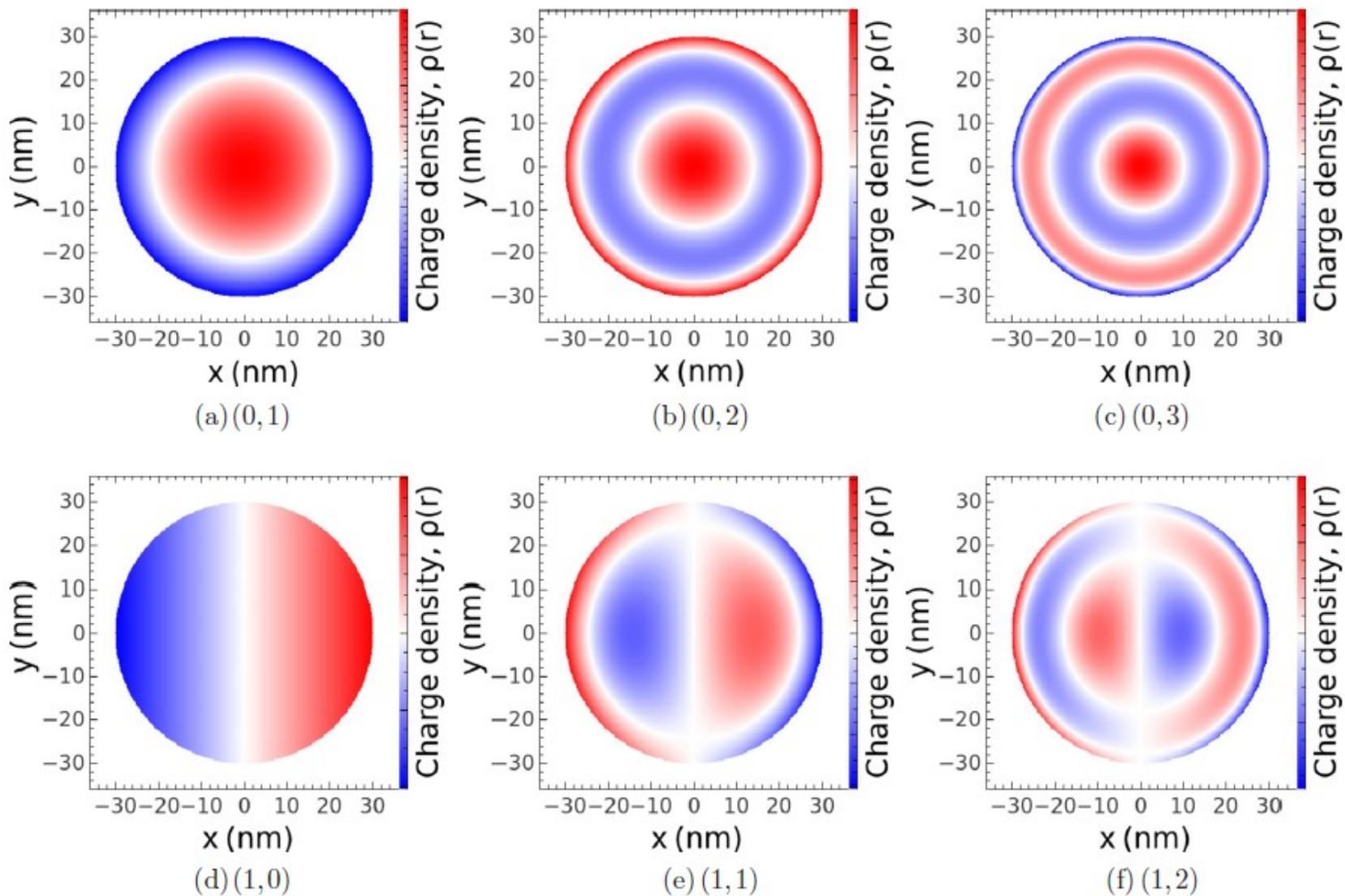
$$\text{PWFs} = R_{ln}(u)e^{il\phi}. \quad R_{ln}(u) = (2u)^{|l|} \sum_{m'} a_{m'}^{ln} P_{m'}^{(|l|,0)}(1 - 8u^2)$$

$$\mathbb{G}^l \mathbf{a}^{ln} = -4\pi\eta_{ln} \mathbb{K}^l \mathbf{a}^{ln},$$

$$\mathbb{K}_{mm'}^l = \frac{(-1)^{m-m'+1}}{\pi[4(m-m')^2 - 1](|l| + m + m' + 1/2)(|l| + m + m' + 3/2)}, \quad m, m' = 0, 1, 2, 3\dots$$

$$\mathbb{G}_{mm'}^l = \frac{\delta_{m0}\delta_{m'0}}{8|l|(|l| + 1)^2} + \frac{\delta_{mm'}}{4(|l| + 2m')(|l| + 2m' + 1)(|l| + 2m' + 2)} + \frac{\delta_{m+1,m'}}{8(|l| + 2m + 1)(|l| + 2m + 2)(|l| + 2m + 3)} \\ + \frac{\delta_{m,m'+1}}{8(|l| + 2m' + 1)(|l| + 2m' + 2)(|l| + 2m' + 3)}, \quad m, m' = 0, 1, 2, 3\dots$$

PLASMONS EM UM NANODISCO

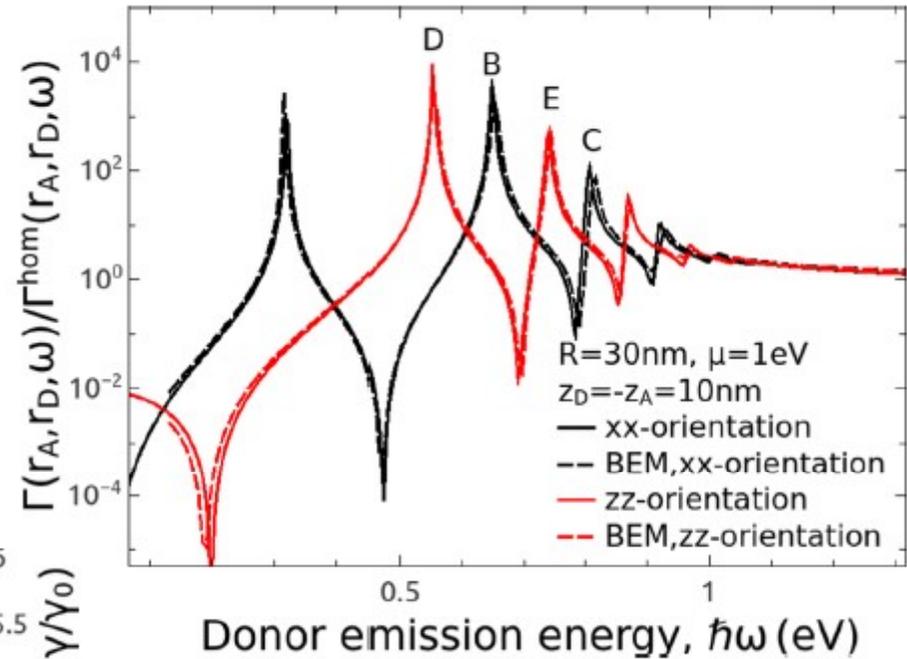
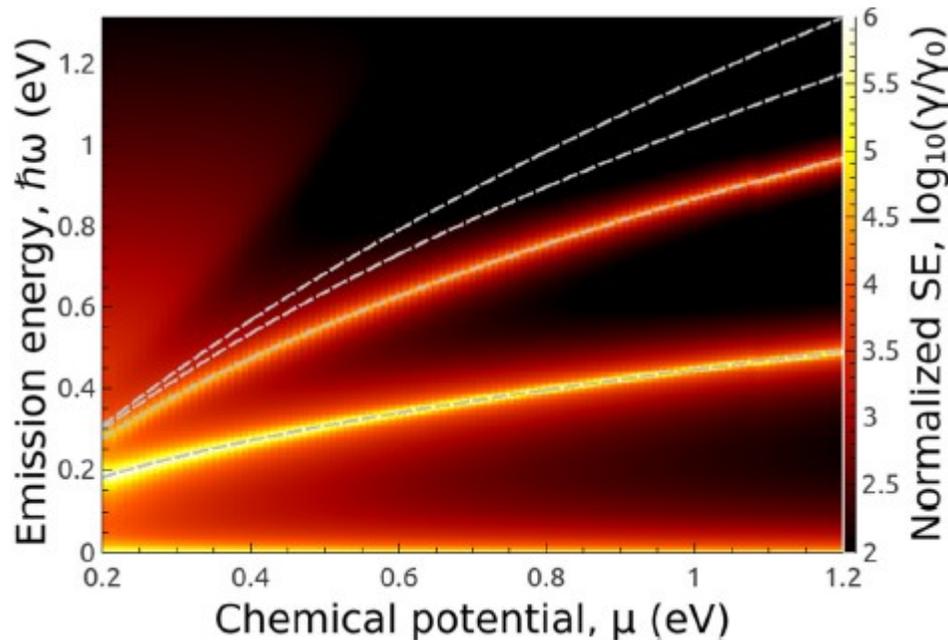


•PRB 2016, **93**, 035426
•P.A.D. Gonçalves and N.M.R. Peres, *An introduction to graphene plasmonics*.



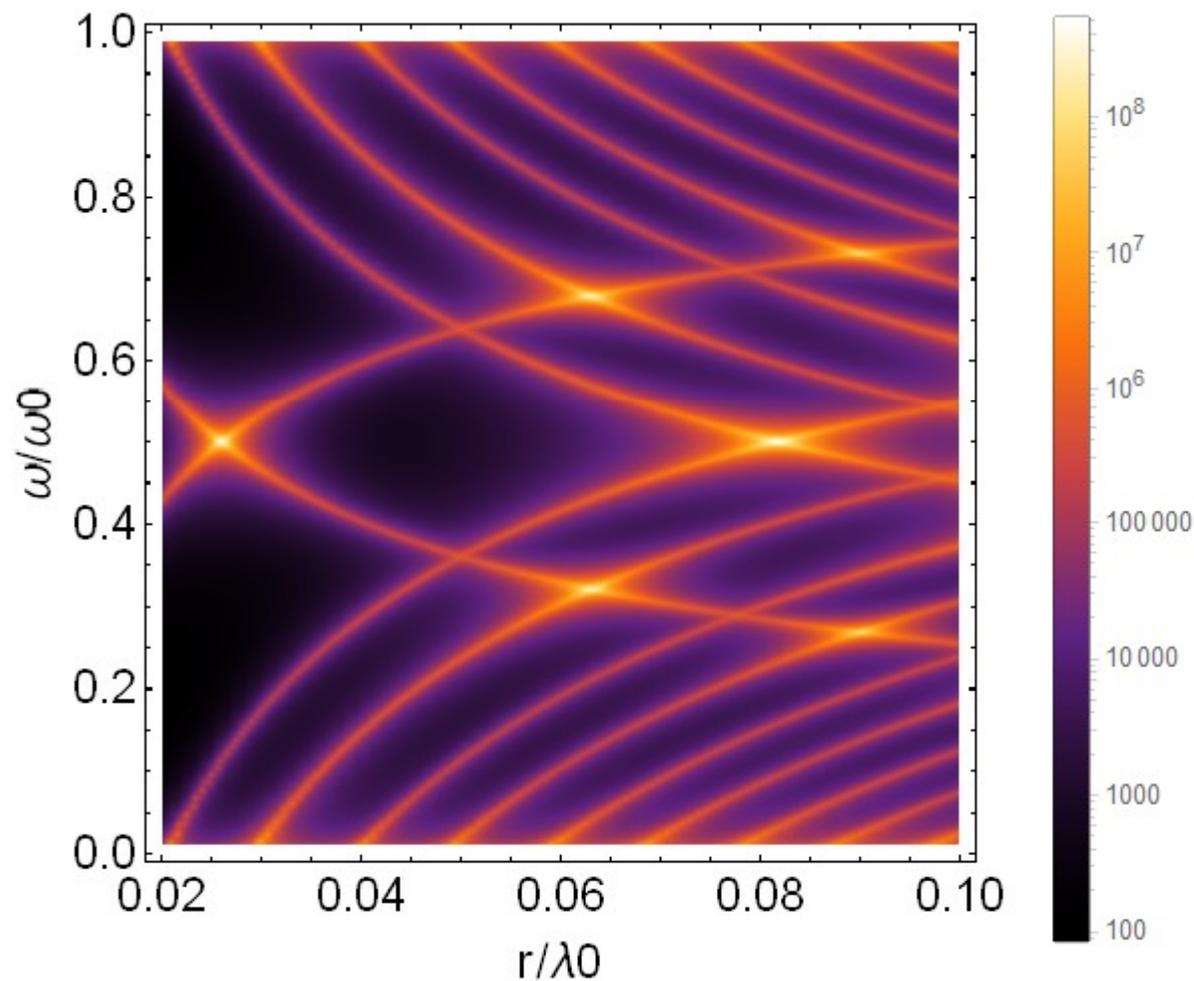
PLASMONS EM UM NANODISCO

- FRET e EE de um fóton próximo a um nanodisco de grafeno!



PLASMONS EM UM NANODISCO

- EE de dois fótons próximo a um nanodisco!



•PRB 2016, **93**, 035426

•P.A.D. Gonçalves and N.M.R. Peres, *An introduction to graphene plasmonics*.



PLASMONS EM OUTRAS NANOESTRUTURAS

- Pergunta: é possível obter soluções analíticas para outras geometrias?
- Fita (sistema comum em experimento), anel (topologia), ...



PLASMONS EM OUTRAS NANOESTRUTURAS

- Pergunta: é possível obter soluções analíticas para outras geometrias?
- Fita (sistema comum em experimento), anel (topologia), ...
- Seria isto um “novo Eberlein”?



PLASMONS EM OUTRAS NANOESTRUTURAS

- Pergunta: é possível obter soluções analíticas para outras geometrias?
- Fita (sistema comum em experimento), anel (topologia), ...
- Seria isto um “novo Eberlein”?
- Pergunta: é possível generalizar esse tratamento para sistemas anisotrópicos (e.g. grafeno na presença de um campo magnético externo)?





VALEU!

