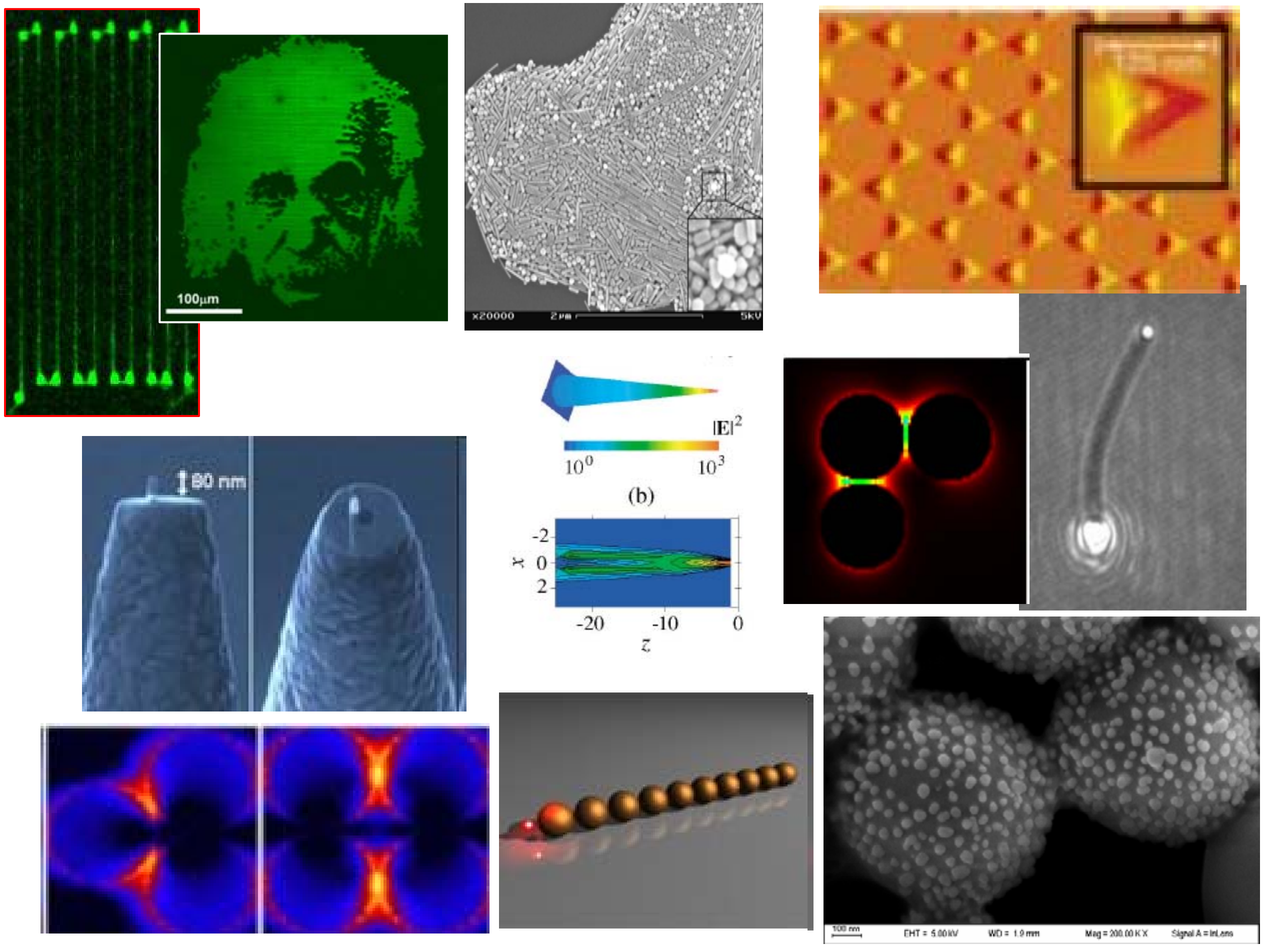
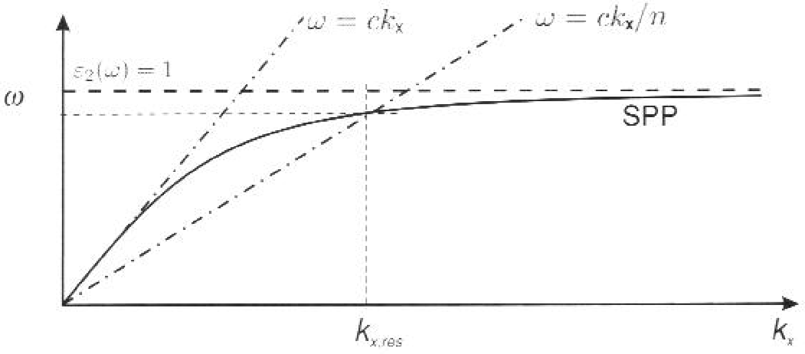
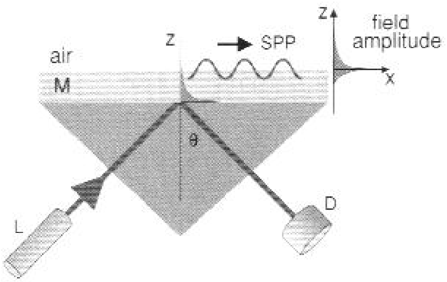
Óptica en la nanoescala



Excitación de plasmones superficiales

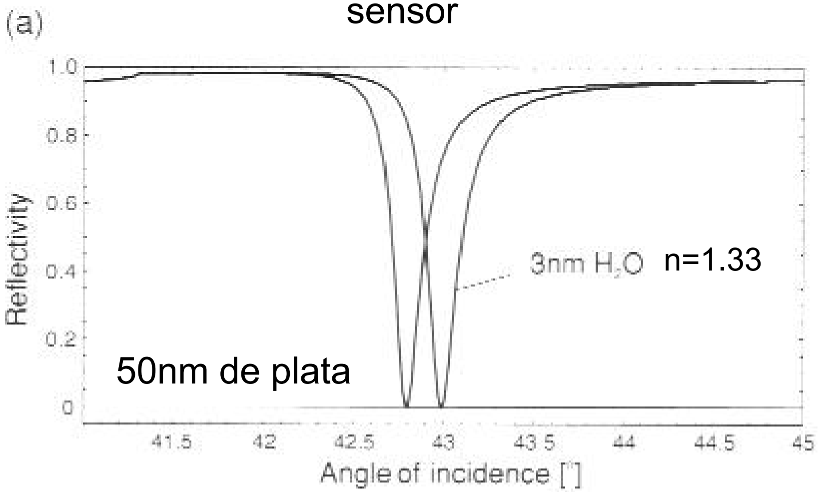


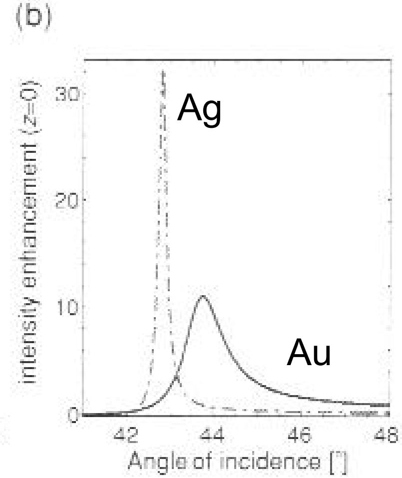
aire-metal



configuración de Kretschman

sensor

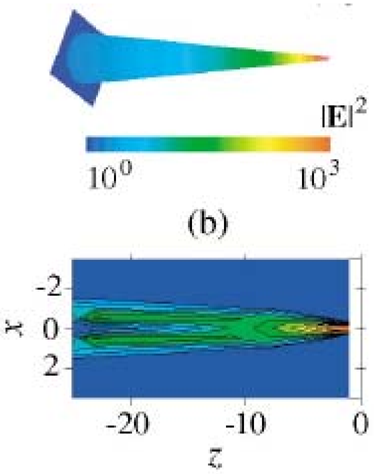




Intensificación

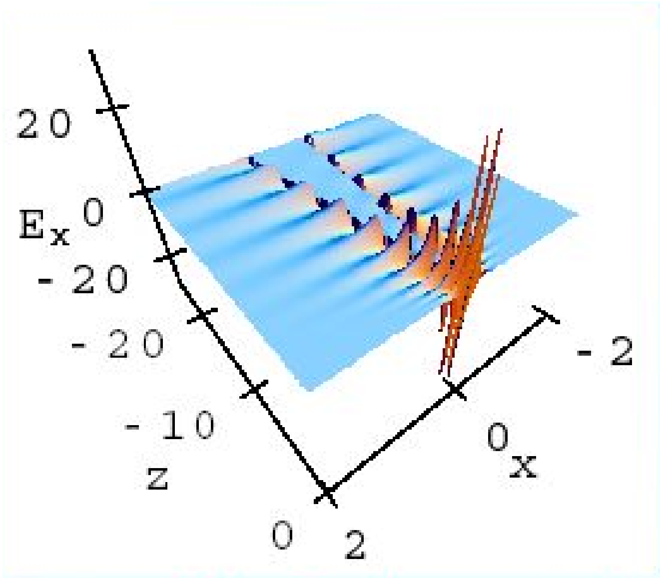
a λ=633nm (1.95eV)
ε_{Au}=-11.6+1.2i
ε_{Ag}=-18.2+0.5i

Aplicación. Guía de ondas plasmonica

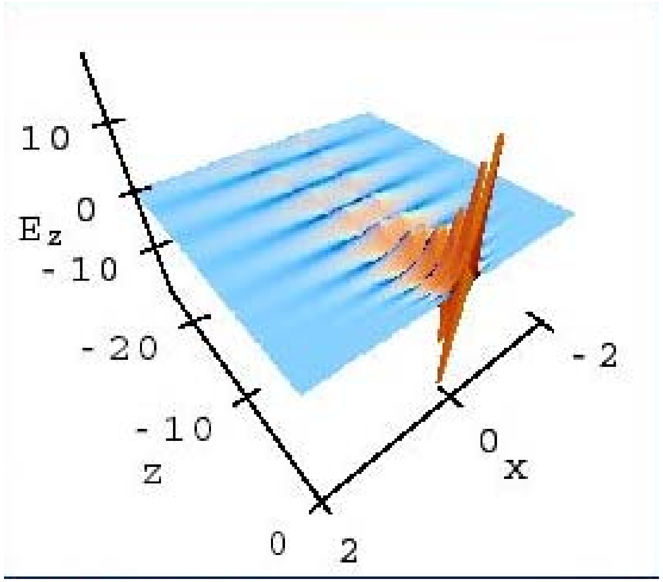


No acopla a campo lejano
Concentra ~ 50% energía en el ápice de la punta

Campo transversal

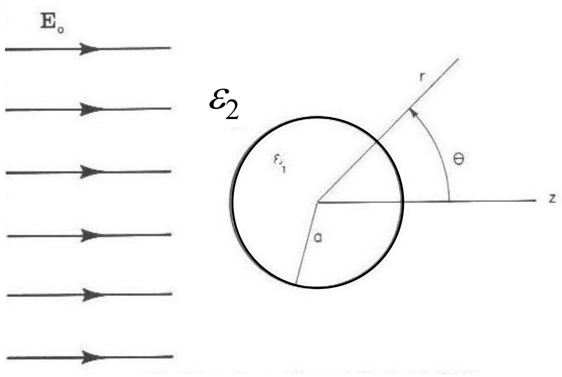


Campo longitudinal



M.I. Stockman *Phys. Rev. Lett* **93**, 137404-1-4 (2004)

Plasmones superficiales confinados. Nanopartículas esféricas



límite cuasi estático ⟶ sin potenciales retardados

$$ka << 1$$

$$\boxed{\nabla^2 \Phi = 0 \qquad \text{ecuación de Laplace}}$$

en coordenadas esféricas es

$$\frac{1}{r^2 \sin\theta}\left[\sin\theta \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right]\Phi(r,\theta,\varphi) = 0$$

la solución es separable $\Phi(r,\theta,\varphi) = R(r)U(\theta)Q(\varphi)$

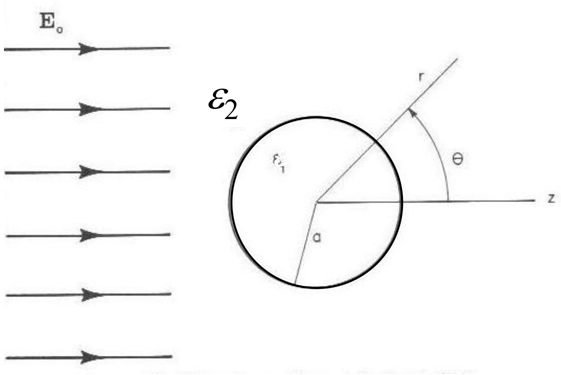
y como hay simetría azimutal la solución es del tipo

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

con las condiciones de contorno

$$\left.\frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta}\right|_{r=a} = \left.\frac{\partial \Phi_2}{\partial \theta}\right|_{r=a} \qquad \varepsilon_1 \left.\frac{\partial \Phi_1}{\partial r}\right|_{r=a} = \varepsilon_2 \left.\frac{\partial \Phi_2}{\partial r}\right|_{r=a} \qquad \lim_{r\to\infty} \Phi_2 = -E_0 z = -E_0 r\, P_1(\cos\theta)$$

Plasmones superficiales confinados. Nanopartículas esféricas



finalmente los potenciales y los campos son

$$\Phi_1 = -E_0\frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1+2\varepsilon_2}r\cos\theta,$$

$$\Phi_2 = -E_0 r\cos\theta + \underbrace{E_0\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+2\varepsilon_2}a^3\frac{\cos\theta}{r^2}}_{\propto\, \boldsymbol{\mu}\,.\,\boldsymbol{r}/r^3},$$

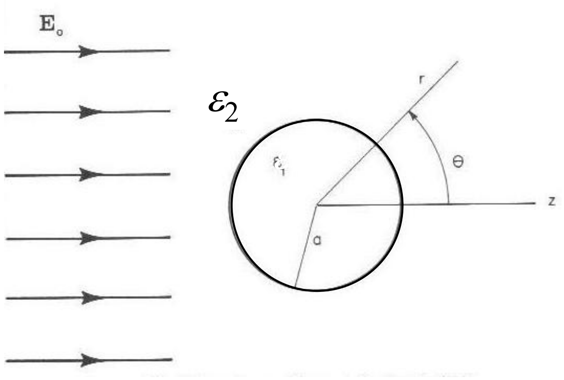
$$\mathbf{E}_1 = E_0\frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1+2\varepsilon_2}(\cos\theta\ \mathbf{n}_r - \sin\theta\ \mathbf{n}_\theta) = E_0\frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1+2\varepsilon_2}\ \mathbf{n}_z$$

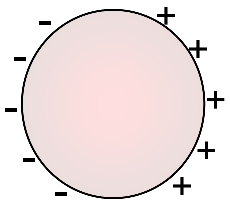
$$\mathbf{E}_2 = E_0(\cos\theta\ \mathbf{n}_r - \sin\theta\ \mathbf{n}_\theta) + \underbrace{\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+2\varepsilon_2}\frac{a^3}{r^3}E_0(2\cos\theta\ \mathbf{n}_r + \sin\theta\ \mathbf{n}_\theta)}$$

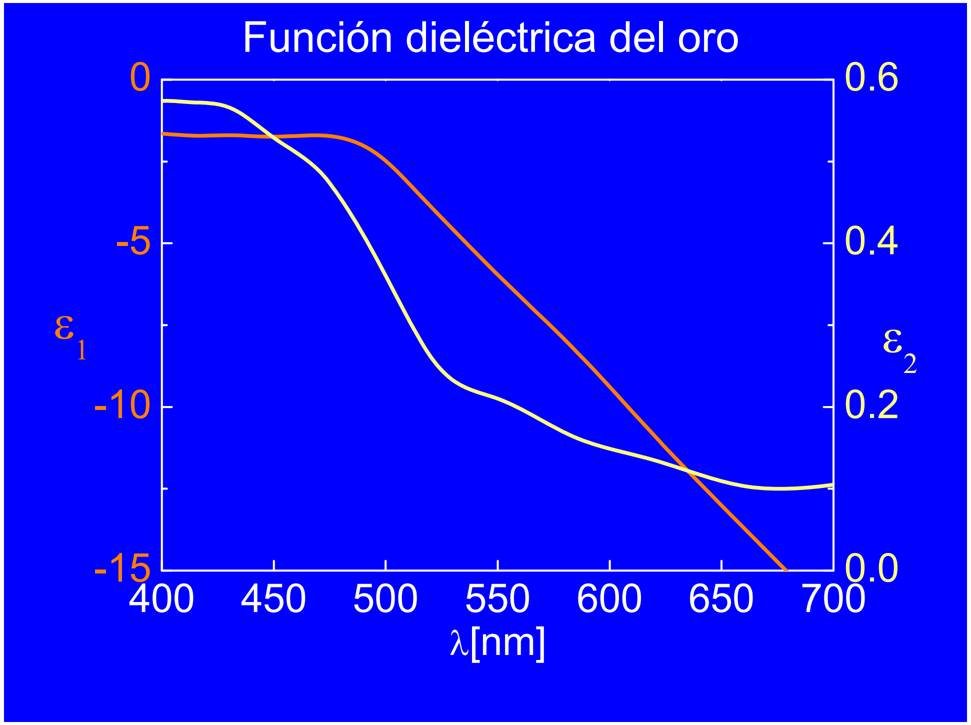
dipolo $\quad \boldsymbol{\mu} = \varepsilon_2\alpha(\omega)\mathbf{E}_0 \qquad \alpha(\omega) = 4\pi\varepsilon_0 a^3\frac{\varepsilon_1(\omega)-\varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega)+2\varepsilon_2}\ .$

(descripción e-m completa. Scattering de Mie)

Plasmones superficiales confinados. Nanopartículas esféricas



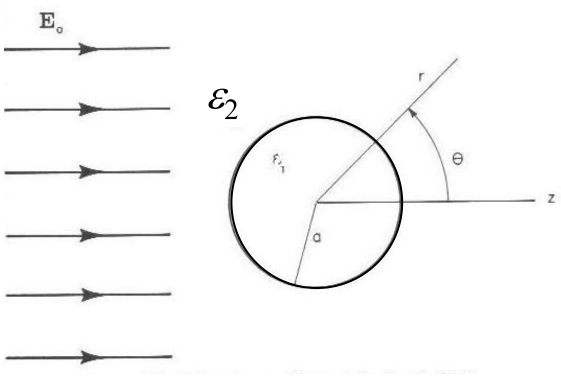


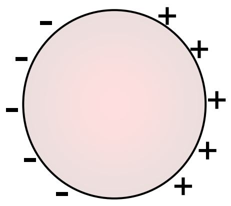


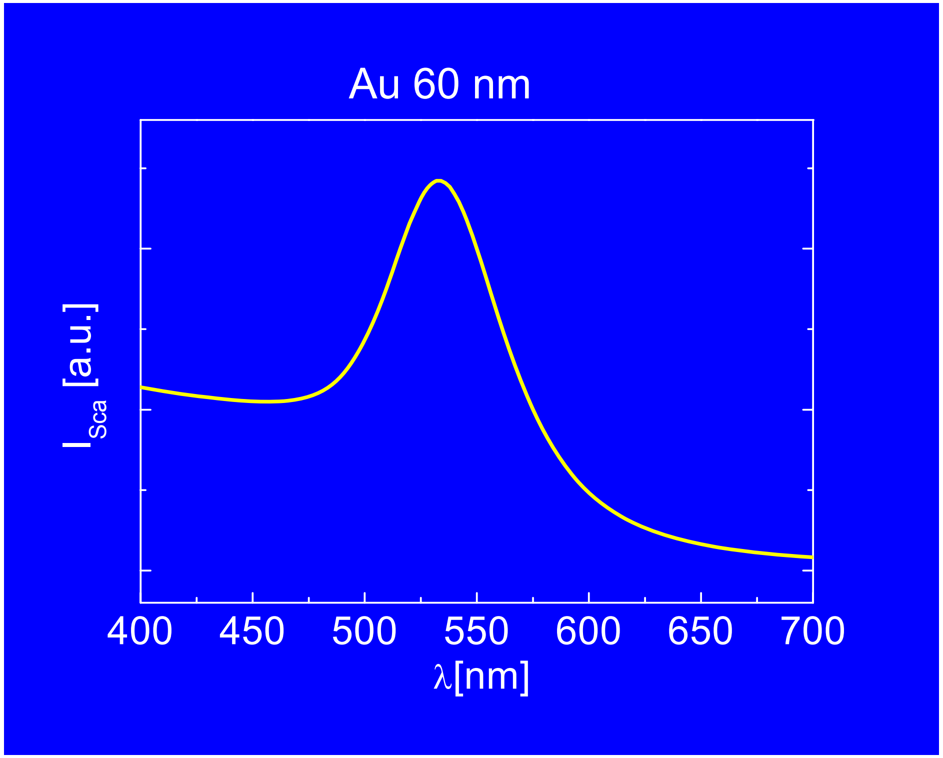
$$\mu = \varepsilon_2 \alpha(\omega) \mathbf{E}_0$$

$$\alpha(\omega) = 4\pi\varepsilon_0 a^3 \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \ .$$

Plasmones superficiales confinados. Nanopartículas esféricas







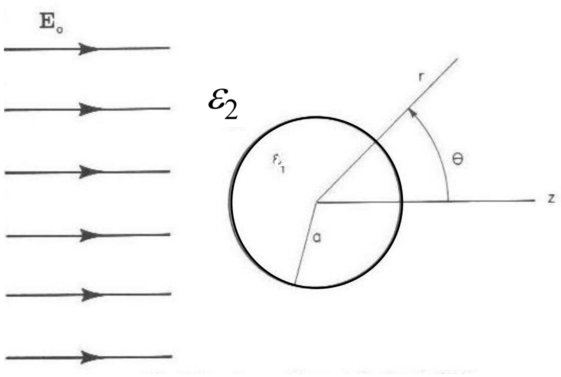
$$\sigma_{\text{scatt}} = \frac{k^4}{6\pi \varepsilon_0^2} |\alpha(\omega)|^2$$

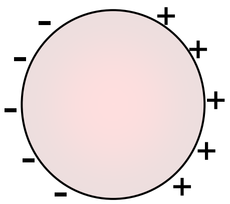
$$\mu = \varepsilon_2 \alpha(\omega) \mathbf{E}_0$$

$$\alpha(\omega) = 4\pi \varepsilon_0 a^3 \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \, .$$

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{k}{\varepsilon_0} \text{Im} [\alpha(\omega)]$$

Plasmones superficiales confinados. Nanopartículas esféricas





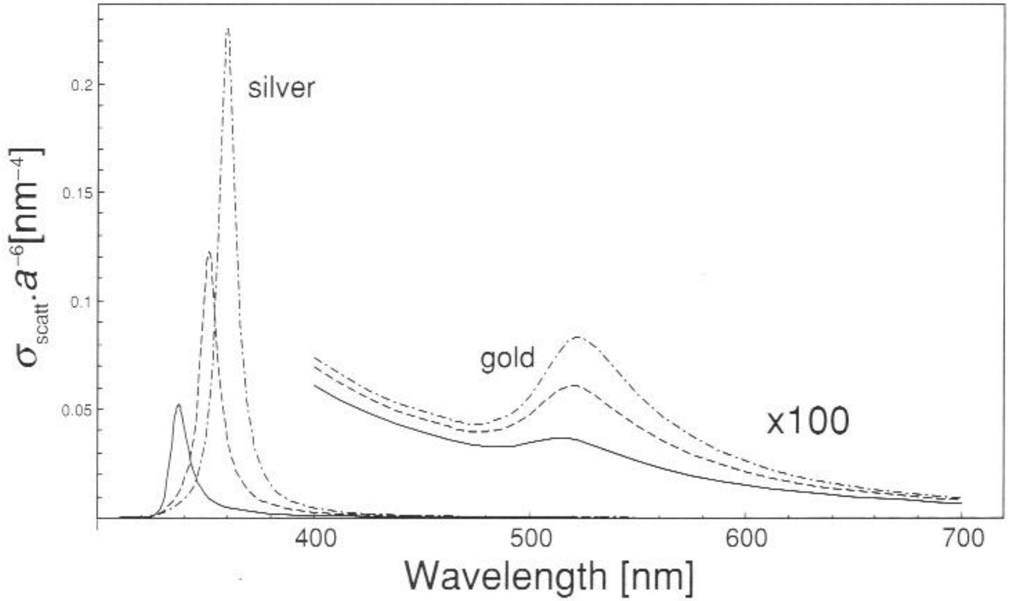


Figure 12.19 Plots of the scattering cross-section of spherical gold and silver particles in different environments normalized by a^6, with a denoting the particle radius. Solid line: vacuum ($n = 1$). Dashed line: water ($n = 1.33$). Dash-dotted line: glass ($n = 1.5$).

$$\mu = \varepsilon_2 \alpha(\omega) \mathbf{E}_0$$

$$\alpha(\omega) = 4\pi \varepsilon_0 a^3 \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \, .$$

sensores

Nanopartículas esféricas. Cómo es el campo?

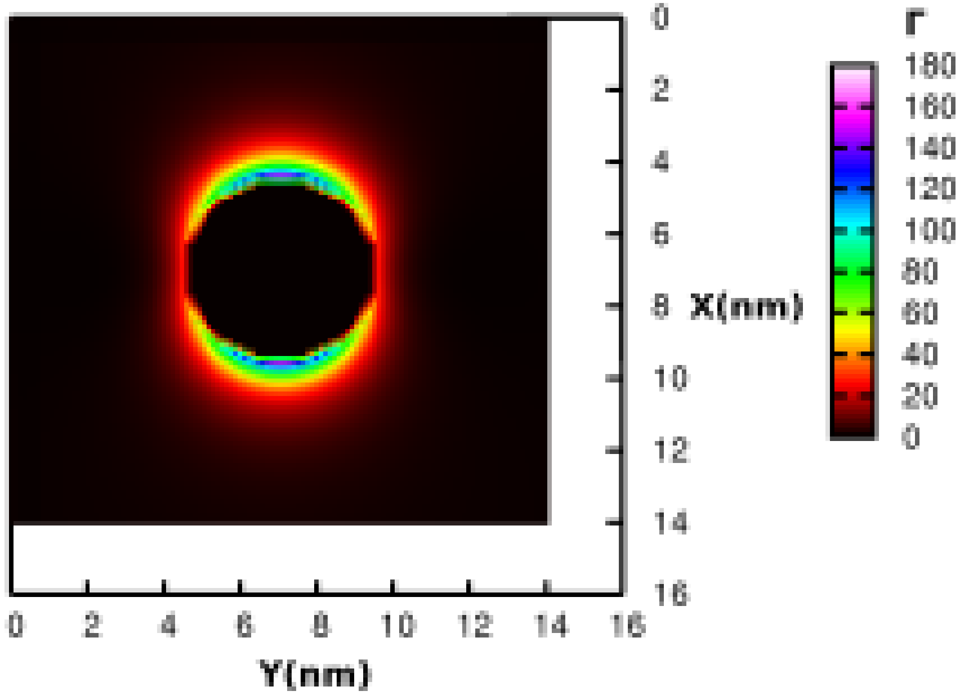


Figura 9: Imagen del incremento del campo eléctrico para una NP de Ag de 5nm de diámetro en etanol, cuando se la ilumina a 407 nm con polarización a lo largo del eje x.

Estructuras más complejas

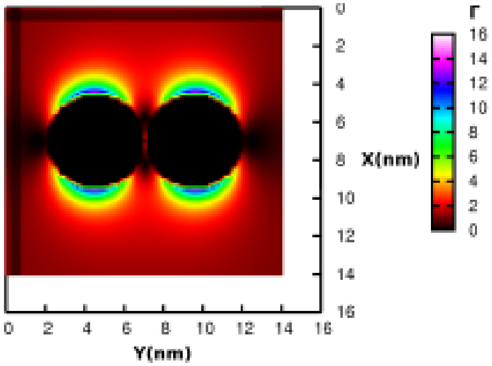


Figura 10: Imagen del incremento del campo eléctrico para dos NP de Ag de 5nm de diámetro en etanol, cuando se la ilumina a 511nm con polarización a lo largo del eje x.

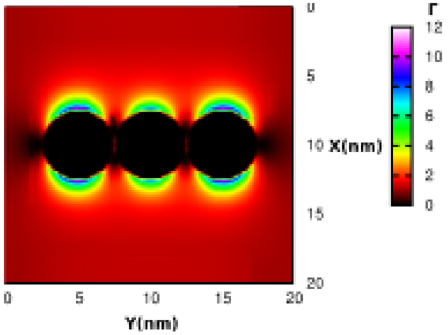


Figura 11: Imagen del incremento del campo eléctrico para tres NP de Ag de 5nm de diámetro en etanol, cuando se la ilumina a 563nm con polarización a lo largo del eje x.

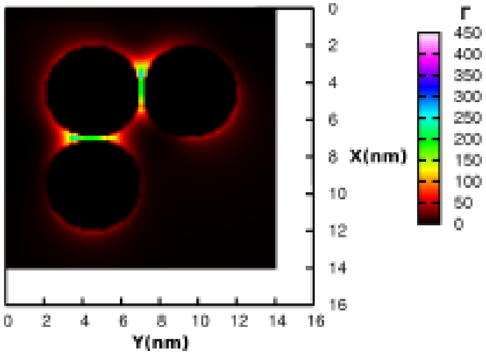


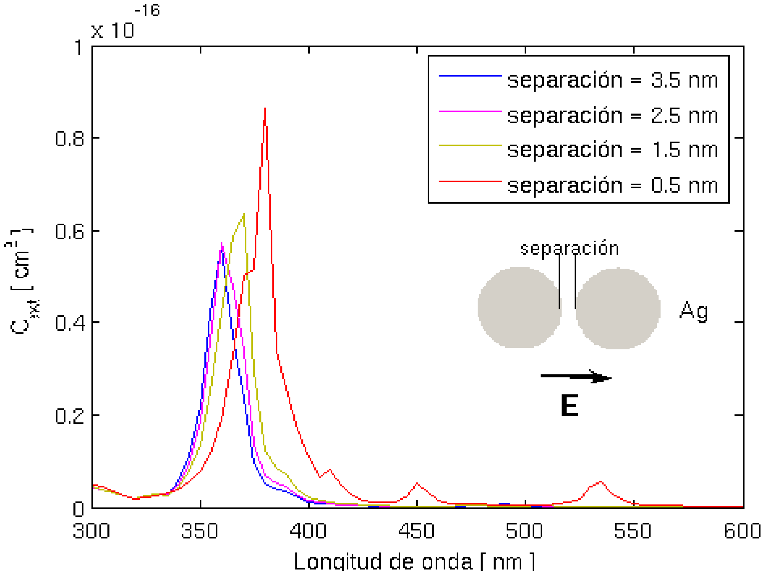
Figura 12: Imagen del incremento del campo eléctrico para tres NP de Ag de 5nm de diámetro alineadas en configuración "L" cuando se la ilumina a 554nm con polarización a lo largo del eje x.

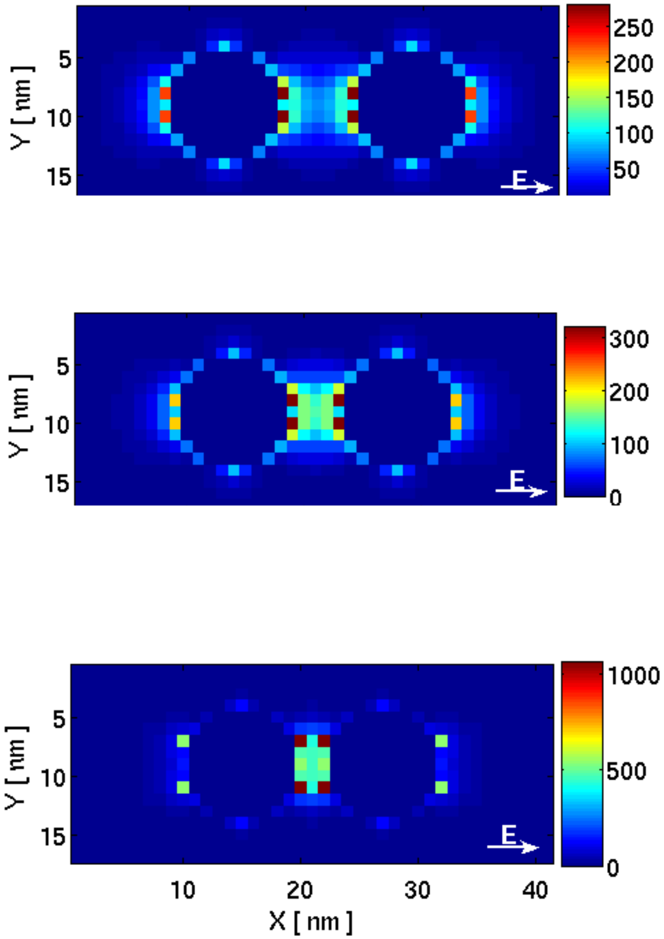
Eduardo M. Perassi, Luis Rafael Canali, Andrea Bragas y Eduardo A. Coronado. "Propiedades ópticas de microesferas decoradas con nanopartículas metálicas", XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Salta - Argentina. 18-21/5/2009

Estructuras más complejas. Métodos de cálculo

Nanoesferas de plata
5 nm diámetro (en aire)

Método DDA





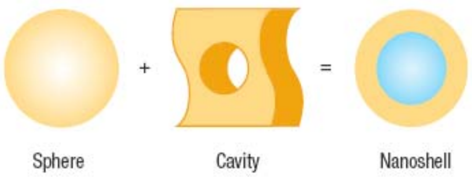
Estructuras más complejas. Teoría de hibridizacion de plasmones (THP)

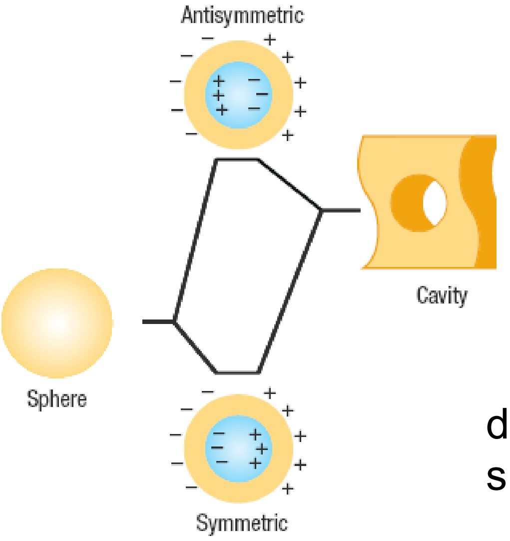
Es un análogo mesoscópico de la teoría de orbitales moleculares

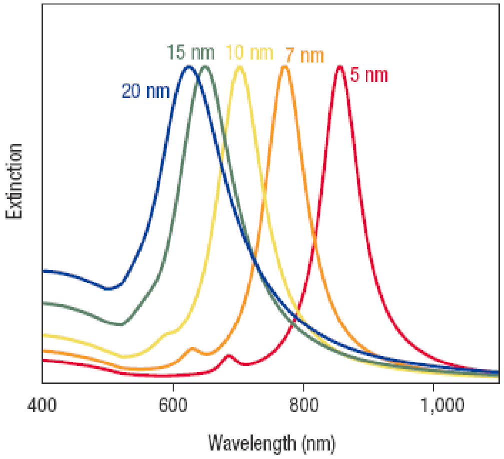
Estructuras complejas → Superposición de estructuras simples

↓

Interactúan y generan modos híbridos de plasmones





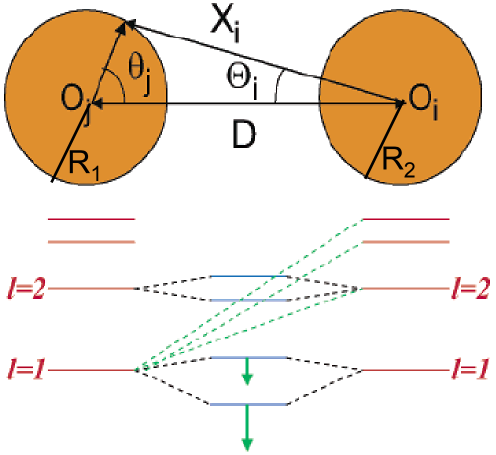


distintos espesores de la cáscara silica-oro

Prodan, E.; Radloff, C.; Halas, N. J.; Nordlander, P. Science 2003, 302, 419.

THP en dímeros metálicos

Los electrones de conducción se modelan como un líquido incompresible cargado.
Carga positiva uniformemente distribuida n_o.
Se calculan los modos de oscilación de cada partícula.
Aparece una carga superficial σ^i ya que el liquido es incompresible.



$$\sigma(\Omega, t) = n_0 e \sum_{l,m} \sqrt{\frac{l}{R^3}} S_{lm}(t) Y_{lm}(\Omega)$$

interacción coulombiana entre las densidades de carga

$$V(D) = \int R_1^2 \, d\Omega_1 \int R_2^2 \, d\Omega_2 \frac{\sigma^1(\Omega_1)\sigma^2(\Omega_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

frecuencias de Mie

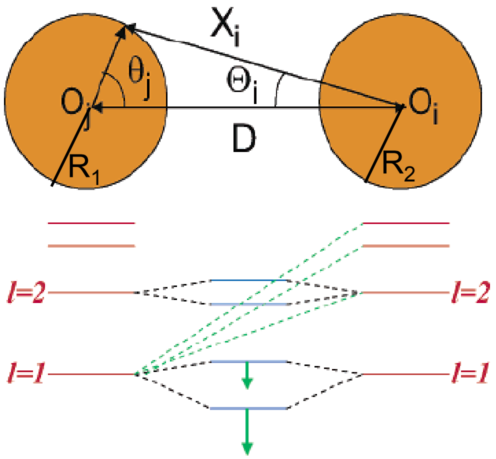
$\omega_{S,l}$

P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li and M. I. Stockman, *Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers, Nanoleters* 4 (5), 899 (2004).

THP en dímeros metálicos

$$L_S = \frac{n_0 m_e}{2}\sum_{l,m}[\dot{S}_{lm}^2 - \omega_{S,l}^2 S_{lm}^2] \xrightarrow[\text{introduciendo } V]{\text{acoplado}} L^{(m)} = \frac{n_0 m_e}{2}\sum_{i,j}\left[(\dot{S}_i^2 - \omega_i^2 S_i^2)\delta_{ij} - \frac{\omega_B^2}{4\pi}V_{ij}^{(m)}(D)S_i S_j\right]$$

(se desacoplan los m distintos por simetría)



frecuencias de Mie

$\omega_{S,l}$

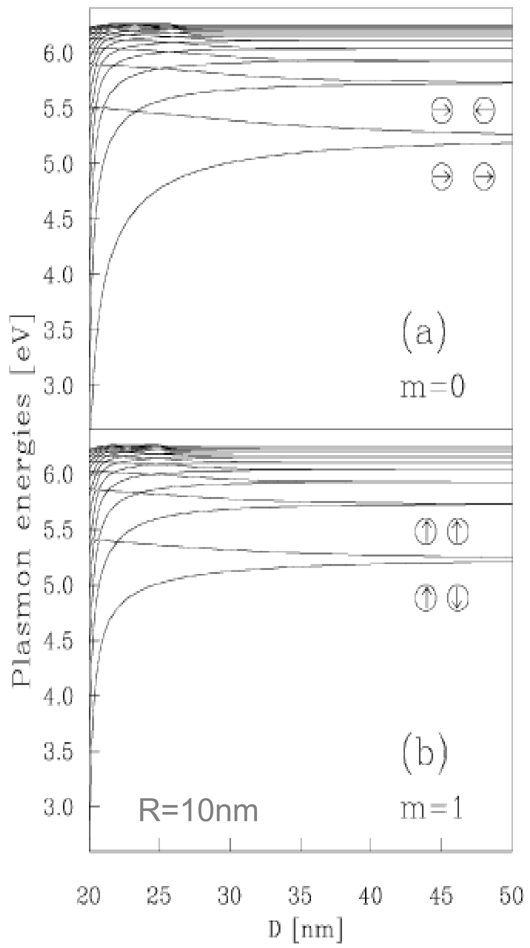
$$V_{ij}^{(m)}(D) = 4\pi\sqrt{l_i l_j R_i^{2l_i+1} R_j}\int d\theta_j \sin\theta_j \frac{P_{l_i}^m(\cos\Theta_i(\theta_j))}{(2l_i+1)X_i(\theta_j)^{l_i+1}} P_{l_j}^m(\cos\theta_j)$$

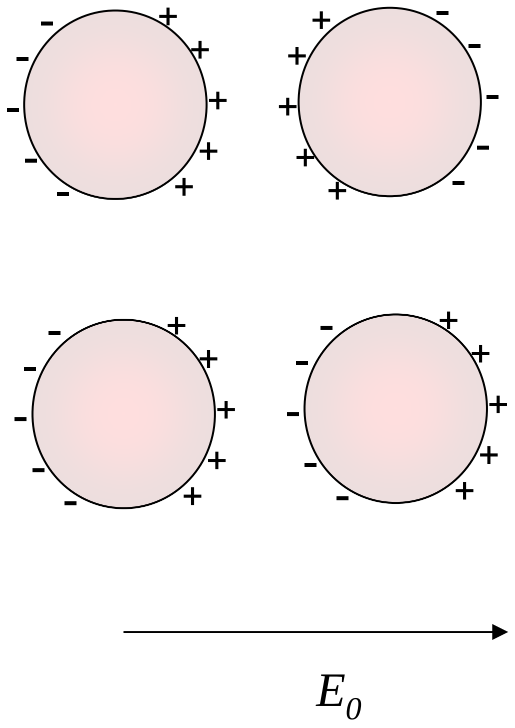
$$\downarrow$$

ecuación de autovalores

$$\boxed{\omega}$$

THP en dímeros metálicos

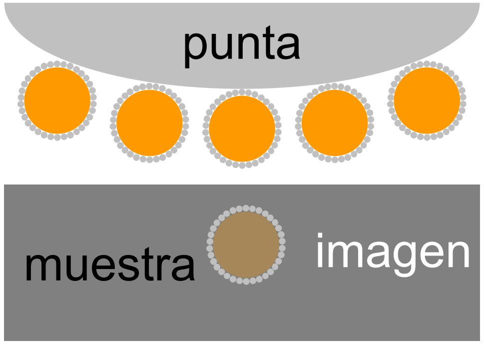




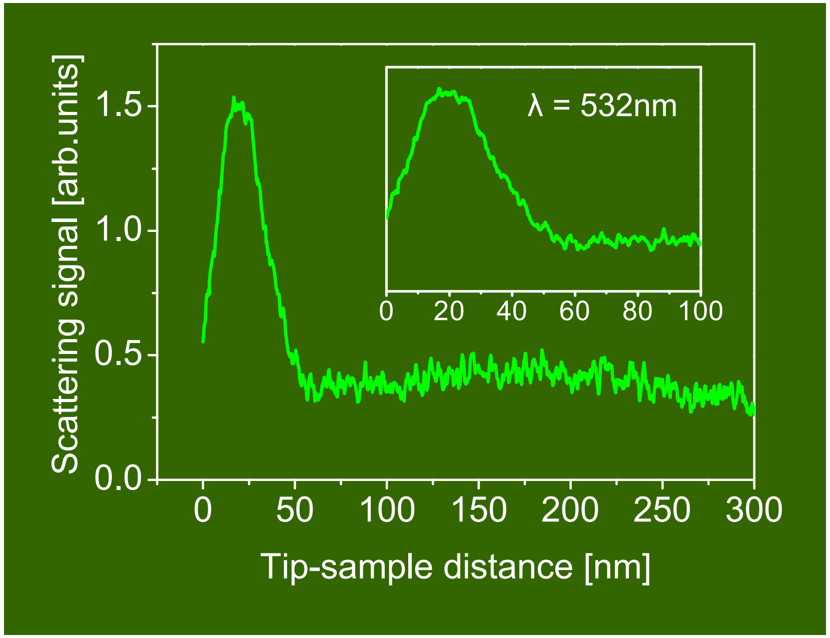
Antibonding
(oscuro)

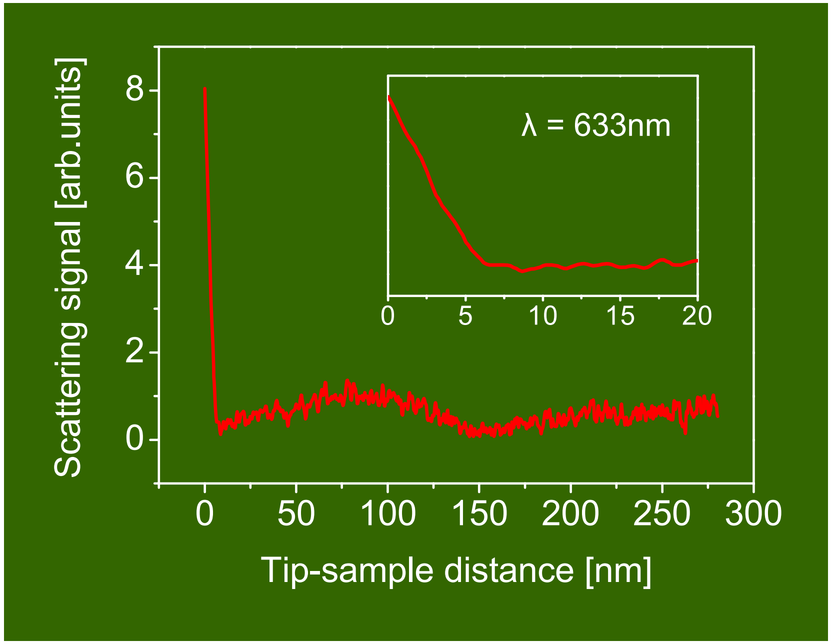
bonding

Microscopia por intensificación de campo. FESOM



2esferas acercándose

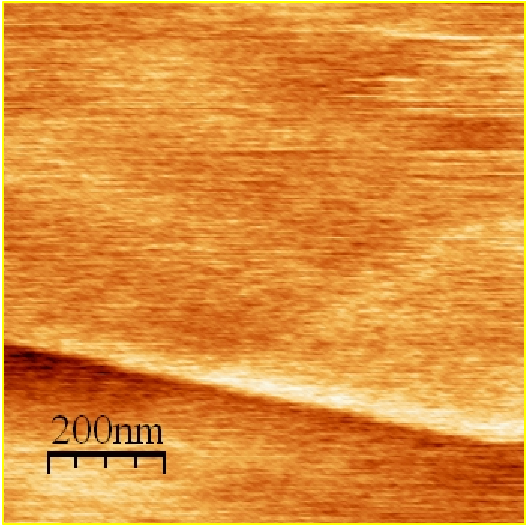




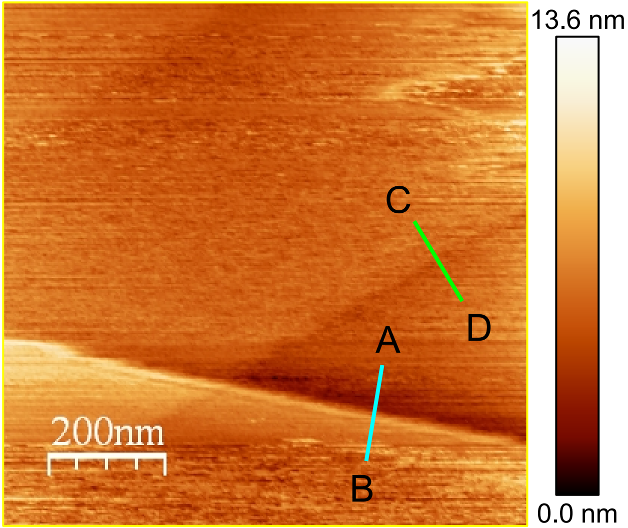
Alberto F. Scarpettini, Nora Pellegri and Andrea V. Bragas, “Optical imaging with subnanometric resolution using nanoparticle-based plasmonic probes”, Optics Communications 282 (2009) 1032–1035.

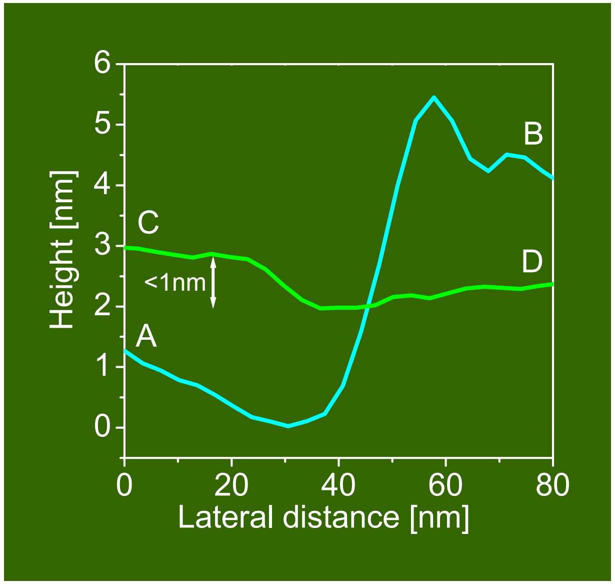
Microscopia por intensificación de campo. FESOM

FESOM



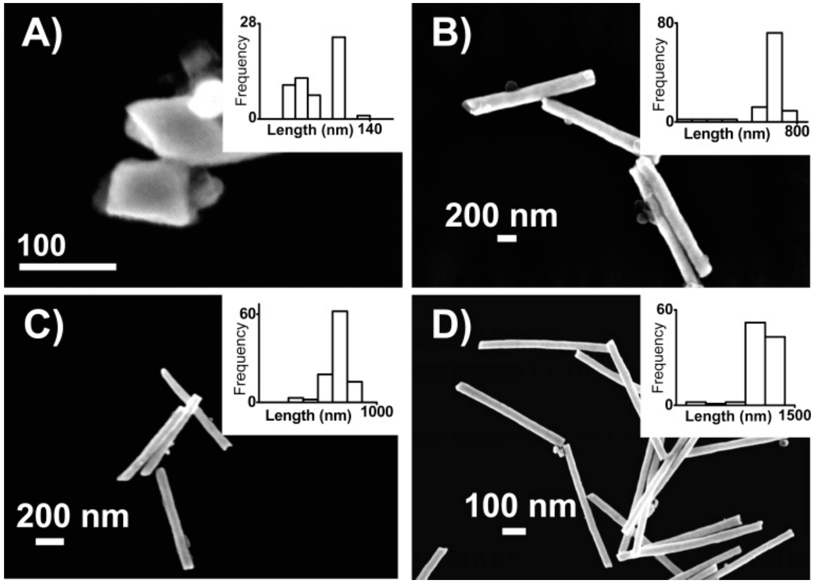
STM

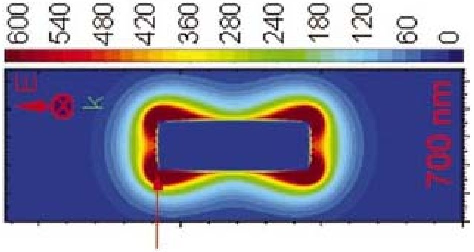




Alberto F. Scarpettini, Nora Pellegri and Andrea V. Bragas, “Optical imaging with subnanometric resolution using nanoparticle-based plasmonic probes”, Optics Communications 282 (2009) 1032–1035.

Otras geometrías. NanoBarras





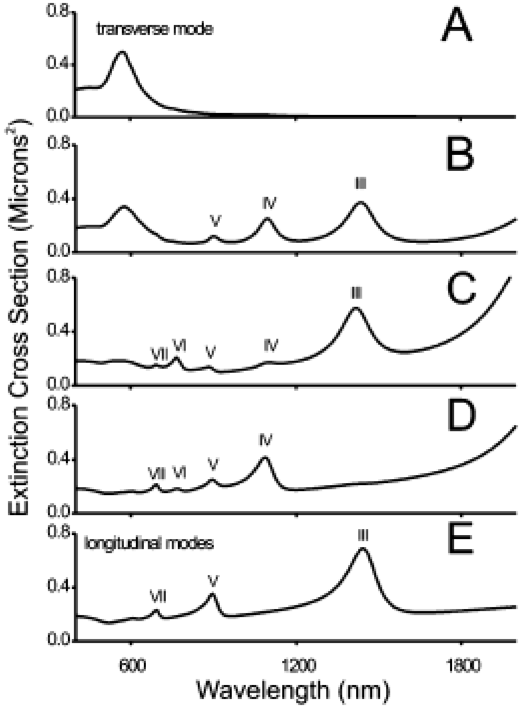
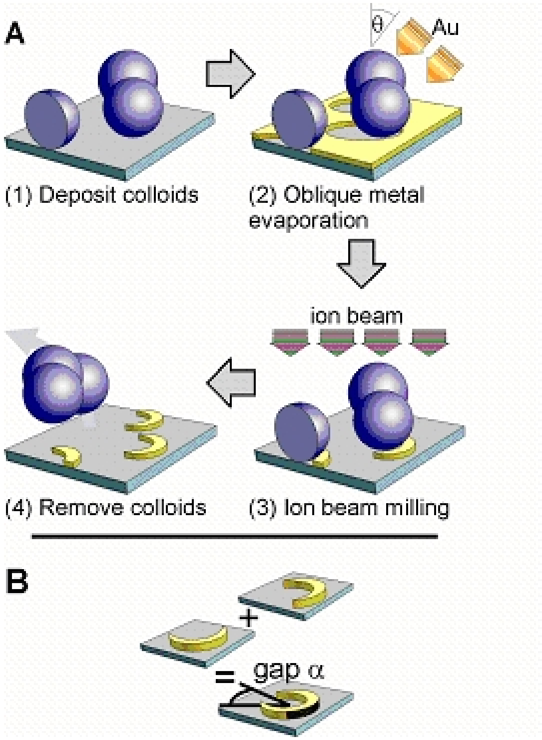


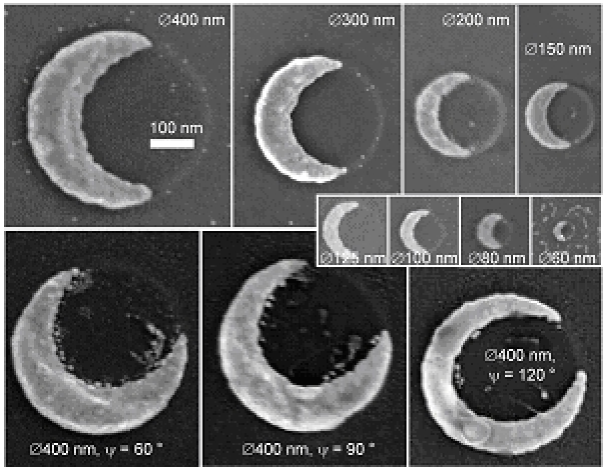
Figure 3. Extinction spectra (from DDA calculations) for 1175 nm rods, showing the effect of varying the orientation of the rod relative the polarization direction: (A) $\theta = 90°$, (B) $\theta = 67.5°$, (C) $\theta = 45°$, (D) $\theta = 22.5°$, (E) $\theta = 0°$. θ is the angle between the rod and the polarization direction.

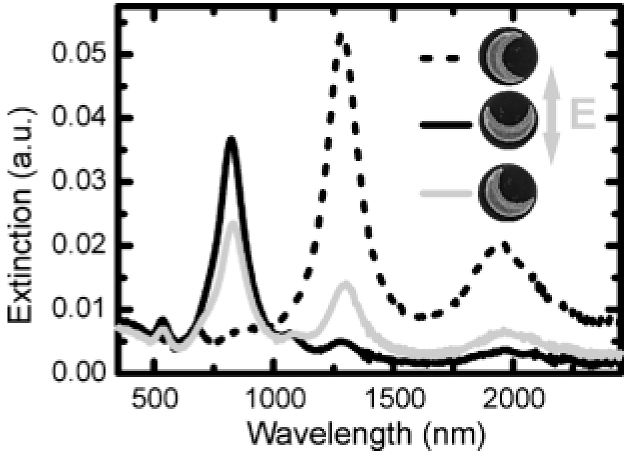
Hao E. and Schatz GC, J Chem Phys 120: 357, 2004

Payne EK, Shuford KL, Park S, Schatz GC, Mirkin CA, J Phys Chem B 110 : 2150, 2006

Otras geometrías. NanoLunas

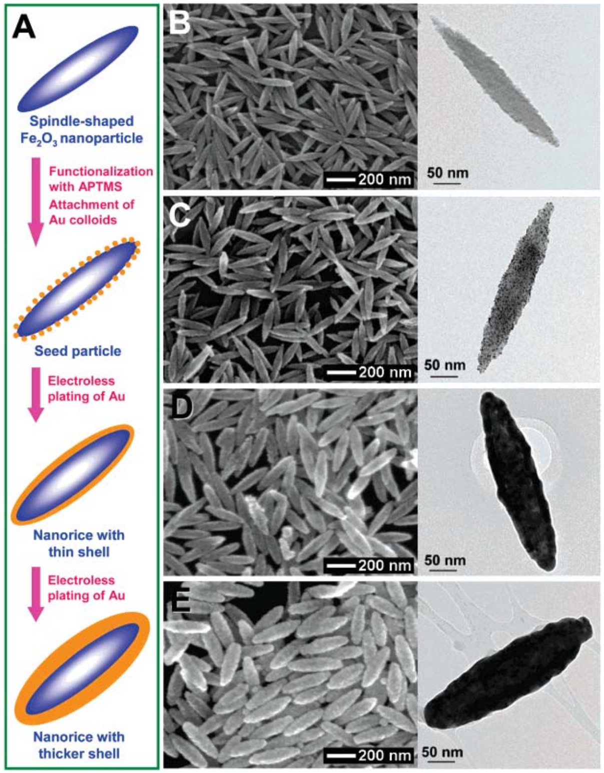


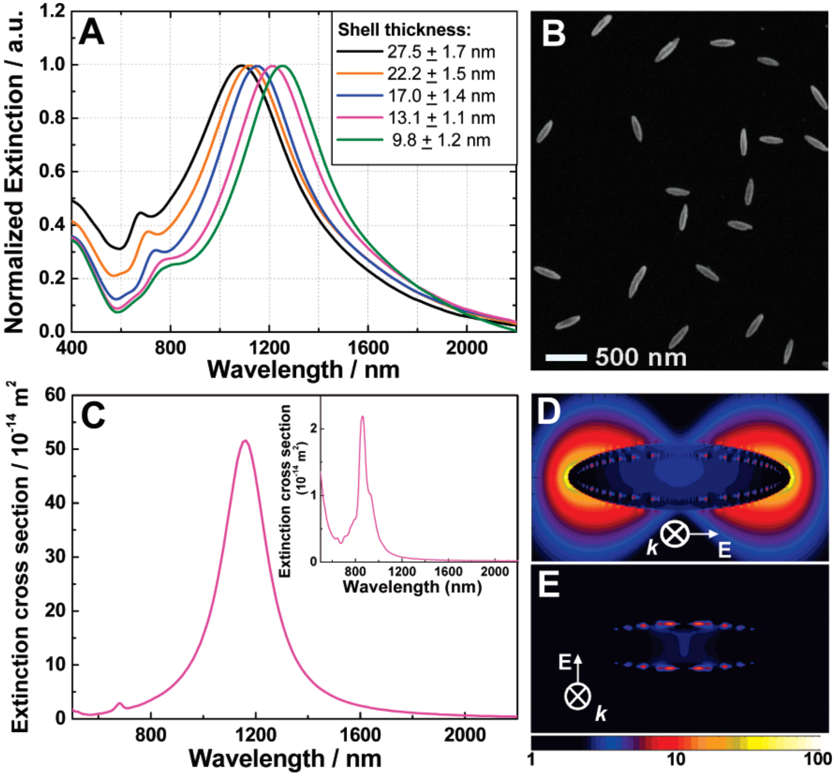




J. Shumaker-Parry, H. Rochholz, M. Kreiter. Advanced Materials 17, 2131 (2005)

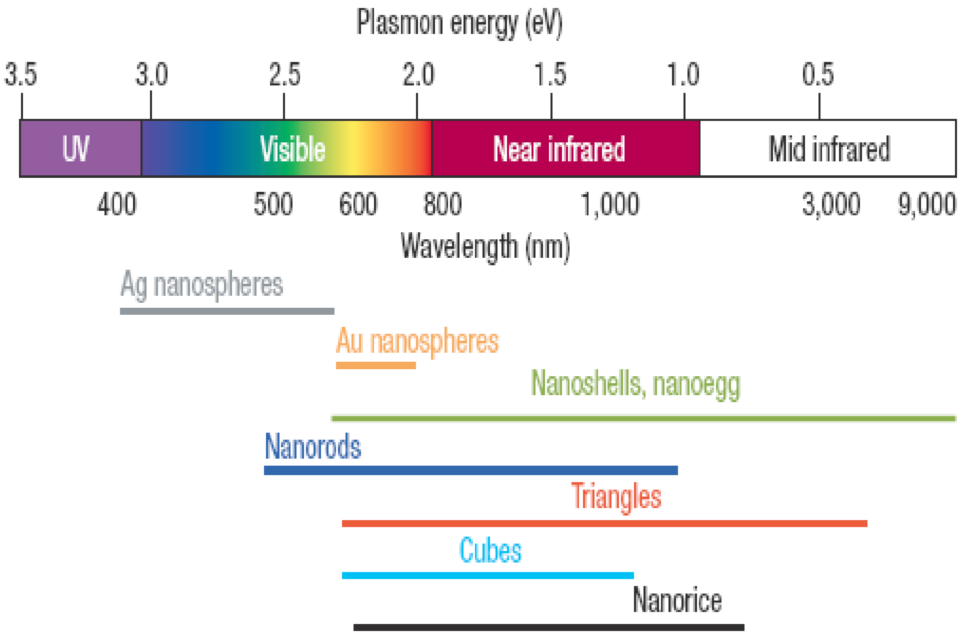
Otras geometrías. NanoArroz





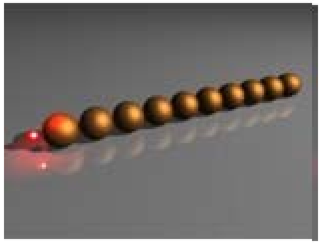
Wang H, Brandl DW, Le F, Nordlander P, Halas NJ, Nanoletters 6, 827, 2006

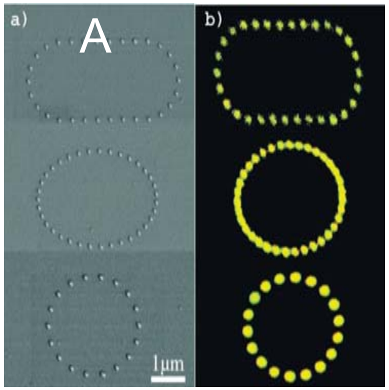
Otras geometrías

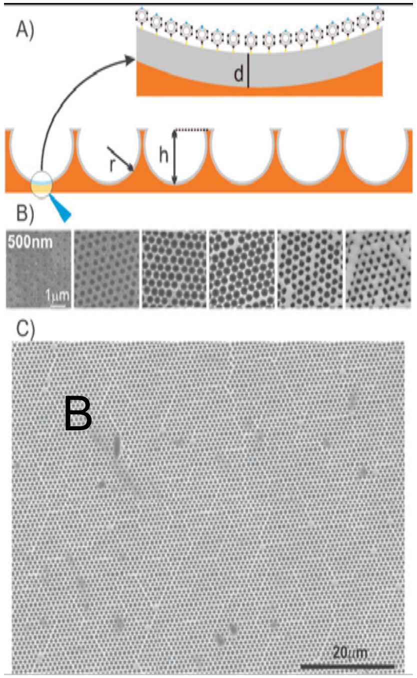


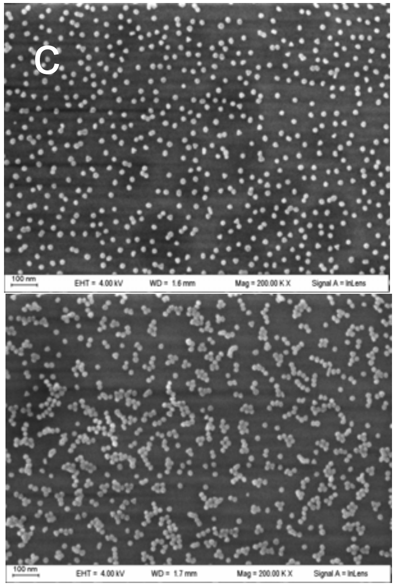
Surbhi Lal, Stephan Link, Naomi J. Halas, “Nano-optics from sensing to waveguiding”, Nature Photonics 1, 641, 2007

Desafío. Integración. Interacción









A). G. Colas des Francs, G. Sánchez-Mosteiro, M. Ujué-González, L. Markey, N. van Hulst, A. Dereux, J. Microsc. **229**, 210-216 (2008).
B) Emiliano Cortes,a Nicolas G. Tognalli, Alejandro Fainstein, Marıa E. Vela and Roberto C. Salvarezza, PCCP 11, 34, 7469-7475 (2009).
C) Pablo Jais, Andrea Bragas, unpublished