



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**VINICIUS GABRIEL FELIX BARBOSA**

**PLÁSMONS EM SISTEMAS DE BAIXA DIMENSIONALIDADE**

**FORTALEZA**

**2022**

VINICIUS GABRIEL FELIX BARBOSA

PLÁSMONS EM SISTEMAS DE BAIXA DIMENSIONALIDADE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Wellysson de Alencar Sobreira

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

B213p Barbosa, Vinicius Gabriel Felix.

Plásmons em sistemas de baixa dimensionalidade / Vinicius Gabriel Felix Barbosa. – 2022.  
67 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,  
Curso de Física, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros.

Coorientação: Prof. Dr. Fernando Wellysson de Alencar.

1. Plasmônica. 2. Plásmons. 3. Nanopartículas. 4. Modelo de Drude. I. Título.

CDD 530

---

VINICIUS GABRIEL FELIX BARBOSA

PLÁSMONS EM SISTEMAS DE BAIXA DIMENSIONALIDADE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de bacharel em Física.

Aprovada em: 01 de Fevereiro de 2022

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Fernando Wellysson de Alencar  
Sobreira (Coorientador)  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia  
do Ceará (IFCE)

---

Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À minha família, por ter me ensinado o valor do estudo e me apoiado até aqui.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Fernando Wellysson de Alencar Sobreira por ter me coorientado neste trabalho, e ter me impulsionado a melhorar e aperfeiçoar minha escrita e meus conhecimentos.

Ao Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros pela disposição e razoabilidade na orientação deste trabalho.

À minha noiva Lanna Terme por ter me apoiado e incentivado nos momentos mais estressantes e difíceis.

À minha mãe, meu pai e meu irmão, por compartilharem bons momentos em família que foram essenciais para o meu desenvolvimento.

Ao meu professor de olimpíadas de Física, Mario Sérgio, por ter me incentivado e iniciado meus estudos em física que me proporcionaram experiências fantásticas e me trouxeram até aqui.

A todos os meus professores de Física, foram tantos que não caberiam nesta página, que me passaram um pouquinho de seus conhecimentos e suas experiências e formaram a minha visão desta ciência maravilhosa.

“Estude o que lhe interessa mais na maneira mais  
indisciplinada, irreverente e original possível.”

(Richard P. Feynman)

## RESUMO

Nas últimas décadas, o ramo da plasmônica tem avançado a todo vapor e pode tornar possível uma revolução na eletrônica, possibilitando a troca de componentes compostos de semicondutores por dispositivos fotônicos mais rápidos e de escala reduzida. Essa possibilidade está relacionada a uma das principais propriedades dos plásmons de superfície: Esses apresentam um comprimento de onda menor que a luz que os gera. Neste trabalho, faremos uma abordagem inicial da plasmônica utilizando o modelo de Drude para a resposta eletrônica nos metais, comparando e interpolando esse modelo aos dados experimentais da literatura para a constante dielétrica complexa de metais nobres (cobre, prata e ouro). Em seguida, damos um passo a frente encontrando a solução para os plásmons de superfície que são formados em um guia de ondas plano, o que, juntamente ao modelo de Drude, explicam alguns dos comportamentos mais fundamentais e importantes dos plásmons. Após a solução plana, aplicamos uma aproximação eletrostática para a geometria de uma nanopartícula metálica esférica sujeita a um campo elétrico externo que, novamente aplicando o modelo de Drude, nos leva a um efeito de ressonância na polarizabilidade das nanopartículas. Por fim, comparamos a ressonância encontrada com os dados experimentais encontrados na literatura para a resposta de nanopartículas metálicas e seus picos de ressonância.

**Palavras-chave:** plasmônica; plásmons; nanopartículas; modelo de Drude.



## ABSTRACT

In the last decades, the field of plasmonics has advanced at full speed and could make possible a revolution in electronics, allowing the exchange of components composed of semiconductors for faster and smaller-scale photonic devices. This possibility is related to one of the main properties of surface plasmons: They have a shorter wavelength than the light that generates them. In this work, we will make an initial approach to plasmonics using the Drude model for the electronic response in metals, comparing and fitting this model with experimental data for the complex dielectric constant of noble metals (copper, silver and gold) from the literature. We then go a step further by finding the solution for surface plasmons that are formed in a flat waveguide, which, together with the Drude model, explain some of the most fundamental and important behaviors of plasmons. After the flat solution, we apply an electrostatic approach to the geometry of a spherical metallic nanoparticle subjected to an external electric field which, again applying the Drude model, leads us to a resonance effect on the polarizability of the nanoparticles. Finally, we compared the resonance found with experimental data from the literature for the response of metallic nanoparticles and their resonance peaks.

**Palavras-chave:** plasmonics; plasmons; nanoparticles; Drude model.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – À esquerda, Georg Simon Ohm, físico e matemático alemão desenvolvedor da primeira teoria matemática para a condução elétrica. Ao centro, Gustav Robert Kirchhoff, físico alemão que formulou, enquanto ainda era estudante, a lei dos nós e a lei das malhas na análise dos circuitos elétricos. À direita, James Clerk Maxwell, físico e matemático britânico conhecido por dar forma final à teoria moderna do eletromagnetismo. . . . .	17
Figura 2 – À esquerda, Joseph John Thomson, físico britânico vencedor do Nobel de Física em 1906 pela descoberta e identificação do elétron, a primeira partícula subatômica a ser descrita. À direita, Paul Karl Ludwig Drude, físico alemão se especializou em óptica, integrando-a com a teoria eletromagnética e teoria cinética. . . . .	17
Figura 3 – Esboço de uma placa de metal com um deslocamento uniforme do gás de elétrons por uma pequena distância $\Delta z$ causando um campo elétrico interno homogêneo. . . . .	18
Figura 4 – Ilustração das colisões entre os elétrons livres (em azul) e dos íons imóveis (em vermelho) do metal para o modelo de Drude. . . . .	20
Figura 5 – Parte real e parte imaginária da função dielétrica $\epsilon(\omega)$ do <b>cobre</b> nas frequências do infravermelho determinada por Johnson e Christy(JOHNSON; CHRISTY, 1972)(pontos) e a interpolação do modelo de drude com os parâmetros da Tabela 1. . . . .	26
Figura 6 – Parte real e parte imaginária da função dielétrica $\epsilon(\omega)$ da <b>prata</b> nas frequências do infravermelho determinada por Johnson e Christy(JOHNSON; CHRISTY, 1972)(pontos) e a interpolação do modelo de drude com os parâmetros da Tabela 1. . . . .	26
Figura 7 – Parte real e parte imaginária da função dielétrica $\epsilon(\omega)$ do <b>ouro</b> nas frequências do infravermelho determinada por Johnson e Christy(JOHNSON; CHRISTY, 1972)(pontos) e a interpolação do modelo de drude com os parâmetros da Tabela 1. . . . .	27
Figura 8 – O guia de ondas plano, composto por um semiespaço metálico e outro semiespaço dielétrico, guiará nossa solução de onda pela superfície que separa os dois meios. . . . .	31

Figura 9 – A orientação que buscamos são de ondas se propagando no eixo $x$ , ao longo da superfície do guia de ondas plano, perpendicular ao eixo $z$ . . . . .	32
Figura 10 – Campo elétrico $E_x$ e $E_z$ representado pelas linhas azuis no meio dielétrico ( $z > 0$ ) e também no meio metálico ( $z < 0$ ). Note que a propagação no eixo $x$ é a mesma para os dois meios pois está relacionada com $\beta$ , já a penetração no eixo $z$ é completamente diferente pois está ligada aos valores $k_d$ e de $k_m$ . Foram utilizados os valores de $\text{Im}[\beta] = 1$ , $\text{Re}[\beta] = 1$ , $k_d = 2.5$ e $k_m = 5$ . . .	39
Figura 11 – Módulo do campo elétrico $ \mathbf{E} $ representado em tons de azul (regiões mais claras tem intensidade de campo maior). Foram utilizados aqui os parâmetros $\text{Im}[\beta] = \text{Re}[\beta]$ , $k_d = 2.5\text{Re}[\beta]$ e $k_m = 10\text{Re}[\beta]$ . Podemos perceber claramente que o campo é atenuado ao longo do eixo $x$ (da esquerda para a direita) e também ao longo do eixo $z$ (em direção a borda superior ou a borda inferior), o que está relacionado ao comprimento de propagação e ao comprimento de penetração, respectivamente. Em relação a penetração, podemos ver que a intensidade do campo é atenuada mais rapidamente no metal ( $z < 0$ , representado na parte inferior da figura), uma vez que $k_m > k_d$ .	40
Figura 12 – Comprimento de propagação $L$ do campo do plásmom de superfície para uma interface plana entre metal/ar como função da frequência $\omega$ . As curvas mostradas são correspondentes ao cobre (vermelho), à prata (verde) e ao ouro (azul). . . . .	41
Figura 13 – Gráficos das relações de dispersão, em que temos para um amplo espectro de frequências $\omega$ versus a parte Real do vetor de onda $\beta$ do plásmom de superfície para uma interface plana entre metal/ar ( $\epsilon_{ar} = 1$ ) e metal/silica ( $\epsilon_{silica} = 2.25$ ). . . . .	42
Figura 14 – Comprimentos de onda dos plásmons de superfície $\lambda_{PS}$ para a interface plana entre metal/ar ( $\epsilon_{ar} = 1$ ) e metal/silica ( $\epsilon_{silica} = 2.25$ ) em função das frequências $\omega$ na região do infravermelho. Foi colocado também o comprimento de onda da luz $\lambda_0$ no ar (preto) e na silica (cinza). . . . .	43
Figura 15 – Comprimento de penetração $\delta$ do campo do plásmom de superfície para uma interface plana entre metal/ar como função da frequência $\omega$ . As curvas mostradas são correspondentes ao cobre (vermelhor), à prata (verde) e ao ouro (azul). . . . .	44

Figura 16 – Representações gráficas do campo elétrico resultante para uma nanopartícula esférica na influência de um campo elétrico externo. Foram utilizados $\epsilon_m = -18$ e $\epsilon_d = 2.25$ . . . . .	51
Figura 17 – Módulo da polarizabilidade $ \alpha $ para uma nanopartícula esférica envolta de ar ( $\epsilon_{ar} = 1$ ) e envolta de sílica ( $\epsilon_{silica} = 2.25$ ) para um amplo espectro de frequências utilizando o modelo de Drude ajustado á função dielétrica do <b>cobre</b> . . . . .	53
Figura 18 – Módulo da polarizabilidade $ \alpha $ para uma nanopartícula esférica envolta de ar ( $\epsilon_{ar} = 1$ ) e envolta de sílica ( $\epsilon_{silica} = 2.25$ ) para um amplo espectro de frequências utilizando o modelo de Drude ajustado á função dielétrica da <b>prata</b> . . . . .	53
Figura 19 – Módulo da polarizabilidade $ \alpha $ para uma nanopartícula esférica envolta de ar ( $\epsilon_{ar} = 1$ ) e envolta de sílica ( $\epsilon_{silica} = 2.25$ ) para um amplo espectro de frequências utilizando o modelo de Drude ajustado á função dielétrica do <b>ouro</b> . . . . .	54
Figura 20 – Medições de espectroscopia óptica de nanopartículas de prata. . . . .	55
Figura 21 – Medições encontradas na literatura para o comprimento de onda do pico de ressonância para nanopartículas de prata de diferentes tamanhos e formatos. Imagens representativas de alta resolução para três partículas de tamanhos diferentes, de cada forma geométrica, também são mostradas. . . . .	56

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Parâmetros do modelo de Drude usados no trabalho para interpolar as partes real e imaginária da função dielétrica. Estes dados são baseados nas regressões lineares feitas a partir dos dados experimentais das constantes ópticas dos metais nobres encontradas na literatura (JOHNSON; CHRISTY, 1972). 26
- Tabela 2 – Polinômios de Legendre  $P_l(\cos \theta)$  como função de  $l = 0, 1, 2, \dots$  . . . . . 45

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	14
2	<b>O MODELO DE DRUDE</b> . . . . .	16
2.1	<b>O estudo da condução elétrica nos metais</b> . . . . .	16
2.2	<b>Um modelo de plasma para os metais</b> . . . . .	18
2.3	<b>O modelo de Drude</b> . . . . .	19
2.3.1	<i>Comparação com a literatura</i> . . . . .	24
3	<b>PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE</b> . . . . .	28
3.1	<b>SPPs em um guia de ondas plano</b> . . . . .	31
3.1.1	<i>Comprimento de propagação</i> . . . . .	39
3.1.2	<i>Comprimento de onda</i> . . . . .	41
3.1.3	<i>Comprimento de penetração</i> . . . . .	42
3.2	<b>SPPs em uma nanopartícula esférica</b> . . . . .	44
3.2.1	<i>Picos de ressonância em nanopartículas encontrados na literatura</i> . . . . .	54
4	<b>CONCLUSÕES</b> . . . . .	57
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	59
	<b>APÊNDICE A – CONSTANTES ÓPTICAS DOS METAIS NOBRES DA LITERATURA</b> . . . . .	60

## 1 INTRODUÇÃO

Na década de 1980, pesquisadores confirmaram experimentalmente que direcionar as ondas de luz na interface entre um metal e um dielétrico pode, sob certas circunstâncias, induzir uma interação ressonante entre as ondas e os elétrons na superfície do metal, ou seja, suas oscilações coincidem. O resultado disso é a geração do que chamamos de plásmons de superfície: Ondas de densidade de elétrons que se propagam pela interface entre quaisquer dois meios.

Plásmons se propagam como as ondulações que se espalham pela superfície de um lago depois que você joga uma pedra na água. (ATWATER, 2007).

Tal fenômeno já é encantador por si só, entretanto, nas últimas décadas, as pesquisas que têm sido desenvolvidas neste vasto campo, conhecido como *Plasmônica*, têm levado o fenômeno a um novo patamar de interesse, descobrindo que ao modificar a geometria da interface entre os meios, metal/dielétrico por exemplo, é possível criar plásmons de superfície com a mesma frequência da luz porém com comprimentos de onda bem menores. Esse resultado pode revolucionar a indústria eletrônica, uma vez que torna possível a transmissão de sinais entre microprocessadores em um intervalo de tempo semelhante, porém numa escala ainda menor<sup>1</sup>, o que têm levado à pesquisa e ao desenvolvimento de uma nova e ampla categoria de dispositivos.

Atualmente já existem aplicações de componentes plasmônicos em uma grande variedade de instrumentos como microscópios, LED's e detectores químicos e biológicos. Até mesmo no ramo da medicina, cientistas têm desenvolvido nanopartículas que usam o efeito de ressonância na absorção de ondas eletromagnéticas pra matar células cancerígenas. Ainda que existam estudos em avançado desenvolvimento e aplicabilidade, a plasmônica é hoje uma disciplina emergente e com um vasto potencial para descobertas e invenções que mudarão o mundo.

Partindo desta motivação, buscaremos por meio deste trabalho estabelecer um ponto de partida para o estudo da plasmônica e pavimentar o caminho para o entendimento dos plásmons de superfície e da plasmônica em geral.

De início, vamos de descrever a resposta dos elétrons em um metal quando sujeitos ao campo elétrico oscilante de uma onda eletromagnética. Para isso, estabeleceremos no Capítulo 2 as condições do movimento dos elétrons de acordo com o modelo de Drude, encontrando a

<sup>1</sup> Lembre-se de que, no mundo da eletrônica, a escala é um dos parâmetros principais que motivam o desenvolvimento de novas tecnologias.

dependência da constante dielétrica dos metais com a frequência nesse modelo e, utilizando os dados experimentais já bem conhecidos na literatura, mostraremos que a abordagem escolhida descreve bem a resposta de metais nobres (Ouro, Prata e Cobre) ao estímulo de ondas eletromagnéticas com frequência na faixa do infravermelho.

Uma vez descrita a função dielétrica dos metais no modelo de Drude, discutiremos no Capítulo 3 as soluções das equações de Maxwell impondo as condições de contorno para os campos elétrico e magnético para o guia de ondas plano, uma interface plana que separa um meio metálico de um meio dielétrico e que, quando estimulada por ondas eletromagnéticas, permite a geração de ondas localizadas que se propagam pela interface e que chamamos de *plásmon polariton de superfície* (SPP). Neste ponto discutiremos como o comprimento de onda da excitação coletiva entre as densidades de carga e a luz depende da frequência da luz e dos materiais utilizados como metal e dielétrico. Serão ainda discutidos parâmetros relativo à propagação dos SPPs bem como a penetração dos seus campos evanescentes nos meios metálico e dielétrico.

Após a descrição do guia de onda plano, seguiremos o desenvolvimento para uma geometria esférica buscando descrever o campo elétrico em nanopartículas menores que o comprimento de onda da luz incidente. Nesta situação, iremos abordar as nanopartículas sob a aproximação de um campo uniforme no limite eletrostático. Finalizaremos nossa abordagem do tema encontrando a *condição de ressonância de Fröhlich* para a polarizabilidade de nanopartículas. Desta maneira seremos capazes de descrever como os SPPs são responsáveis pelo espectro de emissão radiativa no regime da luz visível em nanopartículas metálicas.



## 2 O MODELO DE DRUDE

Neste capítulo, após uma breve contextualização histórica sobre o estudo da condução elétrica nos metais, partiremos em busca de descrever a resposta dos metais à incidência de um campo óptico<sup>1</sup>. Para isso, construiremos idéias e condições para reger o movimento dos elétrons em um metal até chegarmos no modelo de Drude, que tornará possível equacionar a dependência da constante dielétrica de um metal com a frequência da luz que incide sob o mesmo. Este resultado será fundamental na descrição dos plásmons de superfície que abordaremos no próximo capítulo.

### 2.1 O estudo da condução elétrica nos metais

Nos anos de 1825 e 1826, o físico e matemático alemão Georg Simon Ohm (Figura 1), inspirado pelos trabalhos de Joseph Fourier de 1822 sobre a condução térmica, fez experimentos utilizando termopares como fontes de voltagem estável, galvanômetros para medir corrente elétrica e fios metálicos de diferentes comprimentos, diâmetros e materiais, e concluiu, com seus resultados publicados em 1827, que a corrente elétrica é diretamente proporcional à diferença de potencial nas extremidades do fio. Embora seu trabalho tenha sido bastante criticado na época, a lei de Ohm, como conhecemos hoje, foi amplamente aceita e comprovada mesmo antes do falecimento de Georg Ohm (OHM, 1827).

Tal lei foi generalizada pelo físico alemão Gustav Kirchhoff (Figura 1), que em 1845 ampliou o entendimento da corrente elétrica nos circuitos, precedendo o trabalho do escocês James Clerk Maxwell de 1865 (Figura 1). Esse, por sua vez, descreveu a eletricidade, o magnetismo e a luz como manifestações do mesmo fenômeno, elevando o entendimento das ondas eletromagnéticas e de sua interação com a matéria a outro patamar (MAXWELL, 1865).

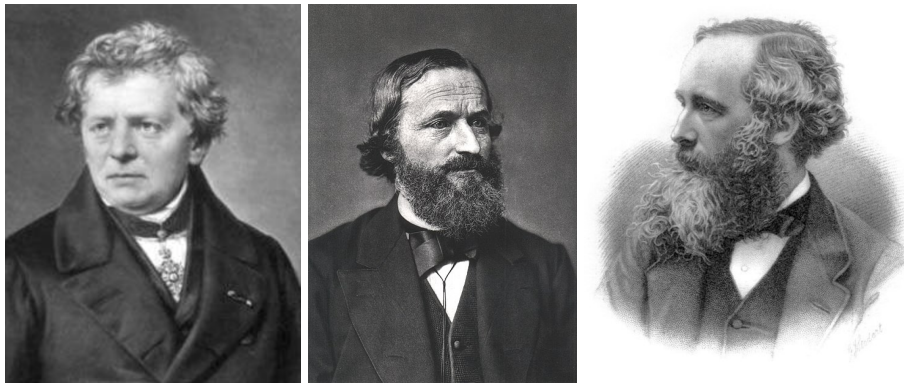
Já em 1897, o físico britânico Sir Joseph John Thomson (Figura 2), depois de muito analisar o fenômeno dos raios catódicos, sugeriu que os átomos eram compostos por partículas subatômicas de carga negativa, sendo posteriormente laureado pelo prêmio Nobel em 1906 como responsável pela descoberta do elétron. Essa descoberta teve um impacto vasto e imediato nas teorias da estrutura da matéria. Logo ficou claro que a condução de corrente elétrica era devida ao movimento destas partículas subatômicas (portadores de carga elétrica negativa)(THOMSON, 1897).

---

<sup>1</sup> Campo óptico é o termo dado ao campo elétrico oscilante que compõe uma onda eletromagnética.

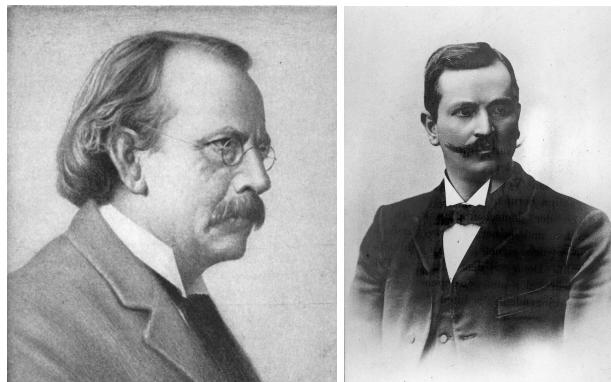
Foi então que em 1900, 3 anos após a descoberta de Thomson, o físico alemão Paul Karl Ludwig Drude (Figura 2), especializado na teoria eletromagnética de Maxwell, propôs o primeiro modelo que trouxe uma explicação científica para a lei de Ohm. Este modelo traz uma teoria na escala atômica que busca explicar fenômenos macroscópicos como a condução térmica e elétrica (DRUDE, 1900).

Figura 1 – À esquerda, Georg Simon Ohm, físico e matemático alemão desenvolvedor da primeira teoria matemática para a condução elétrica. Ao centro, Gustav Robert Kirchhoff, físico alemão que formulou, enquanto ainda era estudante, a lei dos nós e a lei das malhas na análise dos circuitos elétricos. À direita, James Clerk Maxwell, físico e matemático britânico conhecido por dar forma final à teoria moderna do eletromagnetismo.



Fonte: (GEORG...), (LEIS...) e (JAMES...).

Figura 2 – À esquerda, Joseph John Thomson, físico britânico vencedor do Nobel de Física em 1906 pela descoberta e identificação do elétron, a primeira partícula subatômica a ser descrita. À direita, Paul Karl Ludwig Drude, físico alemão se especializou em óptica, integrando-a com a teoria eletromagnética e teoria cinética.



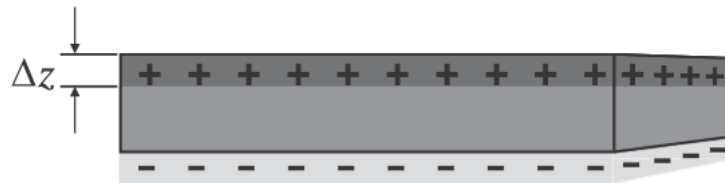
Fonte: (JOSEPH... ) e (PAUL... ).

## 2.2 Um modelo de plasma para os metais

Antes de iniciarmos a descrição do modelo de Drude, introduziremos nossa abordagem sobre a condução nos metais fazendo um modelo um pouco mais simplificado. Para isso, vamos considerar os elétrons na forma de plasma, ou seja, um gás composto por partículas livres e carregadas que respondem de forma coletiva a estímulos externos. Abordar os metais desta forma será um bom ponto de partida para nossa compreensão da resposta coletiva dos elétrons aos campos ópticos.

Consideraremos um modelo de metal onde íons positivos estão fixos e um gás de elétrons pode se mover livremente. A geometria que vamos descrever será a de uma simples placa de metal plana como a da Figura 3. Um deslocamento uniforme do gás no eixo  $z$  faz com que surja uma densidade superficial uniforme de cargas positivas em uma face e negativas na face oposta, gerando assim um campo elétrico uniforme entre as duas faces semelhante a um capacitor quando carregado.

Figura 3 – Esboço de uma placa de metal com um deslocamento uniforme do gás de elétrons por uma pequena distância  $\Delta z$  causando um campo elétrico interno homogêneo.



Fonte: (NOVOTNY; HECHT, 2012)

Se o metal é composto por uma densidade volumétrica de elétrons (igual à de íons) igual a  $n$ , um deslocamento  $\Delta z$  dará origem a uma densidade superficial de carga  $\sigma = ne\Delta z$ , em que  $e$  é a carga elementar. O campo elétrico gerado internamente será  $E = \frac{\sigma}{\epsilon_0}$ . Com isso, um elétron no metal sentirá uma força dada por  $F = -eE$ , ou seja:

$$m\Delta\ddot{z} = -\frac{ne^2}{\epsilon_0}\Delta z, \quad (2.1)$$

em que  $m$  é a massa do elétron. Essa força conservativa levará o conjunto de elétrons a se mover em um movimento harmônico simples (MHS) com frequência de oscilação dada por:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}}, \quad (2.2)$$

essa frequência é chamada de *frequência de plasma*  $\omega_p$ , e surgirá novamente com relevância no modelo de Drude.

Certamente este é um modelo muito simples para o que ocorre em um metal, já que desconsidera uma resistência ao movimento dos elétrons, ou seja, não há dissipação de energia por efeito Joule como ocorre na condução elétrica. É exatamente isto o que Drude acrescentará a este modelo, trazendo uma abordagem de gás livre para os elétrons no metal, porém, adicionando colisões com os íons fixos, o que trará uma resistência ao movimento e, portanto, uma dissipação de energia.

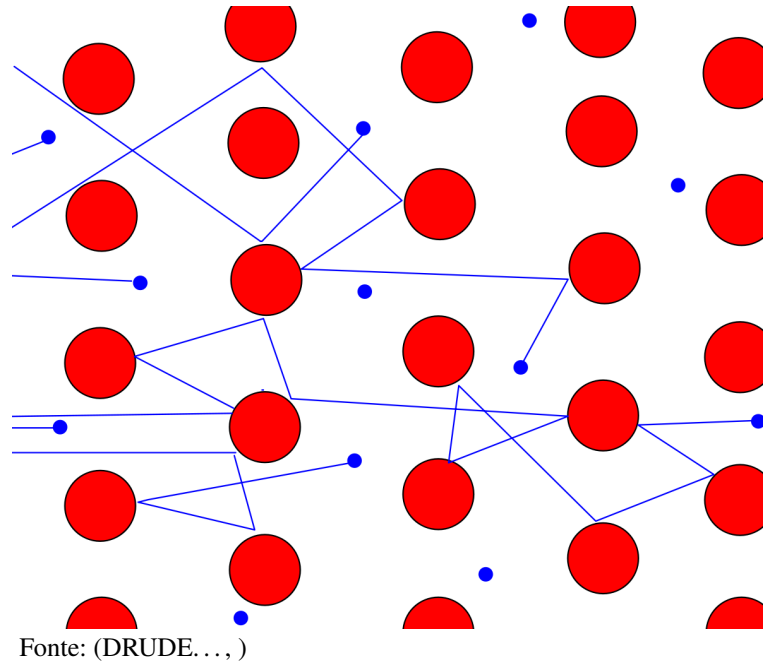
### 2.3 O modelo de Drude

Drude construiu sua teoria aplicando a bem sucedida teoria cinética dos gases para os elétrons em um metal, considerando-os como um gás de elétrons. Este modelo trata os elétrons como se movendo livremente, podendo apenas colidir com os pesados, neutros e completamente imóveis íons do metal (Figura 4). As considerações impostas no modelo de Drude podem ser resumidas em 4 premissas (ASHCROFT; MERMIN, 1976):

1. **Entre duas colisões, a interação de um elétron, tanto com os outros quanto com os íons, é desprezada.** Ou seja, entre duas colisões e na ausência de campos externos, cada elétron é levado a se mover uniformemente em linha reta, e na presença de campos externos, os elétrons se moverão conforme as leis de movimento de Newton.
2. **As colisões no modelo de Drude, assim como na teoria cinética, são eventos instantâneos que alteram abruptamente a velocidade do elétron.**
3. **O tempo decorrido entre duas colisões de um mesmo elétron é  $\tau$  em média.** O tempo  $\tau$  é conhecido como tempo de relaxamento, tempo de colisão, ou tempo livre médio.
4. **Os elétrons atingem o equilíbrio térmico com seus arredores apenas por meio de colisões.** Imediatamente após cada colisão, o elétron adquire uma velocidade com direção aleatória e módulo adequado à temperatura no local da colisão.

Uma vez estabelecido as premissas do modelo, vamos buscar equacionar o movimento dos elétrons. Nada melhor para isso do que seguirmos em busca da 2ª lei de Newton para um conjunto de elétrons.

Figura 4 – Ilustração das colisões entre os elétrons livres (em azul) e dos íons imóveis (em vermelho) do metal para o modelo de Drude.



Digamos que em um tempo  $t = t_0$  o momento total dividido pelo número de elétrons é  $\mathbf{p}(t_0)$ . Para calcular o momento por elétron em um curto intervalo de tempo  $\Delta t$  depois, é razoável dizer que uma fração  $\frac{\Delta t}{\tau}$  já colidiu novamente e a fração restante,  $1 - \frac{\Delta t}{\tau}$ , ainda não colidiu. Para a fração de elétrons que ainda não colidiram, o momento em média pode ser expandido em série de Taylor em torno de  $t_0$ :

$$\mathbf{p}(t_0 + \Delta t) = \mathbf{p}(t_0) + \left. \frac{d\mathbf{p}}{dt} \right|_{t_0} \Delta t + \left. \frac{d^2\mathbf{p}}{dt^2} \right|_{t_0} \frac{(\Delta t)^2}{2} + \left. \frac{d^3\mathbf{p}}{dt^3} \right|_{t_0} \frac{(\Delta t)^3}{2 \cdot 3} + \dots \quad (2.3)$$

Fazendo uso da 2ª lei de Newton e compactando termos de ordem maior temos:

$$\mathbf{p}(t_0 + \Delta t) = \mathbf{p}(t_0) + \mathbf{F}(t_0)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (2.4)$$

Já para a fração de elétrons que colidiram,  $\frac{\Delta t}{\tau}$ , as velocidades são modificadas após a colisão e têm direções aleatórias de acordo com a quarta premissa, isso resulta em um momento total dos elétrons que colidiram nulo logo após a colisão. Para compor o momento total por elétron restará apenas a contribuição daqueles que não colidiram, assim temos:

$$\mathbf{p}(t_0 + \Delta t) = \left(1 - \frac{\Delta t}{\tau}\right) [\mathbf{p}(t_0) + \mathbf{F}(t_0)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2)],$$

$$\mathbf{p}(t_0 + \Delta t) = \mathbf{p}(t_0) - \frac{\Delta t}{\tau}\mathbf{p}(t_0) + \mathbf{F}(t_0)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2),$$

$$\mathbf{p}(t_0 + \Delta t) - \mathbf{p}(t_0) = \left[-\frac{\mathbf{p}(t_0)}{\tau} + \mathbf{F}(t_0)\right]\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2),$$

$$\frac{\mathbf{p}(t_0 + \Delta t) - \mathbf{p}(t_0)}{\Delta t} = -\frac{\mathbf{p}(t_0)}{\tau} + \mathbf{F}(t_0) + \frac{\mathcal{O}(\Delta t^2)}{\Delta t},$$

$$\frac{\mathbf{p}(t_0 + \Delta t) - \mathbf{p}(t_0)}{\Delta t} = -\frac{\mathbf{p}(t_0)}{\tau} + \mathbf{F}(t_0) + \mathcal{O}(\Delta t).$$

Fazendo o limite para quando  $\Delta t \rightarrow 0$  encontramos a derivada do momento:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\mathbf{p}(t_0 + \Delta t) - \mathbf{p}(t_0)}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left[-\frac{\mathbf{p}(t_0)}{\tau} + \mathbf{F}(t_0) + \mathcal{O}(\Delta t)\right],$$

$$\frac{d\mathbf{p}(t_0)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t_0)}{\tau} + \mathbf{F}(t_0).$$

Temos, portanto, a equação de movimento para os elétrons no modelo de Drude. Note que as colisões com os íons resultaram numa força de resistência ao movimento dos elétrons, sendo esta inversamente proporcional ao tempo de relaxamento  $\tau$ . Muitas vezes, o inverso do tempo de relaxamento  $\frac{1}{\tau}$  é representado pela constante  $\gamma$ , que por sua vez terá unidade de frequência, resultando na equação:

$$\dot{\mathbf{p}} + \gamma\mathbf{p} = \mathbf{F}(t). \quad (2.5)$$

Seguindo com o objetivo deste trabalho, devemos analisar a resposta dos metais a radiação eletromagnética. Sendo assim, é de interesse buscar descrever o movimento dos elétrons no modelo de Drude aplicando um campo elétrico oscilante da forma  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ . A equação do movimento para estes é da forma:

$$\dot{\mathbf{p}} + \gamma\mathbf{p} = e\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (2.6)$$

$$m\ddot{\mathbf{r}} + m\gamma\dot{\mathbf{r}} = e\mathbf{E}_0e^{-i\omega t}, \quad (2.7)$$

Usando o ansatz  $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0e^{-i\omega t}$ :

$$-\omega^2 m\mathbf{r}_0e^{-i\omega t} - i\omega m\gamma\mathbf{r}_0e^{-i\omega t} = e\mathbf{E}_0e^{-i\omega t}, \quad (2.8)$$

$$\mathbf{r}_0 = -\frac{e}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)}\mathbf{E}_0, \quad (2.9)$$

$$\mathbf{r}(t) = -\frac{e}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)}\mathbf{E}_0e^{-i\omega t} = -\frac{e}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)}\mathbf{E}(t), \quad (2.10)$$

Encontramos assim a posição como função do campo elétrico aplicado. Esse resultado é fundamental em nossa descrição, pois nos traz o efeito do campo elétrico no movimento dos elétrons. Essa resposta do meio ao campo elétrico externo é bem conhecida no efeito da polarização, um dos efeitos principais na interação do campo eletromagnético com a matéria.

Segundo a relação constitutiva para o campo elétrico, o vetor deslocamento elétrico  $\mathbf{D}$  é função do campo elétrico  $\mathbf{E}$  e da polarização do meio  $\mathbf{P}$  da forma

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

aqui surge o parâmetro que mais será discutido neste trabalho: a constante dielétrica  $\epsilon$ , que é definida como a relação direta entre o campo elétrico e o vetor deslocamento elétrico:  $\mathbf{D} = \epsilon_0\epsilon\mathbf{E}$ .

Já a polarização, como já mencionado, representa a resposta do meio ao estímulo externo. Uma região inicialmente neutra, composta por núcleos fixos e positivos juntamente com elétrons livres e negativos, pode sofrer uma polarização devido a um agente externo que faz com que a nuvem negativa de elétrons se desloque uma distância  $r$  dos prótons, que permanecem imóveis. Supondo uma densidade volumétrica de elétrons e também de prótons dada por  $n$ , a polarização que ocorre nessa pequena região é escrita como

$$\mathbf{P} = ner. \quad (2.12)$$

Podemos agora substituir o resultado que encontramos para a posição média dos elétrons,

$$\mathbf{P} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)}\mathbf{E}, \quad (2.13)$$

para escrevermos o vetor deslocamento elétrico  $\mathbf{D}$  como função apenas do campo elétrico  $\mathbf{E}$ :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0\mathbf{E} - \frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)}\mathbf{E}. \quad (2.14)$$

Por fim, podemos obter uma expressão da constante dielétrica como função da frequência e de outros parâmetros,

$$\varepsilon_0\varepsilon\mathbf{E} = \varepsilon_0\mathbf{E} - \frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)}\mathbf{E}, \quad (2.15)$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{m\varepsilon_0(\omega^2 + i\omega\gamma)}. \quad (2.16)$$

Podemos ainda simplificar as constantes fazendo  $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}}$  (conforme mostra a eq. 2.2), este parâmetro será bastante importante em nossa descrição uma vez que está relacionado com as oscilações dos elétrons livres num meio metálico. Temos portanto a constante dielétrica como função da frequência:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (2.17)$$

Como podemos notar na Equação 2.17, a constante dielétrica para o modelo de Drude é um número complexo. A parte imaginária que surge está diretamente relacionada à dissipação de energia no metal por efeito Joule. O modelo de Drude, portanto, justifica a perda de energia na condução elétrica devido às colisões aleatórias que ocorrem entre os elétrons e os íons do metal, sendo assim, quanto maior o tempo  $\tau$  entre as colisões (quanto menor a frequência de colisões  $\gamma$ ), menos colisões ocorrerão para atrasar o movimento dos elétrons e menor será a dissipação de energia, o que caracteriza um bom condutor.

Para descrevermos quantitativamente a dependência da função dielétrica com os parâmetros relevantes, será útil separar o termo real do termo imaginário da forma  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , assim temos:



$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \frac{(\omega^2 - i\omega\gamma)}{(\omega^2 - i\omega\gamma)},$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^4 + \omega^2\gamma^2} (\omega^2 - i\omega\gamma),$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega^2\omega_p^2}{\omega^4 + \omega^2\gamma^2} + \frac{i\omega\gamma\omega_p^2}{\omega^4 + \omega^2\gamma^2},$$

$$\varepsilon(\omega) = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}\right) + i\left(\frac{\gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}\right).$$

Temos, portanto, a parte real dada por

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\gamma^2 + \omega^2}, \quad (2.18)$$

e a parte imaginária associada à dissipação de energia do campo eletromagnético no metal é

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\gamma}{\omega(\gamma^2 + \omega^2)}. \quad (2.19)$$

Com isso, não é mais apropriado chamarmos de constante dielétrica, uma vez que essa é função da frequência  $\omega$ , um parâmetro variável em nossa abordagem. Deste ponto em diante,  $\varepsilon(\omega)$  será chamado de *função dielétrica*.

### 2.3.1 Comparação com a literatura

Uma vez encontrado o resultado do modelo de Drude para a função dielétrica dos metais, podemos utilizar os valores das constantes ópticas já bem conhecidos na literatura para comprovarmos a validade deste modelo e encontrarmos os parâmetros que mais se ajustam aos metais nobres (neste caso o Cobre, a Prata e o Ouro). Nossa escolha de metais nobres está relacionada à boa condução elétrica desses, o que ameniza outros efeitos de dissipação que não são previstos pelo modelo de Drude.

O primeiro ajuste que faremos está relacionado com a banda de frequências muito acima de  $\omega_p$ . A consideração de elétrons livres no modelo de Drude faz com que  $\varepsilon \rightarrow 1$  quando  $\omega \gg \omega_p$ .

No entanto, este resultado é decorrente de um modelo em que os elétrons estão totalmente livres como já explicado. Já para um material convencional, a estrutura eletrônica apresenta curvas de ressonância típicas associadas à interação de curto alcance entre os elétrons e os íons da rede. Isso dá origem a uma função dielétrica que se aproxima de um valor  $\epsilon_\infty$  quando a frequência do campo externo se torna muito maior que a frequência de plasma  $\omega \gg \omega_p$  (MAIER, 2007). Para a abordagem que estamos interessados neste trabalho será suficiente supor que a constante dielétrica do metal pode ser escrita sob a forma:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (2.20)$$

E, dessa maneira:

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\gamma^2 + \omega^2}, \quad \epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\gamma}{\omega(\gamma^2 + \omega^2)}. \quad (2.21)$$

Para obter valores confiáveis para as constantes  $\epsilon_\infty$ ,  $\omega_p$  e  $\gamma$  que são características do material, buscamos resultados da literatura no qual são determinadas as constantes ópticas  $n$  e  $\kappa$  referentes ao índice de refração complexo  $\tilde{n}$ .

A relação entre as constantes  $n$  e  $\kappa$  com  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  estão descritas no apêndice A assim como os valores obtidos na literatura e o código do programa que foi escrito em linguagem Python para interpolar os dados experimentais.

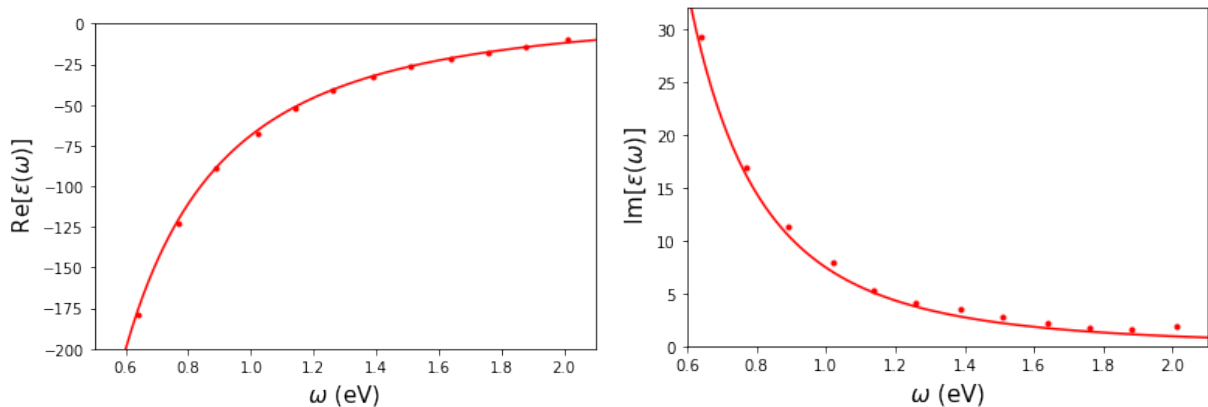
Os valores característicos para os metais tratados neste trabalho estão descritos na tabela 1 e os gráficos das figuras 5, 6 e 7 mostram a interpolação das partes real e imaginária da função dielétrica para o cobre, a prata e o ouro, respectivamente, utilizando o modelo de Drude corrigido pela Equação 2.20.

Tabela 1 – Parâmetros do modelo de Drude usados no trabalho para interpolar as partes real e imaginária da função dielétrica. Estes dados são baseados nas regressões lineares feitas a partir dos dados experimentais das constantes ópticas dos metais nobres encontradas na literatura (JOHNSON; CHRISTY, 1972).

Metal	$\omega_p$ (eV)	$\gamma$ (meV)	$\epsilon_\infty$
Cobre	8.76	98.1	7.17
Prata	9.13	20.9	3.27
Ouro	8.99	79.9	10.0

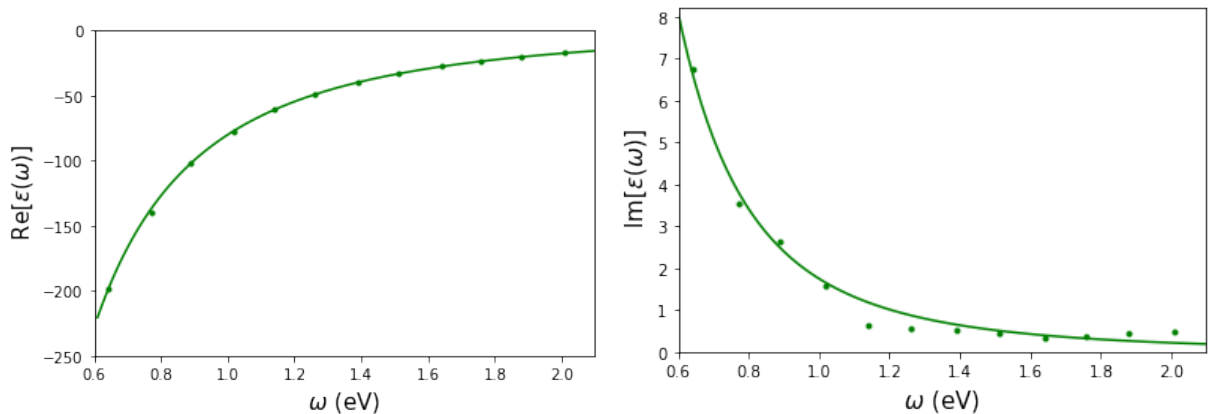
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 5 – Parte real e parte imaginária da função dielétrica  $\epsilon(\omega)$  do **cobre** nas frequências do infravermelho determinada por Johnson e Christy (JOHNSON; CHRISTY, 1972) (pontos) e a interpolação do modelo de drude com os parâmetros da Tabela 1.



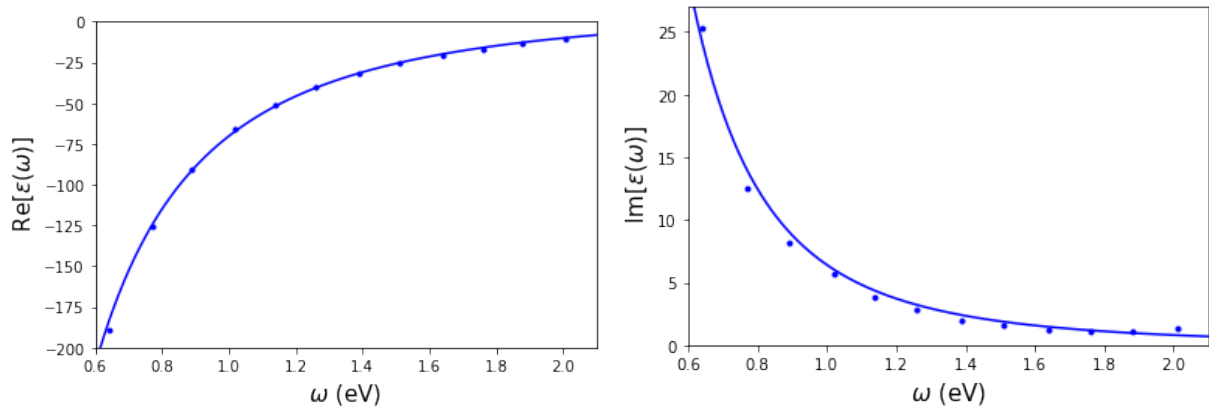
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 6 – Parte real e parte imaginária da função dielétrica  $\epsilon(\omega)$  da **prata** nas frequências do infravermelho determinada por Johnson e Christy (JOHNSON; CHRISTY, 1972) (pontos) e a interpolação do modelo de drude com os parâmetros da Tabela 1.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 7 – Parte real e parte imaginária da função dielétrica  $\varepsilon(\omega)$  do **ouro** nas frequências do infravermelho determinada por Johnson e Christy (JOHNSON; CHRISTY, 1972) (pontos) e a interpolação do modelo de drude com os parâmetros da Tabela 1.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

### 3 PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE

Partiremos agora em busca de descrever o campo eletromagnético dos plásmons de superfície. Como todo problema eletromagnético, teremos como ponto de partida as equações de Maxwell. Utilizaremos a seguinte formulação:

$$\boxed{\begin{aligned} (i) \quad \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho_{ext}, & (ii) \quad \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ (iii) \quad \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, & (iv) \quad \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{J}_{ext} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \end{aligned}} \quad (3.1)$$

Estas equações relacionam o campo elétrico  $\mathbf{E}$ , o campo magnético  $\mathbf{H}$ , o vetor deslocamento elétrico  $\mathbf{D}$ , a densidade de fluxo magnético  $\mathbf{B}$ , a densidade de carga externa  $\rho_{ext}$  e a densidade de corrente externa  $\mathbf{J}_{ext}$ . A densidade de carga total e a densidade de corrente total são formadas pela soma da carga externa ( $\rho_{ext}$ ,  $\mathbf{J}_{ext}$ ) com a interna ( $\rho_{int}$ ,  $\mathbf{J}_{int}$ ), ou seja,  $\rho_{tot} = \rho_{ext} + \rho_{int}$  e  $\mathbf{J}_{tot} = \mathbf{J}_{ext} + \mathbf{J}_{int}$ . Enquanto as cargas externas alimentam o sistema, as cargas internas respondem ao estímulo externo.

Além das equações de Maxwell, também são importantes as relações constitutivas, essas relacionam a polarização  $\mathbf{P}$  e a magnetização  $\mathbf{M}$  da forma

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

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}, \quad (3.3)$$

em que  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo e  $\mu_0$  a permeabilidade magnética do vácuo.

Neste trabalho, trataremos de meios não-magnéticos, ou seja, meios que tem fraca magnetização ( $\mathbf{M} \rightarrow 0$ ). Já a Equação 3.2 é essencial para nosso problema, pois equaciona o momento dipolo elétrico por unidade de volume,  $\mathbf{P}$ , que está relacionado à densidade de carga interna a partir da fórmula  $\nabla \cdot \mathbf{P} = -\rho_{int}$ .

Note também que podemos aplicar o divergente na Equação 3.2,

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} + \nabla \cdot \mathbf{P},$$

e substituir densidade de carga interna e externa

$$\rho_{ext} = \epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} - \rho_{int},$$

obtendo assim a lei de Gauss na sua forma mais comum, relacionando o campo elétrico à densidade de carga total

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_{tot}}{\epsilon_0}.$$

As relações constitutivas também podem ser escritas definindo a constante dielétrica  $\epsilon$  e a permeabilidade relativa  $\mu$  da forma

$$\mathbf{D} = \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (3.4)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mu_0 \mathbf{H} \quad (3.5)$$

Nesta formulação, nos referimos aos meios não magnéticos quando  $\mu = 1$ , ou seja,  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ .

Agora, seguiremos em busca da equação de onda para o campo elétrico. Para isso, devemos aplicar o rotacional à Equação 3.1.ii:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla \times \left( -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right),$$

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{B}),$$

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{H}).$$

E usando a Equação 3.1.iv teremos

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{J}_{ext}}{\partial t} - \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}.$$

A partir de agora, começaremos a impor condições nestas equações que ajustarão elas para chegarmos na descrição que buscamos para os plásmons de superfície. O primeiro ajuste será fazermos  $\mathbf{J}_{ext} \rightarrow 0$ , uma vez que vamos examinar as soluções das equações de Maxwell para ondas que se propagam na ausência de estímulo externo.

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}. \quad (3.6)$$

Também trabalhamos na ausência de cargas externas, que pela Equação 3.1.i nos retorna

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0. \quad (3.7)$$

Fazendo uso da identidade matemática  $\nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{E}) = \mathbf{E} \cdot \nabla \varepsilon + \varepsilon \nabla \cdot \mathbf{E}$ , podemos escrever

$$\varepsilon \nabla \cdot \mathbf{E} = -\mathbf{E} \cdot \nabla \varepsilon. \quad (3.8)$$

Além disso, a propriedade  $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}$  pode ser substituída na Equação 3.6 resultando em

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}. \quad (3.9)$$

Agora fazendo uso das Equações 3.8 e 3.4 teremos

$$\nabla \left( -\frac{1}{\varepsilon} \mathbf{E} \cdot \nabla \varepsilon \right) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}. \quad (3.10)$$

Se considerarmos uma função dielétrica que não varia muito com a posição a equação acima é simplificada para

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (3.11)$$

Fazendo ainda  $c = \sqrt{\frac{1}{\mu_0 \varepsilon_0}}$ , temos

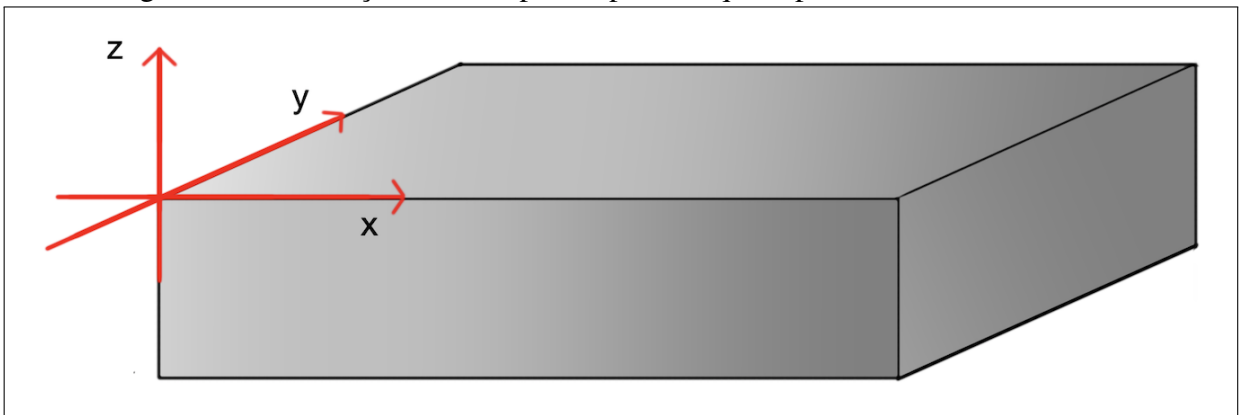
$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (3.12)$$

Chegamos assim na equação de onda para o campo elétrico. Esta equação é fundamental para descrevermos os plásmos, restando agora estabelecermos as condições que buscamos na propagação destas ondas e na geometria do problema que queremos abordar. Inicialmente, abordaremos a geometria mais simples que nos possibilita essa propagação, um guia de ondas plano.

### 3.1 SPPs em um guia de ondas plano

Nesta seção, buscamos descrever os plásmos de superfície que ocorrem num guia de ondas plano que se trata de uma superfície plana que separa um meio metálico de um meio dielétrico conforme mostra a fig. 8.

Figura 8 – O guia de ondas plano, composto por um semiespaço metálico e outro semiespaço dielétrico, guiará nossa solução de onda pela superfície que separa os dois meios.



Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Para resolvermos o problema e lidarmos com uma mudança abrupta entre dois meios, precisaremos resolver separadamente as regiões em que  $\epsilon$  é uniforme e utilizar condições de contorno apropriadas para ajustar as soluções para a região que os separa ( $z = 0$ ).

Vale lembrar que estamos buscando soluções propagantes, por isso vamos assumir uma dependência temporal harmônica para o campo elétrico da forma  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$ . O que resulta em

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\omega^2 \epsilon}{c^2} \mathbf{E} = 0. \quad (3.13)$$

Fazendo ainda  $\frac{k_0}{\omega} = c$ , temos

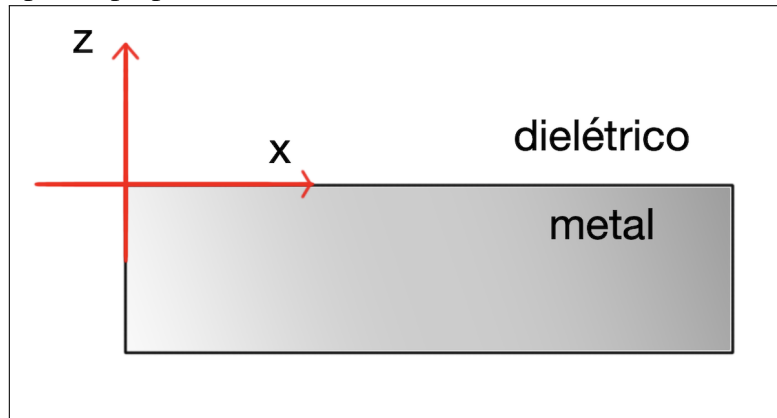


$$\nabla^2 \mathbf{E} + k_0^2 \epsilon \mathbf{E} = 0. \quad (3.14)$$

Feito isso, precisaremos impor as condições de contorno do nosso problema. Vamos tratar de uma superfície no plano  $xy$  que separa um metal ( $z < 0$ ) e um dielétrico ( $z > 0$ ) de acordo com a Figura 9. Portanto, podemos escrever a função dielétrica como função apenas de  $z$

$$\epsilon(z) = \begin{cases} \epsilon_d, & \text{para } z > 0 \\ \epsilon_m, & \text{para } z < 0 \end{cases}. \quad (3.15)$$

Figura 9 – A orientação que buscamos são de ondas se propagando no eixo  $x$ , ao longo da superfície do guia de ondas plano, perpendicular ao eixo  $z$ .



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Vamos descrever as ondas que se propagam na direção  $x$ . Sendo assim, usaremos soluções de onda plana, que não tem dependência com o eixo  $y$  ( $\mathbf{E}(x, y, z) = \mathbf{E}(z)e^{i\beta x}$ ), em que  $\beta$  será a constante de propagação. Resultamos então na equação

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \mathbf{E}(z)e^{i\beta x} + k_0^2 \epsilon \mathbf{E}(z)e^{i\beta x} = 0, \quad (3.16)$$

e portanto,

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon - \beta^2) \mathbf{E}(z) = 0. \quad (3.17)$$

Por praticidade, usaremos  $k_m$  como sendo  $k_m^2 = \beta^2 - k_0^2 \epsilon_m$  para  $z < 0$ , e  $k_d$  como sendo  $k_d^2 = \beta^2 - k_0^2 \epsilon_d$  para  $z > 0$ . Teremos então as equações

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}(z)}{\partial z^2} - k_d^2 \mathbf{E}(z) = 0, \quad \text{para } z > 0, \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}(z)}{\partial z^2} - k_m^2 \mathbf{E}(z) = 0, \quad \text{para } z < 0.$$

Tais equações têm como solução

$$\mathbf{E}(z) = \mathbf{A}e^{-k_d z} + \mathbf{B}e^{k_d z} \quad \text{para } z > 0, \quad (3.19)$$

$$\mathbf{E}(z) = \mathbf{A}e^{-k_m z} + \mathbf{B}e^{k_m z} \quad \text{para } z < 0.$$

Entretanto, estamos buscando ondas propagantes confinadas na superfície, ou seja, que decaiam para  $z \rightarrow \pm\infty$ , esse tipo de onda é também chamado de onda evanescente. Em vista disso, quando analisamos a solução para  $z > 0$ , o termo de  $\mathbf{B}e^{k_d z}$  não converge para  $z \rightarrow \infty$  e deve ser anulado. O contrário ocorre para quando  $z < 0$ , neste caso o termo de  $\mathbf{B}e^{-k_m z}$  não converge para  $z \rightarrow -\infty$  e deve ser retirado. Temos, portanto, as soluções:

$$\mathbf{E}(z) = \mathbf{A}_1 e^{-k_d z} \quad \text{para } z > 0, \quad (3.20)$$

$$\mathbf{E}(z) = \mathbf{A}_2 e^{k_m z} \quad \text{para } z < 0.$$

Adicionando a propagação em  $x$  teremos a dependência completa do campo elétrico com as coordenadas espaciais:

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \mathbf{A}_1 e^{i\beta x} e^{-k_d z} \quad \text{para } z > 0, \quad (3.21)$$

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \mathbf{A}_2 e^{i\beta x} e^{k_m z} \quad \text{para } z < 0.$$

Como é de se esperar, equações similares para o campo magnético  $\mathbf{H}$  também surgem e devemos encontrá-las. Para isso, é necessário relacionar o campo magnético ao elétrico a partir das equações de Maxwell com rotacional  $\left( \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \text{ e } \nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right)$ .

Vale ressaltar que já conhecemos as dependências temporais dos campos, sendo assim, o operador  $\frac{\partial}{\partial t}$  aplicado ao campo elétrico ou magnético nos retornará  $-i\omega$  vezes o mesmo campo.

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = i\omega\mu_0 H_x, \\
& \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = i\omega\mu_0 H_y, \\
\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu_0 \mathbf{H}, & \quad \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} = i\omega\mu_0 H_z, \\
\Rightarrow & \\
\nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\epsilon\epsilon_0 \mathbf{E}, & \quad \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} = -i\omega\epsilon\epsilon_0 E_x, \\
& \quad \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} = -i\omega\epsilon\epsilon_0 E_y, \\
& \quad \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = -i\omega\epsilon\epsilon_0 E_z.
\end{aligned} \tag{3.22}$$

Uma vez que a propagação dos campos é na direção  $x$ , o operador  $\frac{\partial}{\partial x}$  nos retorna  $i\beta$ , já o operador  $\frac{\partial}{\partial y}$  retorna um valor nulo uma vez que temos homogeneidade na direção  $y$ . As equações são então simplificadas para

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial E_y}{\partial z} &= i\omega\mu_0 H_x, \\
\frac{\partial E_x}{\partial z} - i\beta E_z &= i\omega\mu_0 H_y, \\
i\beta E_y &= i\omega\mu_0 H_z, \\
-\frac{\partial H_y}{\partial z} &= -i\omega\epsilon\epsilon_0 E_x, \\
\frac{\partial H_x}{\partial z} - i\beta H_z &= -i\omega\epsilon\epsilon_0 E_y, \\
i\beta H_y &= -i\omega\epsilon\epsilon_0 E_z.
\end{aligned} \tag{3.23}$$

Analisando estas equações é possível notar que as componentes do campo elétrico e do campo magnético não estão completamente acopladas, e é possível separarmos as 6 equações

em dois grupos independentes de 3 equações.

relacionando  $E_y$ ,  $H_x$  e  $H_z$

$$\begin{aligned} -\frac{\partial E_y}{\partial z} &= i\omega\mu_0 H_x \\ i\beta E_y &= i\omega\mu_0 H_z \\ \frac{\partial H_x}{\partial z} - i\beta H_z &= -i\omega\epsilon\epsilon_0 E_y \end{aligned} \quad (3.24)$$

relacionando  $E_x$ ,  $E_z$  e  $H_y$

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_x}{\partial z} - i\beta E_z &= i\omega\mu_0 H_y \\ -\frac{\partial H_y}{\partial z} &= -i\omega\epsilon\epsilon_0 E_x \\ i\beta H_y &= -i\omega\epsilon\epsilon_0 E_z \end{aligned} \quad (3.25)$$

O primeiro grupo de equações descreve o que chamamos de modos elétricos transversais, onde apenas as componentes  $E_y$ ,  $H_x$  e  $H_z$  não serão nulas. Já o segundo grupo descreverá os modos magnéticos transversais, onde apenas as componentes  $E_x$ ,  $E_z$  e  $H_y$  não serão nulas.

Do primeiro grupo (Equações 3.24) teremos

$$H_x = \frac{i}{\omega\mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial z}, \quad (3.26)$$

$$H_z = \frac{\beta}{\omega\mu_0} E_y. \quad (3.27)$$

Substituindo as Equações 3.26 e 3.27 em  $\frac{\partial H_x}{\partial z} - i\beta H_z = -i\omega\epsilon\epsilon_0 E_y$  teremos

$$\frac{i}{\omega\mu_0} \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} - \frac{i\beta^2}{\omega\mu_0} E_y = -i\omega\epsilon\epsilon_0 E_y,$$

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} - \beta^2 E_y = -\omega^2 \epsilon\epsilon_0 \mu_0 E_y.$$

Uma vez que  $\omega^2 \varepsilon_0 \mu_0 = \frac{\omega^2}{c^2} = k_0^2$ , temos

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) E_y = 0. \quad (3.28)$$

Como já feito anteriormente a solução será da forma

$$E_y = \begin{cases} A_1 e^{i\beta x} e^{-k_d z}, & \text{para } z > 0 \\ A_2 e^{i\beta x} e^{k_m z}, & \text{para } z < 0 \end{cases}. \quad (3.29)$$

Substituindo para encontrar as componentes  $H_x$  e  $H_z$  teremos

$$H_x = \frac{i}{\omega \mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial z} = \begin{cases} -\frac{i A_1 k_d}{\omega \mu_0} e^{i\beta x} e^{-k_d z}, & \text{para } z > 0 \\ \frac{i A_2 k_m}{\omega \mu_0} e^{i\beta x} e^{k_m z}, & \text{para } z < 0 \end{cases}, \quad (3.30)$$

$$H_z = \frac{\beta}{\omega \mu_0} E_y = \begin{cases} \frac{A_1 \beta}{\omega \mu_0} e^{i\beta x} e^{-k_d z}, & \text{para } z > 0 \\ \frac{A_2 \beta}{\omega \mu_0} e^{i\beta x} e^{k_m z}, & \text{para } z < 0 \end{cases}. \quad (3.31)$$

Estas são as soluções para os modos transversais elétricos. Agora devemos desenvolver da mesma forma o segundo grupo de equações (Equações 3.25), os modos transversais magnéticos.

$$E_x = -\frac{i}{\omega \varepsilon \varepsilon_0} \frac{\partial H_y}{\partial z}, \quad (3.32)$$

$$E_z = -\frac{\beta}{\omega \varepsilon \varepsilon_0} H_y, \quad (3.33)$$

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) H_y = 0. \quad (3.34)$$

Temos, portanto, as soluções

$$H_y = \begin{cases} B_1 e^{i\beta x} e^{-k_d z}, & \text{para } z > 0 \\ B_2 e^{i\beta x} e^{k_m z}, & \text{para } z < 0 \end{cases}, \quad (3.35)$$

$$E_x = \begin{cases} -\frac{iB_1 k_d}{\omega \epsilon_0 \epsilon_d} e^{i\beta x} e^{-k_d z}, & \text{para } z > 0 \\ \frac{iB_2 k_m}{\omega \epsilon_0 \epsilon_m} e^{i\beta x} e^{k_m z}, & \text{para } z < 0 \end{cases}, \quad (3.36)$$

$$E_z = \begin{cases} -\frac{B_1 \beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_d} e^{i\beta x} e^{-k_d z}, & \text{para } z > 0 \\ -\frac{B_2 \beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_m} e^{i\beta x} e^{k_m z}, & \text{para } z < 0 \end{cases}. \quad (3.37)$$

Agora que temos as soluções genéricas das equações, precisamos impor as condições de contorno do nosso problema. Aplicaremos as condições para  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{B}$  na superfície que separa o meio metálico do meio dielétrico ( $z = 0$ ) conforme indicadas nas Equações 3.38.

$$\boxed{\begin{aligned} \mathbf{D}_{1\perp} &= \mathbf{D}_{2\perp}, & \mathbf{B}_{1\perp} &= \mathbf{B}_{2\perp}, \\ \mathbf{E}_{1\parallel} &= \mathbf{E}_{2\parallel}, & \mathbf{H}_{1\parallel} &= \mathbf{H}_{2\parallel}. \end{aligned}} \quad (3.38)$$

Podemos substituir as relações constitutivas (Equações 3.4 e 3.5).

$$\begin{aligned} \epsilon_d E_{1z} &= \epsilon_m E_{2z}, & \mu_0 H_{1z} &= \mu_0 H_{2z}, \\ E_{1x} &= E_{2x}, & H_{1x} &= H_{2x}, \\ E_{1y} &= E_{2y}, & H_{1y} &= H_{2y}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

E por fim, usamos as soluções encontradas para os campos (Equações 3.36, 3.29, 3.37, 3.30, 3.35 e 3.31) encontramos as seguintes equações para

$$\begin{aligned}
A_1 &= A_2, & B_1 &= B_2, \\
-A_1 k_d &= A_2 k_m, & -\frac{B_1 k_d}{\epsilon_d} &= \frac{B_2 k_m}{\epsilon_m}.
\end{aligned}
\tag{3.40}$$

Como resultado das condições de contorno nos modos transversais magnéticos encontramos que  $B_1 = B_2$  e a relação

$$-\frac{k_d}{\epsilon_d} = \frac{k_m}{\epsilon_m}. \tag{3.41}$$

Substituindo  $k_d$  e  $k_m$  teremos

$$\frac{\beta^2 - k_0^2 \epsilon_d}{\epsilon_d^2} = \frac{\beta^2 - k_0^2 \epsilon_m}{\epsilon_m^2}. \tag{3.42}$$

Resultando na chamada equação de dispersão, que nos mostra a dependência de  $\beta$  com as funções dielétricas  $\epsilon_d$  e  $\epsilon_m(\omega)$ :

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}}. \tag{3.43}$$

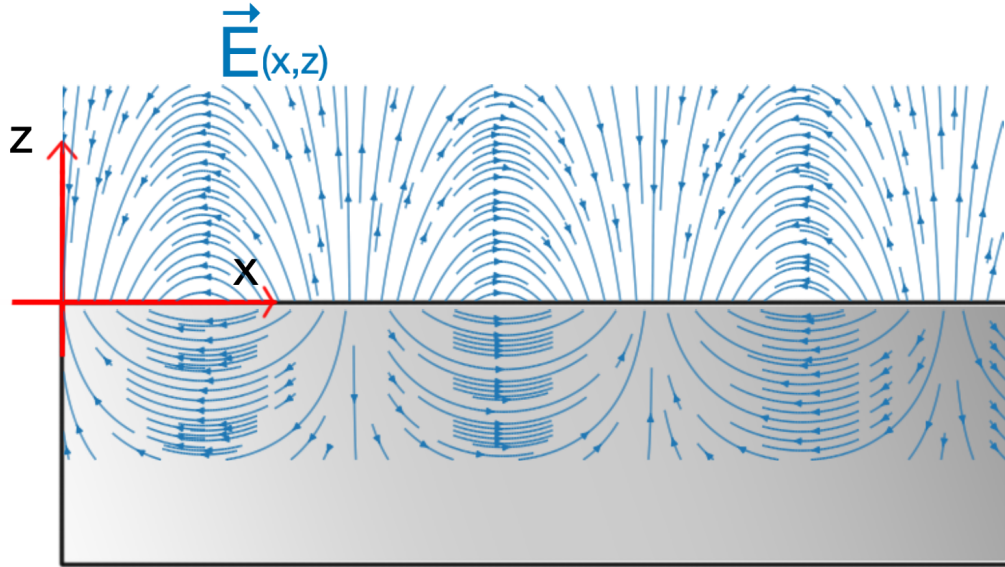
Este  $\beta$  é uma função complexa dependente da frequência da luz incidente  $\omega$ , uma vez que depende da função dielétrica do metal  $\epsilon_m$  que também tem parte imaginária e depende de  $\omega$ . Discutiremos as implicações deste resultado posteriormente, mas podemos utilizar os dados já utilizados no Capítulo 2 para visualizarmos a dependência da parte real de  $\beta$  com  $\omega$ .

Antes de seguir adiante, avaliamos o resultado obtido ao aplicarmos as condições de contorno do campo eletromagnético aos modos transversais elétricos. Nesta situação temos que  $A_1 = A_2$  e também que  $A_1 k_d = A_2 k_m$ . Sendo assim, a única forma de ambas as equações serem obedecidas é se  $A_1 = A_2 = 0$ . Este é um resultado muito significativo, pois nos mostra que não existem soluções não nulas para os plásmons nos modos transversais elétricos, ou seja, plásmons de superfície só existem na polarização dos modos transversais magnéticos em um guia de ondas plano.

Podemos resumir, portanto, a solução para os campos de plásmons de superfície que se propagam na direção  $x$  e numa superfície plana que separa dois meios pelas Equações 3.35,

3.36 e 3.37. As equações para o campo elétrico foram plotadas no gráfico da Figura 10 e seu módulo do campo  $|\mathbf{E}|$  na Figura 11.

Figura 10 – Campo elétrico  $E_x$  e  $E_z$  representado pelas linhas azuis no meio dielétrico ( $z > 0$ ) e também no meio metálico ( $z < 0$ ). Note que a propagação no eixo  $x$  é a mesma para os dois meios pois está relacionada com  $\beta$ , já a penetração no eixo  $z$  é completamente diferente pois está ligada aos valores  $k_d$  e de  $k_m$ . Foram utilizados os valores de  $\text{Im}[\beta] = 1$ ,  $\text{Re}[\beta] = 1$ ,  $k_d = 2.5$  e  $k_m = 5$ .



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Uma vez que equacionamos os plásmos de superfície em um guia de ondas plano e encontramos a relação de dispersão que relaciona o vetor de onda  $\beta$  com a função dielétrica complexa, podemos agora comentar as particularidades que este resultado nos traz.

### 3.1.1 Comprimento de propagação

Como vimos no Capítulo 2, a função dielétrica tem uma parte imaginária associada à perda de energia por efeito Joule, e pela Equação 3.43, isso faz com que  $\beta$  também tenha uma parte imaginária  $\beta = \beta_1 + i\beta_2$ . Com isso as equações para os campos ficam da forma:

$$H_y = \begin{cases} B e^{i\beta_1 x} e^{-\beta_2 x} e^{-k_d z}, & \text{para } z > 0 \\ B e^{i\beta_1 x} e^{-\beta_2 x} e^{k_m z}, & \text{para } z < 0 \end{cases} \quad (3.44)$$



Figura 11 – Módulo do campo elétrico  $|\mathbf{E}|$  representado em tons de azul (regiões mais claras tem intensidade de campo maior). Foram utilizados aqui os parâmetros  $\text{Im}[\beta] = \text{Re}[\beta]$ ,  $k_d = 2.5\text{Re}[\beta]$  e  $k_m = 10\text{Re}[\beta]$ . Podemos perceber claramente que o campo é atenuado ao longo do eixo  $x$  (da esquerda para a direita) e também ao longo do eixo  $z$  (em direção a borda superior ou a borda inferior), o que está relacionado ao comprimento de propagação e ao comprimento de penetração, respectivamente. Em relação a penetração, podemos ver que a intensidade do campo é atenuada mais rapidamente no metal ( $z < 0$ , representado na parte inferior da figura), uma vez que  $k_m > k_d$ .



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

$$E_x = \begin{cases} -\frac{iBk_d}{\omega\epsilon_0\epsilon_d} e^{i\beta_1 x} e^{-\beta_2 x} e^{-k_d z}, & \text{para } z > 0 \\ \frac{iBk_m}{\omega\epsilon_0\epsilon_m} e^{i\beta_1 x} e^{-\beta_2 x} e^{k_m z}, & \text{para } z < 0 \end{cases} \quad (3.45)$$

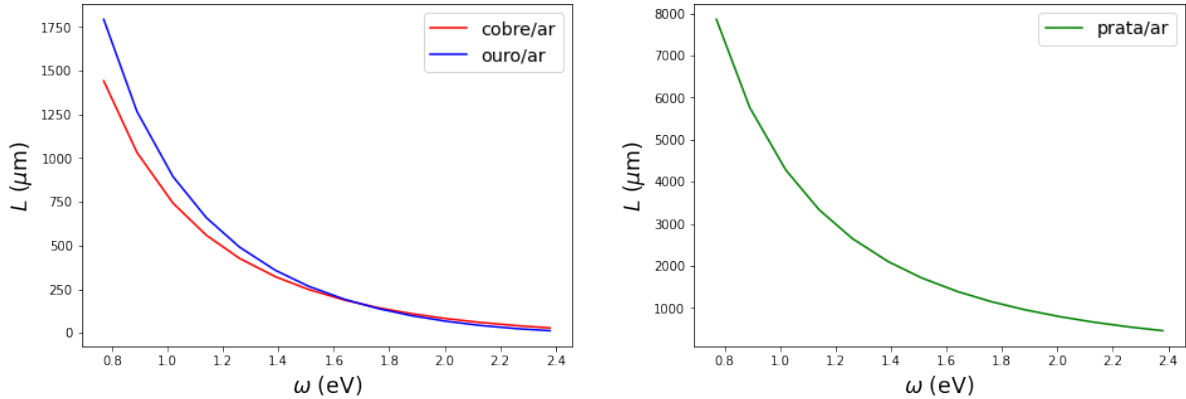
$$E_z = \begin{cases} -\frac{B\beta}{\omega\epsilon_0\epsilon_d} e^{i\beta_1 x} e^{-\beta_2 x} e^{-k_d z}, & \text{para } z > 0 \\ -\frac{B\beta}{\omega\epsilon_0\epsilon_m} e^{i\beta_1 x} e^{-\beta_2 x} e^{k_m z}, & \text{para } z < 0 \end{cases} \quad (3.46)$$

O resultado do termo imaginário é mais uma vez uma dissipação de energia, neste caso a onda perde amplitude ao se propagar pelo eixo  $x$ . Podemos definir ainda um comprimento de propagação na direção  $x$  associado à parte imaginária do  $\beta$ , o comprimento de propagação é muitas vezes definido como  $L = \frac{1}{2\text{Im}[\beta]}$ .

Utilizando a função dielétrica dependente de  $\omega$ , podemos plotar o gráfico para a dependência do comprimento de propagação com a frequência conforme mostrado na Figura 12, onde podemos notar que, para o intervalo de frequências analisado, o aumento da frequência

implica numa diminuição na propagação. Isso pode ser explicado pela maior aceleração dos elétrons para frequências maiores, o que faz com que eles irradiem mais energia.

Figura 12 – Comprimento de propagação  $L$  do campo do plásmon de superfície para uma interface plana entre metal/ar como função da frequência  $\omega$ . As curvas mostradas são correspondentes ao cobre (vermelho), à prata (verde) e ao ouro (azul).



(a) Comprimento de propagação na interface cobre/ar e ouro/ar.

(b) Comprimento de propagação na interface prata/ar.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

### 3.1.2 Comprimento de onda

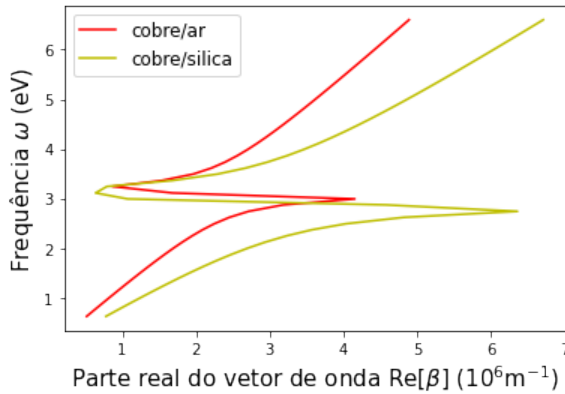
Se a parte imaginária do vetor de onda  $\beta$  nos traz a dissipação de energia e portanto a atenuação dos campos ao longo do eixo  $x$ , a parte real do vetor de onda é o que nos traz a periodicidade da propagação dos plásmons de superfície. Podemos assim equacionar o comprimento de onda no eixo  $x$  relacionado com  $\beta$  pela sua parte real da seguinte maneira

$$\lambda_{PS} = \frac{2\pi}{\text{Re}[\beta]}.$$

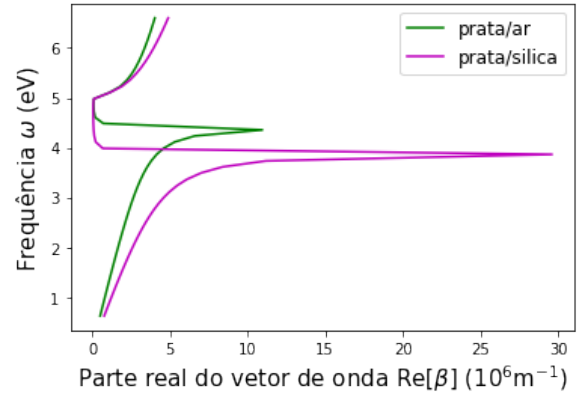
Podemos também utilizar a função dielétrica dependente da frequência  $\omega$  para visualizar a dependência da parte real do vetor de onda  $\beta$  (Figura 13) e conseqüentemente do comprimento de onda do plásmon de superfície (Figura 14) com a frequência  $\omega$ .

Como podemos concluir da Figura 14, o comprimento de onda dos plásmons de superfície  $\lambda_{PS}$  é menor que o comprimento de onda da luz incidente  $\lambda_0$ , tanto quando comparamos no caso do ar ( $\epsilon_{ar} = 1$ ) como no caso da sílica ( $\epsilon_{sílica} = 2.25$ ). Este resultado é bastante significativo pois indica que estamos confinando a luz incidente na interface metal/dielétrico em um comprimento de onda ainda menor que o original.

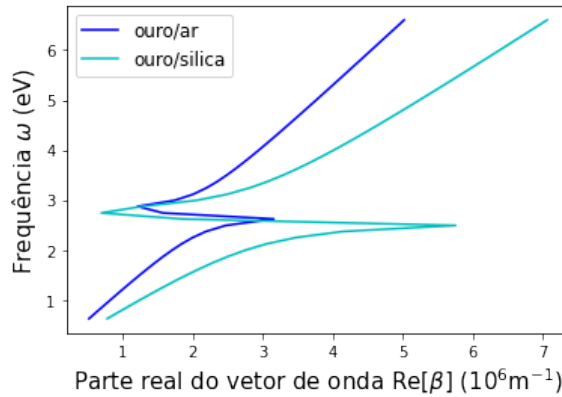
Figura 13 – Gráficos das relações de dispersão, em que temos para um amplo espectro de frequências  $\omega$  versus a parte Real do vetor de onda  $\beta$  do plásmon de superfície para uma interface plana entre metal/ar ( $\epsilon_{ar} = 1$ ) e metal/silica ( $\epsilon_{silica} = 2.25$ ).



(a) Frequência  $\omega$  versus parte real do vetor de onda  $Re[\beta]$  para as interfaces cobre/ar e cobre/silica.



(b) Frequência  $\omega$  versus parte real do vetor de onda  $Re[\beta]$  para as interfaces prata/ar e prata/silica.



(c) Frequência  $\omega$  versus parte real do vetor de onda  $Re[\beta]$  para as interfaces ouro/ar e ouro/silica.

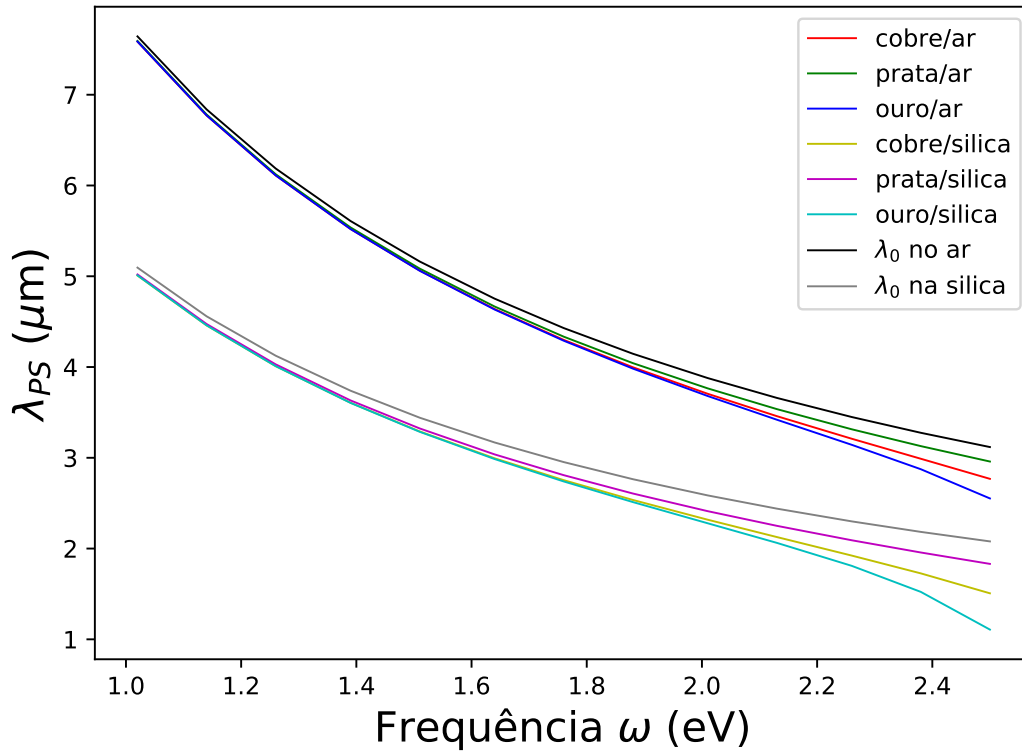
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

### 3.1.3 Comprimento de penetração

A dependência dos campos com o eixo  $z$  se faz por meio do termo  $e^{-k_d z}$  para  $z > 0$  e do termo  $e^{k_m z}$  para  $z < 0$  devido a evanescência desses citada anteriormente. Podemos então definir um comprimento de penetração no eixo  $z$  para o metal  $\delta_m = \frac{1}{|k_m|}$  e para o dielétrico  $\delta_d = \frac{1}{|k_d|}$ .

Uma vez que  $k_d = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \epsilon_d}$ , temos

Figura 14 – Comprimentos de onda dos plásmons de superfície  $\lambda_{PS}$  para a interface plana entre metal/ar ( $\epsilon_{ar} = 1$ ) e metal/silica ( $\epsilon_{silica} = 2.25$ ) em função das frequências  $\omega$  na região do infravermelho. Foi colocado também o comprimento de onda da luz  $\lambda_0$  no ar (preto) e na silica (cinza).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

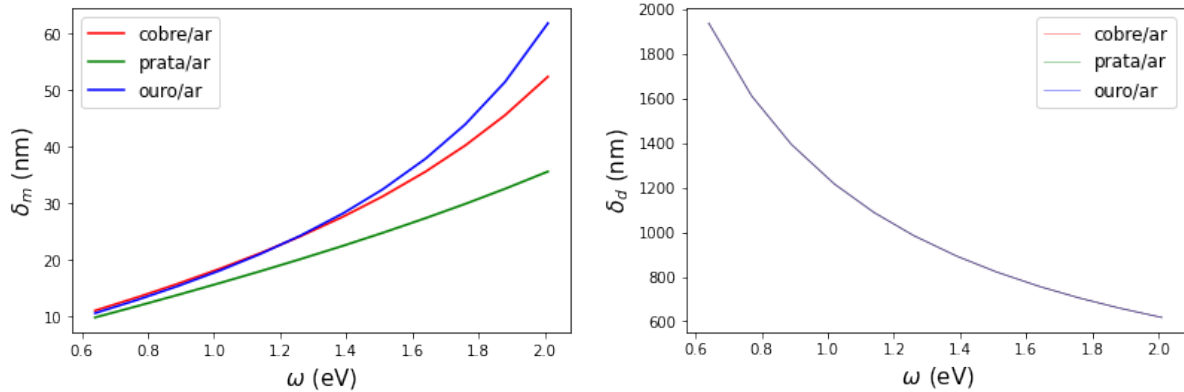
$$\delta_d = \frac{1}{|k_d|} = \frac{1}{\left| \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \epsilon_d} \right|}, \quad (3.47)$$

$$\delta_m = \frac{1}{|k_m|} = \frac{1}{\left| \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \epsilon_m} \right|}.$$

Utilizamos então a função dielétrica dependente da frequência  $\omega$  para fazer o gráfico da Figura 15 que nos mostra os intervalos em que estão as penetrações  $\delta_m$  e  $\delta_d$ .

De acordo com a Figura 15, podemos concluir que, para frequências em torno de 1eV a 2eV (região do infravermelho), os comprimentos de penetração nos metais ficam na faixa de 10nm a 60nm, penetração muito inferior a penetração no dielétrico (neste caso o ar) que está na faixa de 600 nm a 2000 nm para o mesmo intervalo de frequências. Importante notar também que o comportamento da penetração no dielétrico foi praticamente idêntico para os diferentes

Figura 15 – Comprimento de penetração  $\delta$  do campo do plásmon de superfície para uma interface plana entre metal/ar como função da frequência  $\omega$ . As curvas mostradas são correspondentes ao cobre (vermelhor), à prata (verde) e ao ouro (azul).



(a) Comprimento de penetração na região do metal.

(b) Comprimento de penetração na região do dielétrico

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

metais na interface metal/ar.

### 3.2 SPPs em uma nanopartícula esférica

Uma vez que descrevemos os plásmons para uma superfície plana, podemos expandir nossa descrição para outras geometrias. Nesta seção, abordaremos a solução para uma nanopartícula metálica esférica sob a influência de um campo elétrico externo.

A escala nanométrica é fundamental para a abordagem que utilizaremos, uma vez que o comprimento de penetração no metal calculado anteriormente está nesta escala (Figura 15a). Sendo assim, se tratarmos de nanopartículas que tenham dimensões menores ou da ordem do comprimento de penetração, podemos partir de uma abordagem na qual fazemos a aproximação de que o campo em toda a região próxima a nanopartícula é uniforme. Essa aproximação simplifica significativamente nossa abordagem e tem certa validade como vamos discutir posteriormente.

Já que buscamos encontrar a solução para o campo na região próxima a uma partícula esférica sob um campo elétrico que vamos considerar constante, o potencial resultante em toda a região pode ser encontrado a partir da equação de Laplace (não há densidade de carga total  $\rho_{ext} = 0$ ) juntamente com as condições de contorno do problema, e com o potencial encontramos o campo elétrico resultante em todo o espaço.

A equação de Laplace é da forma:

$$\nabla^2 \Phi = 0, \quad (3.48)$$

e sua relação com o campo elétrico

$$\mathbf{E} = -\nabla \Phi. \quad (3.49)$$

A solução da equação de Laplace para uma geometria esférica com simetria azimutal é da seguinte forma (GRIFFITHS, 2005):

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta), \quad (3.50)$$

em que  $P_l(\cos \theta)$  são os Polinômios de Legendre de ordem  $l$ , como na tabela 2.

Tabela 2 – Polinômios de Legendre  $P_l(\cos \theta)$  como função de  $l = 0, 1, 2, \dots$

$l$	$P_l(\cos \theta)$
0	1
1	$\cos \theta$
2	$\frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$
3	$\frac{1}{2}(5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
4	$\frac{1}{8}(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$
5	$\frac{1}{8}(63 \cos^5 \theta - 70 \cos^3 \theta + 15 \cos \theta)$
6	$\frac{1}{16}(231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5)$
7	$\frac{1}{16}(429 \cos^7 \theta - 693 \cos^5 \theta + 315 \cos^3 \theta - 35 \cos \theta)$

Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Devemos separar o espaço em duas regiões, para  $r > R$  teremos um potencial  $\Phi_{ext}$  e para  $r < R$  teremos um potencial  $\Phi_{int}$ .

$$\Phi_{int} = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (3.51)$$

$$\Phi_{ext} = \sum_{l=0}^{\infty} [C_l r^l + D_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (3.52)$$

A condição de que o potencial deve ser finito em todos os pontos faz com que a expressão para  $\Phi_{int}$  seja simplificada, já que  $B_l$  deve ser nulo para que o potencial seja finito em  $r = 0$ .

$$\Phi_{int} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta) \quad (3.53)$$

$$\Phi_{ext} = \sum_{l=0}^{\infty} [C_l r^l + D_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (3.54)$$

Agora vamos estabelecer as condições de contorno do problema. Essas serão condições para  $r = R$  e para  $r \rightarrow \infty$ .

Primeiramente, o potencial elétrico a uma grande distância deve ser o de um campo elétrico constante no eixo z, ou seja,  $\Phi_{ext}(r \rightarrow \infty) \rightarrow -E_0 z = -E_0 r \cos \theta$ . Portanto,

$$\Phi_{ext}(r \rightarrow \infty) \rightarrow -E_0 r \cos \theta \quad (3.55)$$

Para a condição de contorno em  $r = R$ , o fato de  $\nabla \times \mathbf{E} = 0$  (ou  $\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = 0$ ) implica que as componentes tangenciais dos campos elétricos interno e externo deve ser a mesma para  $r = R$ . Assim temos:

$$E_{\theta int}(r = R) = E_{\theta ext}(r = R) \quad (3.56)$$

$$\frac{1}{R} \frac{\partial \Phi_{int}}{\partial \theta} \Big|_{r=R} = \frac{1}{R} \frac{\partial \Phi_{ext}}{\partial \theta} \Big|_{r=R} \quad (3.57)$$

Como podemos ver, isso é o mesmo que dizer que o potencial interno se iguala ao externo quando  $r = R$ .

$$\Phi_{int}(r = R) = \Phi_{ext}(r = R) \quad (3.58)$$

Já o fato de que na superfície  $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$  impõe ao problema a condição de que, na superfície  $r = R$ , os vetores deslocamento elétrico na radial interno e externo devem ser iguais.

$$\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{D}_{int(r=R)} = \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{D}_{ext(r=R)} \quad (3.59)$$

$$\varepsilon_{int} E_{rint}(r = R) = \varepsilon_{ext} E_{rext}(r = R) \quad (3.60)$$

$$\varepsilon_m \varepsilon_0 \left. \frac{\partial \Phi_{int}}{\partial r} \right|_{r=R} = \varepsilon_d \varepsilon_0 \left. \frac{\partial \Phi_{ext}}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (3.61)$$

Aqui utilizamos  $\varepsilon_m$  como a constante dielétrica relativa do metal que compõe a esfera e  $\varepsilon_d$  a constante dielétrica relativa do meio dielétrico que envolve a esfera.

Portanto, temos todas as condições de contorno necessárias para encontrar a solução do problema:

$$(i) \quad \Phi_{ext} = -E_0 r \cos \theta, \text{ para } r \rightarrow \infty$$

$$(ii) \quad \Phi_{int} = \Phi_{ext}, \text{ em } r = R \quad (3.62)$$

$$(iii) \quad \varepsilon_m \frac{\partial \Phi_{int}}{\partial r} = \varepsilon_d \frac{\partial \Phi_{ext}}{\partial r}, \text{ em } r = R$$

Para a primeira condição (3.62.i) temos que:

$$\sum_{l=0}^{\infty} C_l r^l P_l(\cos \theta) = -E_0 r \cos \theta \quad (3.63)$$

Uma vez que os polinômios de Legendre são todos ortogonais, apenas o  $C_1$  será diferente de zero e igual a  $C_1 = -E_0$ . Portanto,

$$C_l = \begin{cases} -E_0 & , \text{ se } l = 1 \\ 0 & , \text{ se } l \neq 1 \end{cases} \quad (3.64)$$

E assim temos:



$$\Phi_{int} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta) \quad (3.65)$$

$$\Phi_{ext} = -E_0 r \cos \theta + \sum_{l=0}^{\infty} D_l r^{-(l+1)} P_l(\cos \theta) \quad (3.66)$$

Para a próxima condição de contorno (3.62.ii) podemos escrever:

$$\Phi_{int}(r = R) = \Phi_{ext}(r = R) \quad (3.67)$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} A_l R^l P_l(\cos \theta) = -E_0 R \cos \theta + \sum_{l=0}^{\infty} D_l R^{-(l+1)} P_l(\cos \theta) \quad (3.68)$$

Novamente, com a ortogonalidade dos polinômios, teremos para  $l = 1$ :

$$A_1 R^1 P_1(\cos \theta) = -E_0 R \cos \theta + D_1 R^{-(1+1)} P_1(\cos \theta) \quad (3.69)$$

$$D_1 = (A_1 + E_0) R^3 \quad (3.70)$$

E para  $l \neq 1$ :

$$A_l R^l P_l(\cos \theta) = D_l R^{-(l+1)} P_l(\cos \theta) \quad (3.71)$$

$$D_l = A_l R^{(2l+1)} \quad (3.72)$$

Já para a terceira condição (3.62.iii), podemos escrever:

$$\varepsilon_m \frac{\partial \Phi_{int}}{\partial r} \Big|_{r=R} = \varepsilon_d \frac{\partial \Phi_{ext}}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (3.73)$$

$$\varepsilon_m \sum_{l=1}^{\infty} A_l l R^{l-1} P_l(\cos \theta) = \varepsilon_d [-E_0 \cos \theta - \sum_{l=1}^{\infty} D_l (l+1) R^{-(l+2)} P_l(\cos \theta)] \quad (3.74)$$

Para  $l = 1$  temos:

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_d} A_1 P_1(\cos \theta) = -E_0 \cos \theta - 2D_1 R^{-3} P_1(\cos \theta) \quad (3.75)$$

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_d} A_1 \cos \theta = -E_0 \cos \theta - 2D_1 R^{-3} \cos \theta \quad (3.76)$$

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_d} A_1 = -E_0 - 2D_1 R^{-3} \quad (3.77)$$

Substituindo a Equação 3.70 teremos:

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_d} A_1 = -E_0 - 2[(A_1 + E_0)R^3]R^{-3} \quad (3.78)$$

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_d} A_1 = -E_0 - 2A_1 - 2E_0 \quad (3.79)$$

$$\left( \frac{\epsilon_m}{\epsilon_d} + 2 \right) A_1 = -3E_0 \quad (3.80)$$

Portanto,

$$A_1 = -\frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} E_0 \quad (3.81)$$

E

$$D_1 = \left( -\frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} E_0 + E_0 \right) R^3 = \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} R^3 E_0 \quad (3.82)$$

Já para  $l \neq 1$  teremos:

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_d} A_l l R^{l-1} P_l(\cos \theta) = -D_l (l+1) R^{-(l+2)} P_l(\cos \theta) \quad (3.83)$$

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_d} A_l l R^{l-1} = -D_l (l+1) R^{-(l+2)} \quad (3.84)$$

$$D_l = -\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_d} A_l \frac{l}{l+1} R^{2l+1} \quad (3.85)$$

Juntamente com a Equação 3.72 temos:

$$-\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_d} A_l \frac{l}{l+1} R^{2l+1} = A_l R^{(2l+1)} \quad (3.86)$$

$$-\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_d} \frac{l}{l+1} A_l = A_l \quad (3.87)$$

Como  $l$  é positivo, esta equação será válida se e somente se  $A_l = 0$ .

Encontramos, portanto, a solução do problema:

$$A_l = D_l = 0, \quad \text{para } l \neq 1 \quad (3.88)$$

$$A_1 = -\frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} E_0, \quad D_1 = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} R^3 E_0 \quad (3.89)$$

Ou seja,

$$\Phi_{int} = -\frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} E_0 r \cos \theta \quad (3.90)$$

$$\Phi_{ext} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} R^3 E_0 r^{-2} \cos \theta \quad (3.91)$$

Este potencial resulta em um campo elétrico constante dentro da esfera.

$$\mathbf{E}_{int} = -\nabla \Phi_{int}, \quad (3.92)$$

$$\mathbf{E}_{int} = -\nabla \left( -\frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} E_0 r \cos \theta \right), \quad (3.93)$$

$$\mathbf{E}_{int} = -\nabla \left( -\frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} E_0 z \right), \quad (3.94)$$

$$\mathbf{E}_{int} = \frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} E_0 \hat{\mathbf{z}}. \quad (3.95)$$

Encontramos assim que o campo elétrico interno a nanopartícula é constante. Já para o campo externo teremos:

$$\mathbf{E}_{ext} = -\nabla\Phi_{ext}$$

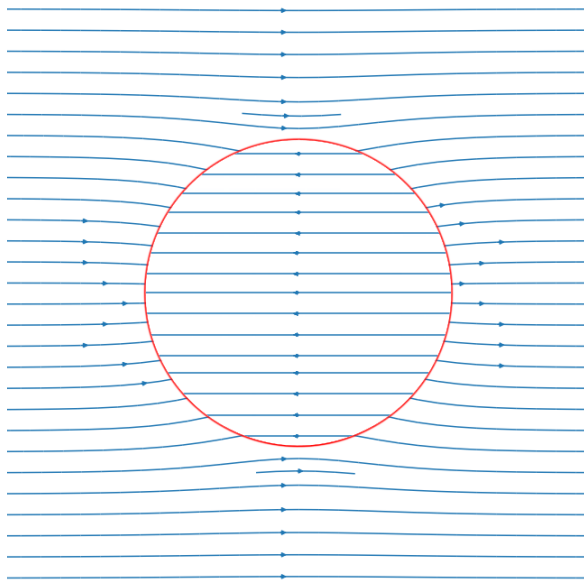
$$\mathbf{E}_{ext} = -\left(\frac{\partial}{\partial r}\hat{\mathbf{r}} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\hat{\boldsymbol{\theta}} + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\hat{\boldsymbol{\phi}}\right)\left(-E_0r\cos\theta + \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}R^3E_0r^{-2}\cos\theta\right)$$

$$\mathbf{E}_{ext} = \left(E_0\cos\theta + 2\frac{(\epsilon_m - \epsilon_d)}{(\epsilon_m + 2\epsilon_d)}\frac{R^3}{r^3}E_0\cos\theta\right)\hat{\mathbf{r}} + \left(-E_0\sin\theta + \frac{(\epsilon_m - \epsilon_d)}{(\epsilon_m + 2\epsilon_d)}\frac{R^3}{r^3}E_0\sin\theta\right)\hat{\boldsymbol{\theta}}$$

$$\mathbf{E}_{ext} = E_0(\cos\theta\hat{\mathbf{r}} - \sin\theta\hat{\boldsymbol{\theta}}) + \frac{(\epsilon_m - \epsilon_d)}{(\epsilon_m + 2\epsilon_d)}\frac{R^3}{r^3}E_0(2\cos\theta\hat{\mathbf{r}} - \sin\theta\hat{\boldsymbol{\theta}})$$

Uma vez encontrado o resultado para o campo elétrico interno e externo, podemos representa-los gráficamente para visualizarmos o comportamento do campo como um todo (Figura 16).

Figura 16 – Representações gráficas do campo elétrico resultante para uma nanopartícula esférica na influência de um campo elétrico externo. Foram utilizados  $\epsilon_m = -18$  e  $\epsilon_d = 2.25$ .



(a) Campo elétrico resultante representado pelas linhas azuis juntamente com o sentido indicado nas setas.



(b) Módulo do campo elétrico resultante representado em tons de azul (regiões mais claras representam campos mais intensos).

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Agora demos atenção com um pouco mais de cuidado ao resultado algébrico do campo externo  $\mathbf{E}_{ext}$ . Podemos observar que o primeiro termo de  $\mathbf{E}_{ext}$  é constante e devido ao campo externo  $E_0$ , uma vez que  $\hat{\mathbf{z}} = (\cos\theta\hat{\mathbf{r}} - \sin\theta\hat{\boldsymbol{\theta}})$ . Já o segundo se trata-se do campo elétrico

de um dipolo  $\mathbf{p}$  centralizado na origem e que aponta na direção  $\hat{\mathbf{z}}$ . Uma vez que o potencial e o campo gerado por um dipolo na origem são dados por (GRIFFITHS, 2005):

$$\Phi_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_d\epsilon_0} \frac{\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{r}}}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_d\epsilon_0} \frac{p \cos \theta}{r^2} \quad (3.96)$$

$$\mathbf{E}_p = \frac{p}{4\pi\epsilon_d\epsilon_0 r^3} (2 \cos \theta \hat{\mathbf{r}} - \sin \theta \hat{\boldsymbol{\theta}}) \quad (3.97)$$

Portanto o momento de dipolo gerado é:

$$p = 4\pi\epsilon_d\epsilon_0 \frac{(\epsilon_m - \epsilon_d)}{(\epsilon_m + 2\epsilon_d)} R^3 E_0 \quad (3.98)$$

O momento dipolo elétrico induzido na esfera está relacionado com o campo elétrico  $E_0$  a partir de uma constante  $\alpha$  chamada de polarizabilidade, definida como:

$$\mathbf{p} = \epsilon_d\epsilon_0\alpha\mathbf{E}_0. \quad (3.99)$$

Chegamos portanto na expressão para a polarizabilidade em função da função dielétrica do metal e do meio em que ele está envolto:

$$\alpha = 4\pi \frac{(\epsilon_m - \epsilon_d)}{(\epsilon_m + 2\epsilon_d)} R^3, \quad (3.100)$$

Uma vez que tratamos aqui de uma função dielétrica complexa (equação 2.17), teremos também uma polarizabilidade complexa da forma:

$$\alpha = 4\pi \frac{(\epsilon_1 + i\epsilon_2 - \epsilon_d)}{(\epsilon_1 + i\epsilon_2 + 2\epsilon_d)} R^3 = 4\pi R^3 \frac{[(\epsilon_1 - \epsilon_d) + i\epsilon_2]}{[(\epsilon_1 + 2\epsilon_d) + i\epsilon_2]}. \quad (3.101)$$

Dessa forma, podemos obter o módulo da polarizabilidade:

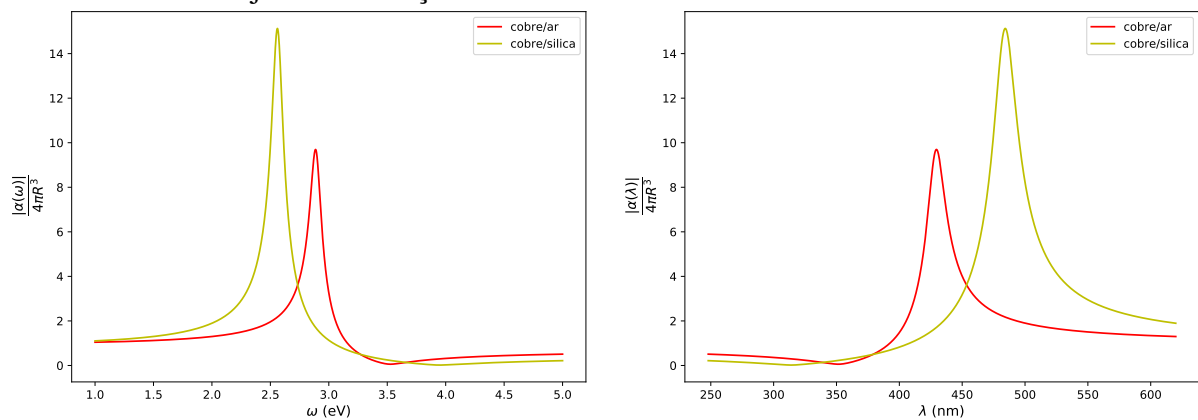
$$|\alpha| = 4\pi R^3 \frac{|(\epsilon_1 - \epsilon_d) + i\epsilon_2|}{|(\epsilon_1 + 2\epsilon_d) + i\epsilon_2|} = 4\pi R^3 \sqrt{\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_d)^2 + \epsilon_2^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_d)^2 + \epsilon_2^2}}, \quad (3.102)$$

De acordo com essa função, haverá um pico de polarizabilidade quando o termo de no denominador atingir um mínimo, esse seria quando  $\epsilon_1 + 2\epsilon_m = 0$ , ou seja,

$$\text{Re}[\epsilon_m] = -2\epsilon_d, \quad (3.103)$$

essa relação é chamada de *condição de Fröhlich*, e podemos observar esse efeito quando utilizamos os valores conhecidos da função dielétrica para visualizar a relação da polarizabilidade com a frequência da luz incidente (Figuras 17, 18 e 19).

Figura 17 – Módulo da polarizabilidade  $|\alpha|$  para uma nanopartícula esférica envolta de ar ( $\epsilon_{ar} = 1$ ) e envolta de sílica ( $\epsilon_{sílica} = 2.25$ ) para um amplo espectro de frequências utilizando o modelo de Drude ajustado á função dielétrica do **cobre**.

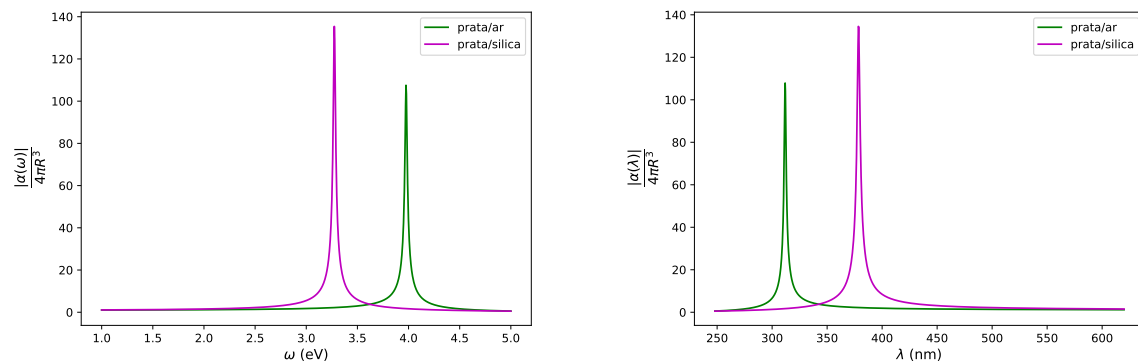


(a) Módulo da polarizabilidade  $|\alpha|$  como função da frequência  $\omega$ .

(b) Módulo da polarizabilidade  $|\alpha|$  como função do comprimento de onda  $\lambda$ .

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 18 – Módulo da polarizabilidade  $|\alpha|$  para uma nanopartícula esférica envolta de ar ( $\epsilon_{ar} = 1$ ) e envolta de sílica ( $\epsilon_{sílica} = 2.25$ ) para um amplo espectro de frequências utilizando o modelo de Drude ajustado á função dielétrica da **prata**.

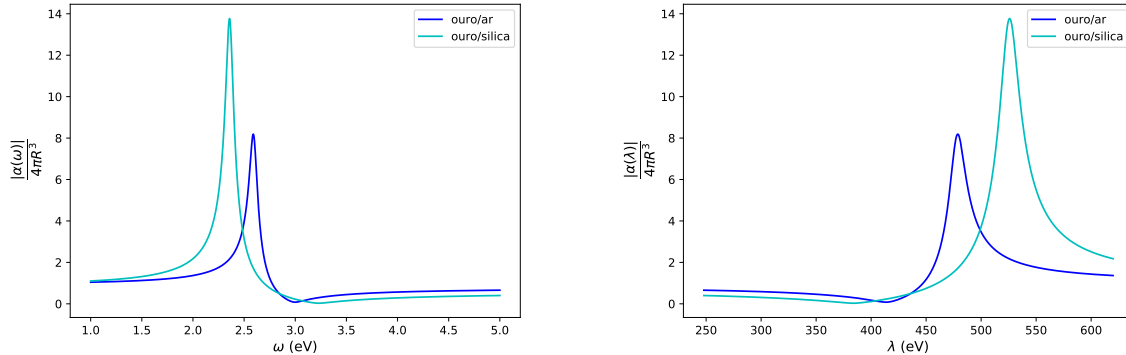


(a) Módulo da polarizabilidade  $|\alpha|$  como função da frequência  $\omega$ .

(b) Módulo da polarizabilidade  $|\alpha|$  como função do comprimento de onda  $\lambda$ .

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 19 – Módulo da polarizabilidade  $|\alpha|$  para uma nanopartícula esférica envolta de ar ( $\epsilon_{ar} = 1$ ) e envolta de sílica ( $\epsilon_{sílica} = 2.25$ ) para um amplo espectro de frequências utilizando o modelo de Drude ajustado á função dielétrica do **ouro**.



(a) Módulo da polarizabilidade  $|\alpha|$  como função da frequência  $\omega$ .

(b) Módulo da polarizabilidade  $|\alpha|$  como função do comprimento de onda  $\lambda$ .

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Note que utilizamos os valores para a nanopartícula em ar ( $\epsilon_{ar} = 1$ ) e também em sílica ( $\epsilon_{sílica}$ ), o que nos leva a concluir que a frequência do pico de ressonância é diminuída quando utilizamos meios dielétricos com constantes dielétricas mais altas.

A partir da interpolação das Figuras 17, 18 e 19, mostramos que o modelo de Drude prevê um efeito de ressonância quando iluminamos nanopartículas metálicas esféricas. Essa conclusão pode ser expandida para outros formatos e tamanhos de partícula, entretanto, a previsão para a frequência do pico de ressonância se tornaria cada vez mais complexa, uma vez que novos efeitos devem ser contabilizados.

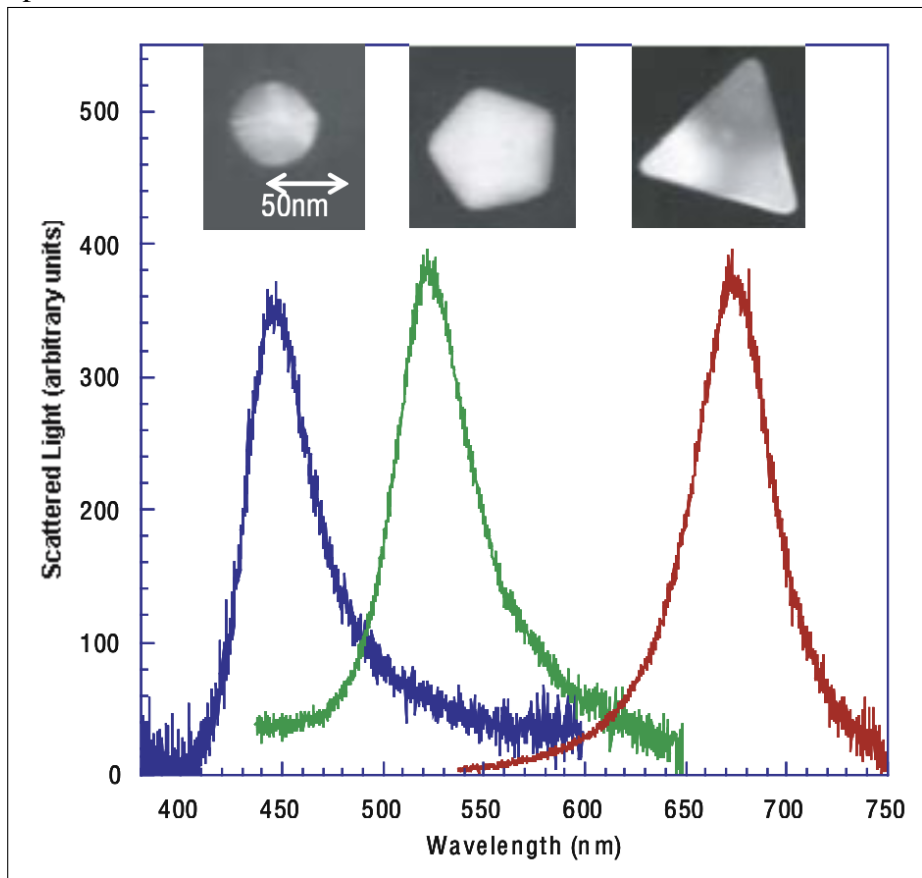
### 3.2.1 Picos de ressonância em nanopartículas encontrados na literatura

Vamos agora analisar alguns resultados experimentais que encontramos na literatura e fazer uma comparação qualitativa com nossos resultados.

A Figura 20 nos mostra os picos de ressonância para a luz espalhada por nanopartículas de diferentes formatos, esse espalhamento de luz tem está relacionado com o campo gerado pelo dipolo resultante na nanopartícula, ou seja, com a polarizabilidade que calculamos no caso da nanopartícula esférica. Notamos portanto, um efeito de ressonância bem semelhante ao que previmos em nossa abordagem de nanopartículas esféricas em uma aproximação para um campo uniforme e com função dielétrica descrita pelo modelo de Drude.

Entretanto, podemos apontar diferenças qualitativas entre o nosso modelo e os resul-

Figura 20 – Medições de espectroscopia óptica de nanopartículas de prata.



Fonte: (MOCK *et al.*, 2002)

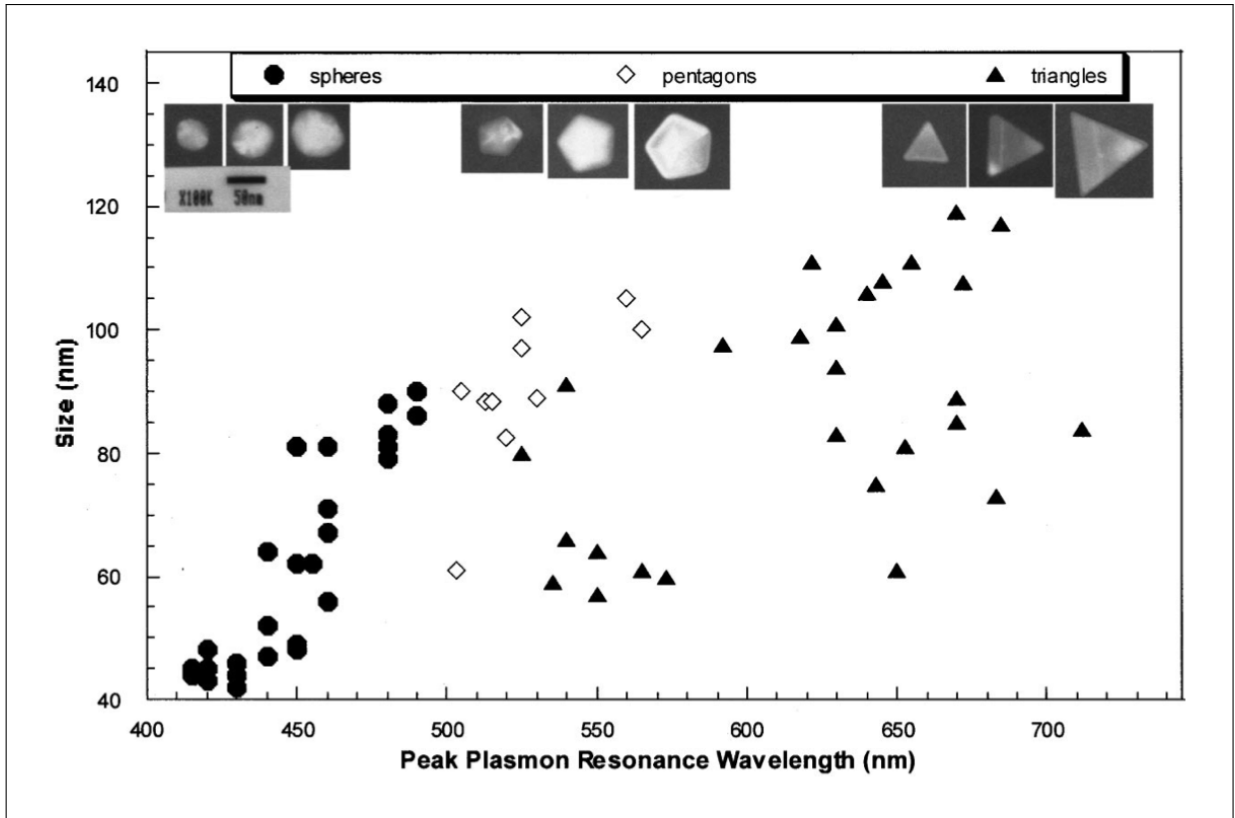
tados experimentais da literatura, por exemplo a espessura do pico de ressonância experimental parece ser maior que o previsto em nosso modelo, isso se dá por conta de alguns fatores que não levamos em consideração. Assim como outros efeitos de ressonância, a espessura do pico está ligada a dissipação de energia, e em nosso modelo, consideramos apenas a perda de energia por efeito Joule no movimento dos elétrons no metal de acordo com o modelo de Drude, outras fontes de perda devem ser levadas em consideração para termos uma previsão mais assertiva.

A partir da Figura 21, vemos mais uma vez a dependência do formato da nanopartícula com a ressonância de pico e ainda que as nanopartículas de formato triangular apresentam comprimentos de onda de pico bem mais elevados que as de formato esférico. Além disso, também podemos observar a dependência com o tamanho das nanopartículas, partículas maiores apresentam comprimento de onda de pico maior.

Em nossa abordagem, a aproximação inicial de um campo praticamente uniforme nos levou a uma solução que não depende do tamanho da nanopartícula. Porém, quanto maior a nanopartícula, pior fica a nossa aproximação, tendo que levar em conta a atenuação do campo



Figura 21 – Medições encontradas na literatura para o comprimento de onda do pico de ressonância para nanopartículas de prata de diferentes tamanhos e formatos. Imagens representativas de alta resolução para três partículas de tamanhos diferentes, de cada forma geométrica, também são mostradas.



Fonte: (MOCK *et al.*, 2002)

que penetra o metal, assim como foi feito para o guia de ondas plano.

## 4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi discutido o modelo de Drude para o comportamento dos elétrons em um metal, o que nos permitiu encontrar a função dielétrica dependente da frequência da luz incidente no metal. Com a inclusão de uma constante dielétrica efetiva no meio ( $\epsilon_\infty$ ) essa função se ajustou muito bem para os dados experimentais do índice de refração complexo obtidos na literatura para os casos do Cobre, da Prata e do Ouro no regime de frequências da faixa do regime óptico e infravermelho próximo ( $1 \sim 2,5$  eV). Para isto, obtivemos os parâmetros do modelo que melhor se ajustavam a cada metal ( $\omega_p$ ,  $\gamma$  e  $\epsilon_\infty$ ) utilizando o mesmo método utilizado em (JOHNSON; CHRISTY, 1972), cujos dados brutos foram tratados em um programa escrito em Python e disponível no apêndice A.

Na análise que fizemos observamos que para frequências na faixa do visível em diante ( $\gtrsim 2,5$  eV), o modelo de Drude por si só não prevê corretamente o comportamento da função dielétrica, visto que outras formas de interação entre os elétrons e os íons que compõem a rede cristalina passam ter papel importante na determinação das propriedades ópticas e a parte imaginária da função dielétrica medida aumenta além da sensibilidade dos experimentos utilizados. Isso ocorre porque fótons de energia mais alta podem promover elétrons de bandas  $d$  mais baixas para as bandas de condução  $sp$  (NOVOTNY; HECHT, 2012).

Nesse sentido, de forma a obter uma descrição mais completa do comportamento eletrônico no regimes de energias mais altas o próximo passo é estudar as transições entre bandas e acrescentar o comportamento destas transições à equação de movimento dos elétrons. Ajustar a função dielétrica nessa faixa de frequências também fará com que a nossa previsão dos picos de ressonância para as nanopartículas esféricas, conforme discutido na subseção 3.2.1, se torne mais precisa.

Em seguida, foi possível encontrar a solução para os plásmons de superfície no guia de ondas plano e, com a função dielétrica para o metal segundo o modelo de Drude, analisar com detalhes o comportamento da propagação dos plásmons e da penetração do campo desses no dielétrico e no metal, bem como a dependência de tais comportamentos como função da frequência do SPP. Conseguimos mostrar que os efeitos de dissipação representados pela parte imaginária da função dielétrica do metal, os SPPs passam a ter um comprimento de propagação característico e que o campo dos mesmos decai exponencialmente à medida que se propaga no guia de onda. Além disso, foi possível mostrar que o comprimento de onda dos SPPs é menor que aquele da luz no dielétrico, o que sugere que os efeitos de confinamento sejam responsáveis

por um incremento no módulo do campo elétrico nas proximidades da interface metal/dielétrico. Por fim, observamos que devido à forte atenuação devida ao movimento dos elétrons livres no metal, os campos evanescentes no SPP tem maior penetração no dielétrico que no metal.

Após a análise do guia de ondas plano, partimos para a análise dos SPPs na geometria esférica encontrando a solução do campo elétrico para nanopartículas metálicas esféricas na presença de um campo externo estático. Essa aproximação é justificada numa primeira abordagem levando em conta que o campo do SPP, segundo estimativas usando o guia plano como referência, penetra nanopartículas de dimensões típicas (10 ~ 50 nm) sem alterar drasticamente seu módulo.

Mais uma vez aplicamos a função dielétrica do modelo de Drude para essa solução e o que encontramos foi um efeito de ressonância para a polarizabilidade  $\alpha$  das nanopartículas (condição de Fröhlich) que pudemos comparar com o comportamento encontrado nos dados experimentais da literatura (MOCK *et al.*, 2002). Apesar de não obter os valores exatos encontrados na literatura, o modelo simplificado que descrevemos neste trabalho foi capaz de recuperar os ingredientes básicos que descrevem as ressonâncias das nanopartículas, a saber, a ordem de grandeza da frequência associada aos picos de ressonância e a largura típica associada aos efeitos de dissipação devido ao movimento dos elétrons no metal.

De maneira geral, contribuições futuras para este trabalho podem ter como objetivo o de prever os picos de ressonância dos plásmons em nanopartículas metálicas com maior precisão. Uma vez que esses picos se encontram em frequências do visível (figura 20), nosso modelo para a função dielétrica deve ser ajustado para frequências maiores. Já para encontrarmos uma dependência entre os picos de ressonância e o tamanho das nanopartículas (figura 21), devemos retirar as aproximações que fizemos para o campo uniforme na região próxima a nanopartícula, além de considerar um campo que oscila no tempo, o que tornaria o problema matematicamente mais complexo, mas tornaria possível equacionar os campos resultantes e conseqüentemente a polarizabilidade de forma mais precisa.

## REFERÊNCIAS

- ASHCROFT, N.; MERMIN, N. **Solid State Physics**. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- ATWATER, H. A. The promise of plasmonics. **Scientific American**, JSTOR, v. 296, n. 4, p. 56–63, 2007.
- DRUDE model. Disponível em: [https://en.wikipedia.org/wiki/Drude\\_model](https://en.wikipedia.org/wiki/Drude_model). Acesso em: 13 jan. 2022.
- DRUDE, P. Zur elektronentheorie der metalle. **Annalen der Physik**, v. 306, p. 566–613, 1900. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19003060312>.
- GEORG Simon Ohm. Disponível em: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Georg\\_Simon\\_Ohm](https://pt.wikipedia.org/wiki/Georg_Simon_Ohm). Acesso em: 13 jan. 2022.
- GRIFFITHS, D. J. **Introduction to electrodynamics**. [S. l.]: American Association of Physics Teachers, 2005.
- JAMES Clerk Maxwell. Disponível em: [https://pt.wikipedia.org/wiki/James\\_Clerk\\_Maxwell](https://pt.wikipedia.org/wiki/James_Clerk_Maxwell). Acesso em: 13 jan. 2022.
- JOHNSON, P. B.; CHRISTY, R. W. **Phys. Rev. B**, v. 6, n. 12, p. 4370–4379, dez. 1972. ISSN 0556-2805. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.6.4370>.
- JOSEPH John Thomson. Disponível em: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Joseph\\_John\\_Thomson](https://pt.wikipedia.org/wiki/Joseph_John_Thomson). Acesso em: 13 jan. 2022.
- LEIS de Kirchhoff. Disponível em: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Leis\\_de\\_Kirchhoff](https://pt.wikipedia.org/wiki/Leis_de_Kirchhoff). Acesso em: 13 jan. 2022.
- MAIER, S. A. **Plasmonics: Fundamentals and Applications**. [S. l.]: Springer, 2007. ISBN 0387331506.
- MAXWELL, J. C. Viii. a dynamical theory of the electromagnetic field. **Philosophical transactions of the Royal Society of London**, The Royal Society London, n. 155, p. 459–512, 1865.
- MOCK, J. J.; BARBIC, M.; SMITH, D. R.; SCHULTZ, D. A.; SCHULTZ, S. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 15, p. 6755–6759, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1462610>.
- NOVOTNY, L.; HECHT, B. **Principles of nano-optics**. [S. l.]: Cambridge university press, 2012.
- OHM, G. S. **Die galvanische kette: mathematisch**. [S. l.]: TH Riemann, 1827.
- PAUL Drude. Disponível em: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Paul\\_Drude](https://pt.wikipedia.org/wiki/Paul_Drude). Acesso em: 13 jan. 2022.
- THOMSON, J. J. XI. cathode rays. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, Taylor & Francis, v. 44, n. 269, p. 293–316, 1897.

## APÊNDICE A – CONSTANTES ÓPTICAS DOS METAIS NOBRES DA LITERATURA

A função dielétrica dos metais pode ser determinada indiretamente a partir de estudos experimentais que determinam o índice de refração complexo  $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$  de alguns metais para cada frequência de luz incidente  $\omega$ . O índice de refração pode ser relacionado com a função dielétrica da seguinte forma:

$$\tilde{n} = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\epsilon\epsilon_0\mu_0}}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\epsilon} \quad (\text{A.1})$$

Como tratamos de funções complexas teremos:

$$n + i\kappa = \sqrt{\epsilon_1 + i\kappa\epsilon_2}$$

$$[n + i\kappa]^2 = \epsilon_1 + i\kappa\epsilon_2$$

$$n^2 - \kappa^2 + i2n\kappa = \epsilon_1 + i\kappa\epsilon_2$$

Portanto,

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa$$

Neste trabalho foram utilizadas as constantes ópticas dos metais nobres encontradas na literatura (JOHNSON; CHRISTY, 1972). Com o intuito de facilitar o aprendizado do leitor que buscar refazer os cálculos ou até mesmo fazer cálculos adicionais com estes dados, este anexo traz os códigos em Python que foram utilizados para trabalhar com os dados da literatura. Bom trabalho!

Código-fonte 1 – Constantes ópticas dos metais nobres (JOHNSON; CHRISTY, 1972)

```

1 # Dados experimentais de n e k
2
3 eV = "0.64 0.77 0.89 1.02 1.14 1.26 1.39 1.51 1.64 1.76
      1.88 2.01 2.13 2.26 2.38 2.50 2.63 2.75 2.88 3.00 3.12

```

```
    3.25 3.37 3.50 3.62 3.74 3.87 3.99 4.12 4.24 4.36 4.49
    4.61 4.74 4.86 4.98 5.11 5.23 5.36 5.48 5.60 5.73 5.85
    5.98 6.10 6.22 6.35 6.47 6.60"
4 eV = eV.split(" ")
5 for n in range(len(eV)):
6     eV[n] = float(eV[n])
7
8 ncobre = "1.09 0.76 0.60 0.48 0.36 0.32 0.30 0.26 0.24 0.21
    0.22 0.30 0.70 1.02 1.18 1.22 1.25 1.24 1.25 1.28 1.32
    1.33 1.36 1.37 1.36 1.34 1.38 1.38 1.40 1.42 1.45 1.46
    1.45 1.41 1.41 1.37 1.34 1.28 1.23 1.18 1.13 1.08 1.04
    1.01 0.99 0.98 0.97 0.95 0.94"
9 ncobre = ncobre.split(" ")
10 for n in range(len(ncobre)):
11     ncobre[n] = float(ncobre[n])
12
13 kcobre = "13.43 11.12 9.439 8.245 7.217 6.421 5.768 5.180
    4.665 4.205 3.747 3.205 2.704 2.577 2.608 2.564 2.483
    2.397 2.305 2.207 2.116 2.045 1.975 1.916 1.864 1.821
    1.783 1.729 1.679 1.633 1.633 1.646 1.668 1.691 1.741
    1.783 1.799 1.802 1.792 1.768 1.737 1.699 1.651 1.599
    1.550 1.493 1.440 1.388 1.337"
14 kcobre = kcobre.split(" ")
15 for n in range(len(kcobre)):
16     kcobre[n] = float(kcobre[n])
17
18 nprata = "0.24 0.15 0.13 0.09 0.04 0.04 0.04 0.04 0.03 0.04
    0.05 0.06 0.05 0.06 0.05 0.05 0.05 0.04 0.04 0.05 0.05
    0.05 0.07 0.10 0.14 0.17 0.81 1.13 1.34 1.39 1.41 1.41
    1.38 1.35 1.33 1.31 1.30 1.28 1.28 1.26 1.25 1.22 1.20
    1.18 1.15 1.14 1.12 1.10 1.07"
19 nprata = nprata.split(" ")
```

```
20 for n in range(len(nprata)):
21     nprata[n] = float(nprata[n])
22
23 kprata = "14.08 11.85 10.10 8.828 7.795 6.992 6.312 5.727
           5.242 4.838 4.483 4.152 3.858 3.586 3.324 3.093 2.869
           2.657 2.462 2.275 2.070 1.864 1.657 1.419 1.142 0.829
           0.392 0.616 0.964 1.161 1.264 1.331 1.372 1.387 1.393
           1.389 1.378 1.367 1.357 1.344 1.342 1.336 1.325 1.312
           1.296 1.277 1.255 1.232 1.212"
24 kprata = kprata.split(" ")
25 for n in range(len(kprata)):
26     kprata[n] = float(kprata[n])
27
28 nouro = "0.92 0.56 0.43 0.35 0.27 0.22 0.17 0.16 0.14 0.13
           0.14 0.21 0.29 0.43 0.62 1.04 1.31 1.38 1.45 1.46 1.47
           1.46 1.48 1.50 1.48 1.48 1.54 1.53 1.53 1.49 1.47 1.43
           1.38 1.35 1.33 1.33 1.32 1.32 1.30 1.31 1.30 1.30 1.30
           1.30 1.33 1.33 1.34 1.32 1.28"
29 nouro = nouro.split(" ")
30 for n in range(len(nouro)):
31     nouro[n] = float(nouro[n])
32
33 kouro = "13.78 11.21 9.519 8.145 7.150 6.350 5.663 5.083
           4.542 4.103 3.697 3.272 2.863 2.455 2.081 1.833 1.849
           1.914 1.948 1.958 1.952 1.933 1.895 1.866 1.871 1.883
           1.898 1.893 1.889 1.878 1.869 1.847 1.803 1.749 1.688
           1.631 1.577 1.536 1.497 1.460 1.427 1.387 1.350 1.304
           1.277 1.251 1.226 1.203 1.188"
34 kouro = kouro.split(" ")
35 for n in range(len(kouro)):
36     kouro[n] = float(kouro[n])
37
```

```

38 deltan = "0.18      0.08      0.06      0.04      0.03      0.02
      0.02      0.02      0.02      0.02      0.02      0.02      0.02
      0.02      0.02      0.02      0.02      0.02      0.02      0.02
      0.02      0.02      0.02      0.02      0.02      0.02      0.02
      0.02      0.02      0.02      0.02      0.02      0.02      0.02
      0.02      0.02      0.02      0.02      0.02      0.02      0.02
      0.02"
39 deltan = deltan.split(" ")
40 for n in range(len(eV)):
41     deltan[n] = float(deltan[n])
42
43 deltak = "0.65      0.30      0.17      0.10      0.07      0.05
      0.03      0.025      0.015      0.010      0.007      0.007
      0.007      0.007      0.007      0.007      0.007      0.007
      0.007      0.007      0.007      0.007      0.007      0.007
      0.007      0.007      0.007      0.007      0.007      0.007
      0.007      0.007      0.007      0.007      0.007      0.007
      0.007      0.007      0.007      0.007      0.007      0.007
      0.007"
44 deltak = deltak.split(" ")
45 for n in range(len(eV)):
46     deltak[n] = float(deltak[n])

```

## Código-fonte 2 – Gráfico de n

```

1 plt.plot(eV, ncobre, ".r", label='cobre')
2 plt.plot(eV, nprata, ".g", label='prata')
3 plt.plot(eV, nouro, ".b", label='ouro')
4
5 plt.errorbar(eV, ncobre, yerr=deltan, fmt=".r", capsize

```



```

    =2)
6 plt.errorbar(eV, nprata, yerr=deltan , fmt=".g",  capsize
    =2)
7 plt.errorbar(eV, nouro, yerr=deltan , fmt=".b",  capsize=2)
8
9 plt.legend(loc='lower right')
```

### Código-fonte 3 – Gráfico de k

```

1 plt.plot(eV, kcobre, ".r", label='cobre')
2 plt.plot(eV, kprata, ".g", label='prata')
3 plt.plot(eV, kouro, ".b", label='ouro')
4
5 plt.errorbar(eV, kcobre, yerr=deltak , fmt=".r",  capsize
    =2)
6 plt.errorbar(eV, kprata, yerr=deltak , fmt=".g",  capsize
    =2)
7 plt.errorbar(eV, kouro, yerr=deltak , fmt=".b",  capsize=2)
8
9 plt.legend(loc='lower right')
```

### Código-fonte 4 – Função dielétrica parte real

```

1
2 # cobre
3
4 e1cobre = []
5 for i in range(len(eV)):
6     e1cobre.append((float(ncobre[i])**2-(float(kcobre[i]))
7         **2))
8 deltae1cobre = []
```

```
9 for i in range(len(eV)):
10     deltae1cobre.append(abs(np.sqrt((2*deltan[i]*ncobre[i])
11         **2+(2*deltak[i]*kcobre[i])**2)))
12 # prata
13
14 e1prata = []
15 for i in range(len(eV)):
16     e1prata.append((float(nprata[i])**2-(float(kprata[i]))
17         **2))
18
19 deltae1prata = []
20 for i in range(len(eV)):
21     deltae1prata.append(np.sqrt((2*deltan[i]*nprata[i])
22         **2+(2*deltak[i]*kprata[i])**2))
23
24 # ouro
25
26 e1ouro = []
27 for i in range(len(eV)):
28     e1ouro.append((float(nouro[i])**2-(float(kouro[i]))**2))
29
30 deltae1ouro = []
31 for i in range(len(eV)):
32     deltae1ouro.append(np.sqrt((2*deltan[i]*nouro[i])**2+(2*
33         deltak[i]*kouro[i])**2))
34
35 plt.plot(eV, e1cobre, ".r")
36 plt.plot(eV, e1prata, ".g")
37 plt.plot(eV, e1ouro, ".b")
38
39 plt.errorbar(eV, e1cobre, yerr=deltae1cobre, fmt=".r",
```

```

    capsize=2)
37 plt.errorbar(eV, e1prata, yerr=deltae1prata , fmt=".g",
    capsize=2)
38 plt.errorbar(eV, e1ouro, yerr=deltae1ouro , fmt=".b",
    capsize=2)
39
40 plt.legend(loc='lower right')
```

### Código-fonte 5 – Função dielétrica parte imaginária

```

1
2 e2cobre = []
3 for i in range(len(eV)):
4     e2cobre.append(2*(float(ncobre[i]))*(float(kcobre[i])))
5
6 deltae2cobre = []
7 for i in range(len(eV)):
8     deltae2cobre.append(abs(e2cobre[i])*np.sqrt((deltan[i]/
9         ncobre[i])**2+(deltak[i]/kcobre[i])**2))
10
11 e2prata = []
12 for i in range(len(eV)):
13     e2prata.append(2*(float(nprata[i]))*(float(kprata[i])))
14
15 deltae2prata = []
16 for i in range(len(eV)):
17     deltae2prata.append(abs(e2prata[i])*np.sqrt((deltan[i]/
18         nprata[i])**2+(deltak[i]/kprata[i])**2))
19
20 e2ouro = []
21 for i in range(len(eV)):
22     e2ouro.append(2*(float(nouro[i]))*(float(kouro[i])))
```

```
21
22 deltae2ouro = []
23 for i in range(len(eV)):
24     deltae2ouro.append(abs(e2ouro[i])*np.sqrt((deltan[i]/
25         nouro[i])**2+(deltak[i]/kouro[i])**2))
26
27 plt.plot(eV, e2cobre, ".r")
28 plt.plot(eV, e2prata, ".g")
29 plt.plot(eV, e2ouro, ".b")
30
31 plt.errorbar(eV, e2cobre, yerr=deltae2cobre, fmt=".r",
32     capsize=2)
33 plt.errorbar(eV, e2prata, yerr=deltae2prata, fmt=".g",
34     capsize=2)
35 plt.errorbar(eV, e2ouro, yerr=deltae2ouro, fmt=".b",
36     capsize=2)
37
38 plt.legend(loc='lower right')
```