

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

Fondamenti e applicazioni della plasmonica

Relatore:

Prof. Luca Pasquini

Presentata da:

Alessandro Peca

Sessione II
Anno Accademico 2013/2014

Abstract

Questo lavoro ha l'obiettivo di analizzare i principi che stanno alla base della plasmonica, partendo dallo studio dei plasmoni di superficie fino ad arrivare alle loro applicazioni.

La prima parte di questa tesi riguarda l'aspetto teorico. Essendo essenzialmente eccitazioni collettive degli elettroni nell'interfaccia fra un conduttore ed un isolante, descritti da onde elettromagnetiche evanescenti, questi plasmoni superficiali, o polaritoni plasmonici di superficie (SPP), vengono studiati partendo dalle equazioni di Maxwell.

Viene spiegato come questi SPP nascano dall'accoppiamento dei campi elettromagnetici con le oscillazioni degli elettroni del materiale conduttore e, utilizzando l'equazione dell'onda, si descrivono le loro proprietà in singola interfaccia e in sistemi multistrato.

Il quinto capitolo analizza le metodologie di eccitazione di SPP. Sono descritte varie tecniche per l'accoppiamento di fase, per accennare poi a eccitazioni di SPP in guide d'onda, tramite fibra ottica.

L'ultimo capitolo della prima parte è dedicato alla seconda tipologia di plasmoni: i plasmoni di superficie localizzati (LSP). Questi sono eccitazioni a seguito dell'accoppiamento fra elettroni di conduzione di nanoparticelle metalliche e il campo elettromagnetico ma che, a differenza dei SPP, non si propagano. Viene esplorata la fisica dei LSP trattando prima le interazioni delle nanoparticelle con le onde elettromagnetiche, poi descrivendo i processi di risonanza in una varietà di particelle differenti in numero, forma, dimensione e ambiente di appartenenza.

La seconda parte della tesi riguarda invece alcune applicazioni. Vengono proposti esempi di controllo della propagazione di SPP nel contesto delle guide d'onda, analizzando l'indirizzamento di SPP su superfici planari e spiegando come le guide d'onda di nanoparticelle metalliche possano essere utilizzate per trasferire energia. Infine, viene introdotta la teoria di Mie per la diffusione e l'assorbimento della luce da parte di nanoparticelle metalliche, per quanto riguarda la colorazione apparente, con esempi sulla colorazione vitrea, come la famosa coppa di Licurgo.

INDICE

Parte 1. Teoria

Introduzione	6
1. Equazioni di Maxwell	7
2. Relazioni di dispersione dei SPP	9
3. Estensione e lunghezza di propagazione	14
4. Sistemi multistrato	17
5. Eccitazione luminosa	21
5.1. Accoppiamento con prisma	21
5.2. Accoppiamento con grating	23
5.3. Accoppiamento end-fire	25
6. Plasmoni di superficie localizzati	27
6.1. Teoria di Mie	28
6.2. Interazione di particelle metalliche	29
6.3. Correzioni per l'approssimazione quasi-statica	34
6.4. Influenza di forma, dimensione e ambiente	38
6.5. Effetto delle interazioni EM su più particelle	42

Parte 2. Applicazioni

1. Guide d'onda	47
1.1. Propagazione di SPP su superfici planari	47
1.2. SPP con gap energetici	51
1.3. Guide d'onda di nanoparticelle metalliche	52
2. Il colore e la teoria di Mie	60
2.1. Nanoparticelle applicate all'arte	60
2.2. Nanoparticelle di metalli nobili (Cu, Ag, Au)	61
2.3. Coppa di Licurgo	63
Bibliografia	67

Introduzione

I recenti progressi nell'attività di ricerca che permettono ai metalli di essere analizzati e studiati su scala nanometrica hanno rinnovato l'interesse di varie discipline scientifiche come fisica, chimica, scienze dei materiali, biologia e medicina riguardo ai plasmoni di superficie.

Questi plasmoni sono essenzialmente eccitazioni collettive degli elettroni nell'interfaccia fra un materiale conduttore ed uno isolante, descritti da onde elettromagnetiche evanescenti che non si trovano necessariamente sul livello dell'interfaccia. In particolare, il forte accoppiamento tra luce e plasmoni di superficie in nanostrutture porta a vari fenomeni, come il trasporto e il deposito di energia, la sua localizzazione e guida, fenomeni di spettroscopia, controllo della crescita di nanoparticelle e misurazione delle distanze intramolecolari e conformazionali delle molecole.

La comprensione della risonanza plasmonica di superficie fornisce un metodo di progettazione che guida lo sviluppo di nanostrutture più o meno complesse, con una risposta ottica ottimale, che si possono realizzare sperimentalmente con parametri scelti a piacimento del costruttore. Per nanoparticelle metalliche questi parametri, che determinano proprietà ottiche specifiche, possono essere la forma, le dimensioni e l'ambiente in cui si trovano. I nuovi metodi di sintesi per la creazione di nanoparticelle con una dimensione e una forma ben definita ci permettono di adattare le proprietà dei plasmoni per applicazioni molto specifiche. I plasmoni di superficie, ad esempio, sono materia di studio per le loro potenziali applicazioni in ottica, magneto-ottica, fotonica, chimica, applicazioni per biosensori e dispositivi per terapie nella cura di cellule tumorali.

In questa tesi mi concentrerò sulla formazione e sulle proprietà dei plasmoni superficiali, considerando anche la loro formazione su nanoparticelle metalliche causata dalle interazioni con la radiazione elettromagnetica, partendo dalla teoria fondamentale delle equazioni di Maxwell fino ad arrivare ad alcune delle loro applicazioni, come le guide d'onda e gli effetti che possono avere sul colore apparente.

Parte 1. TEORIA

1. Equazioni di Maxwell

Il comportamento dei *plasmoni di superficie*, o polaritoni plasmonici di superficie, (Surface Plasmon Polaritons, SPP), confinati nell'interfaccia tra due mezzi semi-infiniti, può essere spiegato partendo dalla soluzione ondulatoria delle equazioni di Maxwell, imponendo le condizioni al contorno appropriate. In assenza di cariche e correnti libere, ci limitiamo ad analizzare mezzi lineari, isotropi e amagnetici, le cui relazioni costitutive sono

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (1.1)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (1.2)$$

dove $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$, e $\mu = \mu_0 \mu_r$. ε_r e μ_r sono rispettivamente la permittività dielettrica e magnetica relativa del mezzo, ε_0 e μ_0 sono la permittività dielettrica e magnetica nel vuoto. Le note equazioni di Maxwell da risolvere sono

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.5)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (1.6)$$

Consideriamo un insieme di onde piane armoniche variabili nel tempo, come soluzione delle equazioni di Maxwell, nel regime ad alta frequenza. Pertanto, i campi elettrico e magnetico possono essere scritti nella forma

$$\mathbf{E}(x, y, z, t) = \mathbf{E}(x, y, z) e^{i\omega t} \quad (1.7)$$

$$\mathbf{H}(x, y, z, t) = \mathbf{H}(x, y, z) e^{i\omega t}$$

Sostituendo le equazioni 1.1, 1.2 e 1.7 nelle 1.4 e 1.6, una formulazione unica per il campo magnetico può essere ricavata da:

$$\nabla \times (\varepsilon_r^{-1} \nabla \times \mathbf{H}) - k_0^2 \mathbf{H} = \mathbf{0} \quad (1.8)$$

dove abbiamo considerato solo i materiali non magnetici, in modo che $\mu_r = 1$, e definito $k_0 = \omega/c$.

L'equazione 1.8 è solitamente risolta separatamente nelle regioni di costante ϵ_r e le soluzioni ottenute devono essere inserite utilizzando appropriate condizioni al contorno. All'interno di ciascuna di queste regioni, che utilizzano alcune identità vettoriali, l'equazione si semplifica in

$$\nabla^2 \mathbf{H} + k_0^2 \epsilon_r \mathbf{H} = 0 \quad (1.9)$$

che è conosciuta come *equazione di Helmholtz*.

Consideriamo ora il caso particolare in cui l'onda si propaga lungo la direzione x del sistema di coordinate cartesiane di fig. 1.1, in cui $z = 0$ coincide con l'interfaccia dove avviene la propagazione dell'onda. A causa della simmetria traslazionale continua lungo la direzione y , il campo d'onda è invariante lungo la direzione y e può essere riscritto come

$$\mathbf{H}(x, y, z) = \mathbf{H}(z)e^{ik_x x} \quad (1.10)$$

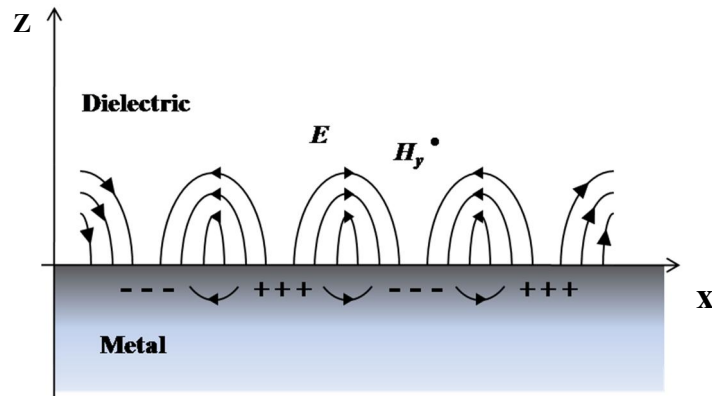


Fig. 1.1: SPP eccitati all'interfaccia fra un metallo e un dielettrico. La figura mostra l'accoppiamento fra l'onda elettromagnetica e la carica superficiale [3].

Dove k_x , detta *costante di propagazione*, è la componente del vettore d'onda lungo la direzione di propagazione. Inserendo l'equazione 1.10 nella 1.9 si ottiene

$$\frac{\partial^2 \mathbf{H}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon_r - k_x^2) \mathbf{H}(z) = 0 \quad (1.11)$$

Questa equazione, insieme a quella analoga per il campo elettrico \mathbf{E} , è il punto di partenza per lo studio dei modi elettromagnetici nelle guide d'onda, e più in particolare per l'analisi della relazione di dispersione dei SPP [3].

2. Relazione di dispersione dei SPP

Le caratteristiche principali dei plasmoni di superficie possono essere analizzate considerando un sistema ideale, costituito da un materiale dielettrico caratterizzato da una costante dielettrica relativa complessa e isotropa $\epsilon_2 = \epsilon_2' + i\epsilon_2''$, nel semispazio $z > 0$, e da un metallo con una funzione dielettrica, sempre complessa e isotropa, dipendente dalla frequenza $\epsilon_1(\omega) = \epsilon_1' + i\epsilon_1''$ in $z < 0$. Il requisito dei metalli (mezzo 1) richiede inoltre che $Re[\epsilon_1] < 0$, pertanto $\epsilon_1' < 0$; tale condizione è soddisfatta a frequenze inferiori della frequenza di plasma ω_p , ovvero la frequenza alla quale oscillano gli elettroni liberi di un conduttore metallico quando vengono colpiti da un'onda elettromagnetica.

Per contro, il carattere isolante del mezzo 2 richiede $\epsilon_2' > 0$.

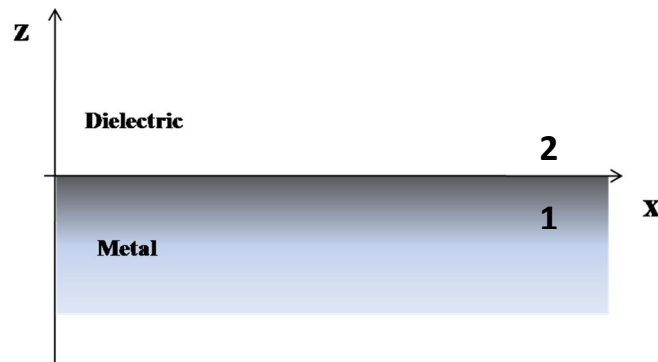


Fig. 2.1: Geometria della propagazione di un SPP in una singola interfaccia metallo/dielettrico [3].

Come conseguenza delle equazioni di Maxwell, i campi elettromagnetici devono soddisfare le condizioni al contorno sull'interfaccia

$$\begin{aligned}
 \mathbf{n} \cdot (\mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_2) &= 0 \\
 \mathbf{n} \times (\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_2) &= 0 \\
 \mathbf{n} \cdot (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_2) &= 0 \\
 \mathbf{n} \times (\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_2) &= 0
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

dove \mathbf{n} è il versore normale alla superficie. Da queste relazioni, possiamo notare che la componente tangenziale del campo elettrico \mathbf{E}_{\parallel} è continua, al contrario della componente normale, che non lo è, dal momento che è la componente normale del vettore spostamento \mathbf{D}_{\perp} che deve essere continua. Così abbiamo

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{1,\parallel} &= \mathbf{E}_{2,\parallel} \\ \varepsilon_1 \mathbf{E}_{1,\perp} &= \varepsilon_2 \mathbf{E}_{2,\perp} \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{1,\parallel} &= \mathbf{H}_{2,\parallel} \\ \mu_1 \mathbf{H}_{1,\perp} &= \mu_2 \mathbf{H}_{2,\perp} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Consideriamo ora due soluzioni autoconsistenti e indipendenti delle equazioni di Maxwell che hanno proprietà di polarizzazione differenti. Il primo insieme di soluzioni sono dette TM (Transvers Magnetic modes) o p-polarizzate, ovvero modi in cui non abbiamo componente magnetica lungo la direzione di propagazione, ma solo sulla parte normale al piano in cui l'onda viaggia. Mentre le soluzioni del secondo insieme sono chiamate TE (Transvers Electric modes) o s-polarizzate, in modo analogo a quelle precedenti per la componente elettrica. Vogliamo ora cercare soluzioni d'onda confinate nell'interfaccia, cioè con decadimento evanescente nella direzione perpendicolare z . Il campo valutato per la soluzione TM è nella forma:

$$\begin{aligned} \text{per } z > 0 \\ (\text{dielettrico} \rightarrow \text{mezzo 2}) \end{aligned} \quad \begin{aligned} \mathbf{H}_2 &= (0, H_{2,y}, 0) e^{i(k_{2,x}x + k_{2,z}z - \omega t)} \\ \mathbf{E}_2 &= (E_{2,x}, 0, E_{2,z}) e^{i(k_{2,x}x + k_{2,z}z - \omega t)} \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} \text{per } z < 0 \\ (\text{metallo} \rightarrow \text{mezzo 1}) \end{aligned} \quad \begin{aligned} \mathbf{H}_1 &= (0, H_{1,y}, 0) e^{i(k_{1,x}x - k_{1,z}z - \omega t)} \\ \mathbf{E}_1 &= (E_{1,x}, 0, E_{1,z}) e^{i(k_{1,x}x - k_{1,z}z - \omega t)} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Se assumiamo inoltre che k_z sia puramente immaginario, possiamo ottenere onde superficiali caratterizzate da un decadimento esponenziale nella direzione z sia su $z > 0$ che $z < 0$. Applicando le condizioni al contorno 2.2 e 2.3 segue che

$$k_{1,x} = k_{2,x} \equiv k_x \quad (2.6)$$

Consideriamo ora le equazioni 2.4 e 2.5 come soluzioni delle equazioni di Maxwell e notiamo che le espressioni sono sintetizzate dalla notazione $j = 1, 2$ rispettivamente per $z < 0$ e per $z > 0$:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mp H_{j,y} i k_{j,z} \exp i(k_x x \pm k_{j,z} z - \omega t) \\ 0 \\ H_{j,y} i k_x \exp i(k_x x \pm k_{j,z} z - \omega t) \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

$$\varepsilon_j \frac{\partial \mathbf{E}_j}{\partial t} = \begin{pmatrix} -i\varepsilon_j \omega E_{j,x} \exp i(k_x x \pm k_{j,z} z - \omega t) \\ 0 \\ -i\varepsilon_j z \exp i(k_x x \pm k_{j,z} z - \omega t) \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Consideriamo prima le componenti lungo x di 2.7 e 2.8 e sostituendo in 1.6 otteniamo:

$$\mp H_{j,y} i k_{j,z} \exp i(k_x x \pm k_{j,z} z - \omega t) = -i\varepsilon_j \omega E_{j,x} \exp i(k_x x \pm k_{j,z} z - \omega t) \quad (2.9)$$

$$\begin{array}{l} \text{per } z > 0 \\ \text{(dielettrico } \rightarrow \text{ mezzo 2)} \end{array} \quad \frac{k_{2,z}}{\varepsilon_2} H_{2,y} = -\omega E_{2,x} \quad (2.10)$$

$$\begin{array}{l} \text{per } z < 0 \\ \text{(dielettrico } \rightarrow \text{ mezzo 1)} \end{array} \quad \frac{k_{1,z}}{\varepsilon_1} H_{1,y} = \omega E_{1,x} \quad (2.11)$$

Applicando le condizioni al contorno 2.2 e 2.3 si ha

$$\begin{cases} \frac{k_{1,z}}{\varepsilon_1} H_{1,y} + \frac{k_{2,z}}{\varepsilon_2} H_{2,y} = 0 \\ H_{1,y} = H_{2,y} \end{cases} \quad (2.12)$$

che ammette soluzione solo se il determinante si annulla, cioè

$$\frac{k_{1,z}}{\varepsilon_1} + \frac{k_{2,z}}{\varepsilon_2} = 0 \quad (2.13)$$

e applicando la 1.11

$$k_{j,z}^2 + k_x^2 = \varepsilon_j \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \quad (2.14)$$

Se confrontiamo ora la 2.13 con la 2.14 troviamo la *relazione di dispersione* dei SPP [3][5], che è:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (2.15)$$

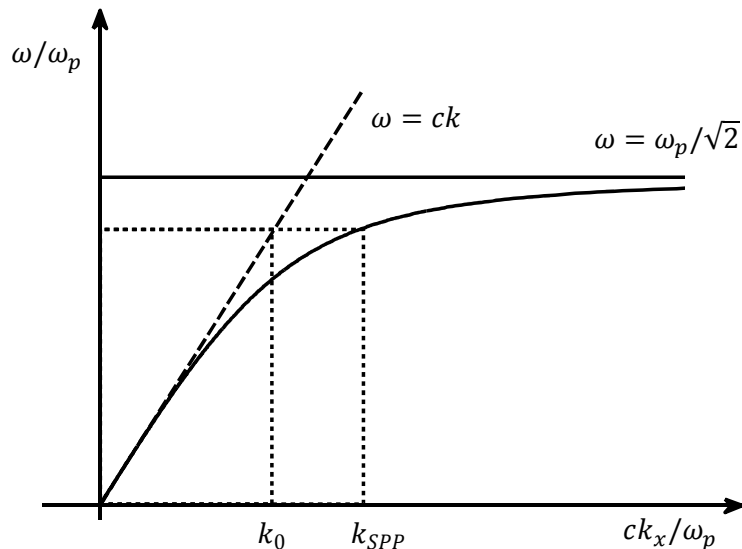


Fig. 2.2: Curva di dispersione dei SPP in un'interfaccia metallo/aria. La figura fa notare il problema della non corrispondenza fra i momenti, che deve essere superata per permettere l'accoppiamento della luce con i plasmoni eccitati. La risonanza plasmonica si trova sempre al di là della linea di luce [3].

Ricordiamo che la funzione dielettrica di un plasma di elettroni liberi non smorzati per $\omega < \omega_p$ è

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.16)$$

Sostituendo la 2.16 in 2.15 e considerando il vuoto ($\varepsilon_2 = 1$) come dielettrico interfacciato con un metallo di Drude, si ottiene la curva tracciata in figura 2.2. Come si vede, la curva di dispersione di un SPP si trova sempre sul lato destro rispetto alla relazione di dispersione della luce nel vuoto, questo significa che gli SPP sono onde non radiative che non possono essere eccitate direttamente dalla luce incidente, ma deve essere fornita un'energia supplementare. A grande k_x , la velocità di gruppo va a zero, poiché la derivata della relazione di dispersione tende a zero, e anche la velocità di fase va a zero. In questo limite quindi il SPP assomiglia ad una fluttuazione localizzata del plasma di elettroni. La frequenza caratteristica $\omega_{SP} = \omega/\sqrt{1 + \varepsilon_2}$, in questo caso, è chiamata *frequenza plasmonica di superficie*.

Per piccoli vettori d'onda, invece, corrispondenti alle basse frequenze (medio-infrarosso o inferiori), la costante di propagazione SPP è vicina a k_0 alla linea di luce, e l'onda si estende su molte lunghezze d'onda nello spazio del dielettrico. In questo regime, i SPP acquisiscono il carattere di campi di luce radente-incidente, e sono conosciuti anche come *onde di Sommerfeld-Zennek* [9].

Analizziamo brevemente anche la possibilità di polarizzazione di superficie TE. In questo caso vedremo che non ci sono soluzioni supportate dall'interfaccia metallo-dielettrico. Questo può essere facilmente provato considerando una polarizzazione TE come soluzione particolare dell'equazione d'onda:

$$\begin{aligned} \text{per } z > 0 & & \mathbf{E}_2 &= (0, E_{2,y}, 0)e^{i(k_{2,x}x - k_{2,z}z - \omega t)} \\ \text{(dielettrico } \rightarrow \text{ mezzo 2)} & & \mathbf{H}_2 &= (H_{2,x}, 0, H_{2,z})e^{i(k_{2,x}x - k_{2,z}z - \omega t)} \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} \text{per } z < 0 & & \mathbf{E}_1 &= (0, E_{1,y}, 0)e^{i(k_{1,x}x + k_{1,z}z - \omega t)} \\ \text{(metallo } \rightarrow \text{ mezzo 1)} & & \mathbf{H}_1 &= (H_{1,x}, 0, H_{1,z})e^{i(k_{1,x}x + k_{1,z}z - \omega t)} \end{aligned} \quad (2.18)$$

La continuità di E_y e di H_x sull'interfaccia ci porta alla condizione

$$(k_{1,z} + k_{2,z})E = 0 \quad (2.19)$$

Tuttavia, poiché $k_{1,z}$ e $k_{2,z}$ devono essere positive per avere un'onda localizzata, l'unica soluzione possibile è $E = 0$. Così un plasmon di superficie s-polarizzato non può propagarsi lungo l'interfaccia (planare) dielettrico-metallo e non esistono altre soluzioni per la polarizzazione TE. Esistono quindi SPP solo a regime di polarizzazione TM [5].

3. Estensione e lunghezza di propagazione

Come abbiamo accennato in precedenza, i plasmoni di superficie sono onde superficiali localizzate sull'interfaccia dielettrico-metallo. L'ampiezza del campo decresce esponenzialmente nei mezzi 1 e 2 lungo la direzione z normale alla superficie, in quanto in $\exp(-|k_{j,z}z|)$ abbiamo che $k_{j,z}$ è puramente immaginaria. Il valore, lungo la profondità, dove l'intensità del campo decresce come $1/e$ è

$$d_{j,z} = \frac{1}{|k_{j,z}|} \quad (3.1)$$

e possiamo ottenerlo usando la 2.14 e la 2.15 (assumiamo $\varepsilon_2'' = 0$).

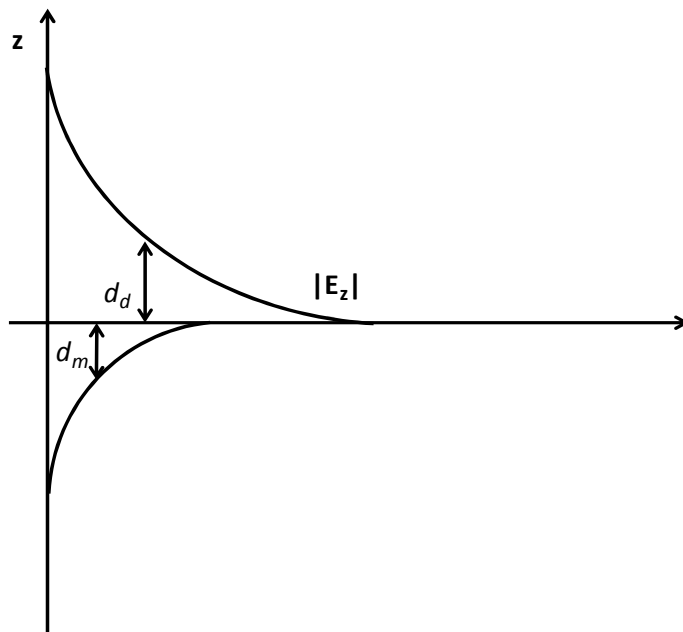


Fig. 3.1: Le componenti del campo dei SPP decrescono esponenzialmente allontanandosi dall'interfaccia. Il campo evanescente è relazionato con la natura non radiativa dei SPP e perde potenza allontanandosi dalla superficie [3].

$$d_{1,z} = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{-\frac{\varepsilon_1' + \varepsilon_2}{\varepsilon_1'^2}} \quad (3.2)$$

$$d_{2,z} = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{-\frac{\varepsilon_1' + \varepsilon_2}{\varepsilon_2'^2}}$$

Consideriamo ad esempio la propagazione dei SPP sull'interfaccia tra aria/acqua e un metallo nobile (Au o Ag), con $\lambda = 633 \text{ nm}$. Abbiamo i seguenti valori di estensione spaziale:

Metal\Dielectric field depths (nm) ($\lambda = 633 \text{ nm}$)	air $\epsilon_{air} = 1$	water $\epsilon_{water} = 1.78$
$\epsilon_{Au} = -12.1 + 1.3i$	$d_{Au,z} = 28$ $d_{air,z} = 336$	$d_{Au,z} = 27$ $d_{water,z} = 181$
$\epsilon_{Ag} = -17 + 0.7i$	$d_{Ag,z} = 24$ $d_{air,z} = 403$	$d_{Ag,z} = 23$ $d_{water,z} = 221$

Tab.1: Campo di penetrazione per SPP eccitati a diverse interfacce metallo/dielettrico. Nel mezzo dielettrico sopra il metallo, ad esempio aria o vetro, la lunghezza di decadimento del campo è dell'ordine di metà lunghezza d'onda della luce coinvolta, mentre la lunghezza di decadimento nel metallo è di un ordine inferiore [3].

Dalla relazione di dispersione 2.15, se la funzione dielettrica del metallo è complessa, il vettore d'onda k_x dell'onda di superficie è complesso. Nell'approssimazione che $|Re[\epsilon_{dielectric}]| \gg Im[\epsilon_{dielectric}]$ abbiamo che la componente x del vettore d'onda del plasmon è un numero complesso

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon'_1 \epsilon_2}{\epsilon'_1 + \epsilon_2}} + i \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon'_1 \epsilon_2}{\epsilon'_1 + \epsilon_2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\epsilon''_1}{2\epsilon_1'^2} \quad (3.3)$$

L'intensità di un SPP lungo la direzione di propagazione diminuisce come $\exp(-2xIm[k_x])$ e la *lunghezza di propagazione* dei SPP può essere definita come

$$L = \frac{1}{2k''_x} \quad (3.4)$$

Se consideriamo ancora la propagazione di un SPP sull'interfaccia tra aria o acqua e argento o oro, per un'onda TM a $\lambda = 633 \text{ nm}$, otteniamo le seguenti lunghezze di propagazione:

Metal\Dielectric propagation length (μm) ($\lambda = 633 \text{ nm}$)	air $\epsilon_{air} = 1$	water $\epsilon_{water} = 1.78$
$\epsilon_{Au} = -12.1 + 1.3i$	10	4
$\epsilon_{Ag} = -17 + 0.7i$	38	15

Tab.2: Lunghezza di propagazione di campo per un SPP eccitato a diverse interfacce metallo/dielettrico [3].

4. Sistemi multistrato

I sistemi multistrato costituiti da un'alternanza di layer conduttori e dielettrici molto sottili, possono avere un comportamento di natura plasmonica. In tali sistemi, ogni singola interfaccia può sostenere dei SPP. Quando la distanza tra le interfacce adiacenti è paragonabile o inferiore alla lunghezza di decadimento d del modo di interfaccia, le interazioni tra SPP danno origine a *modi accoppiati* [5].

Per spiegare le proprietà generali di SPP accoppiati, ci concentreremo in particolare sulla struttura illustrata in figura 4.1 costituita da un sottile strato di isolante tra due lastre di metallo semi-infinite (eterostruttura MIM, M = metallo e I = isolante) e sulla sua struttura complementare, costituita da un sottile film metallico fra due strati dielettrici (IMI).

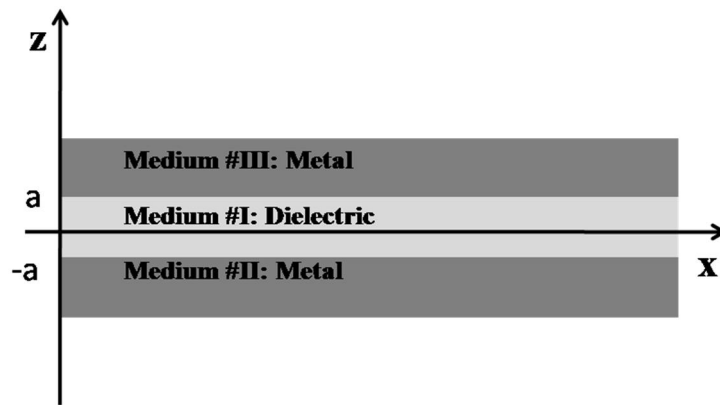


Fig. 4.1: Rappresentazione schematica di un Metal Insulator Metal (MIM) [3].

Il campo magnetico nelle tre regioni sarà nella forma

$$H_y = \begin{cases} H_{III} \exp i(k_x x + k_{III,z} z) & z > a \\ H_{I,1} \exp i(k_x x - k_{I,z} z) + H_{I,2} \exp i(k_x x + k_{I,z} z) & -a < z < a \\ H_{II} \exp i(k_x x - k_{II,z} z) & z < -a \end{cases} \quad (4.1)$$

mentre le altre componenti del campo sono nulle. Le componenti lungo z dei vettori d'onda dovrebbero essere puramente immaginarie e positive, in modo da dare origine a onde evanescenti nella direzione z . Nella regione I si è tenuto conto del fatto che i plasmoni localizzati nella parte superiore e in quella inferiore si possano accoppiare. Considerazioni analoghe possono essere fatte per il campo elettrico utilizzando la 1.6.

Ci limitiamo ora al caso di una speciale simmetria in cui i due strati metallici II e III sono uguali in termini di costanti dielettriche, in modo tale che $\varepsilon_{II} = \varepsilon_{III}$ e $k_{II,z} = k_{III,z}$. Applicando la richiesta di continuità di H_y e E_x nelle interfacce $z = \pm a$ otteniamo

$$\begin{aligned} \tanh(k_{I,z}a) &= -\frac{k_{II,z}\varepsilon_I}{k_{I,z}\varepsilon_{II}} \\ \tanh(k_{I,z}a) &= -\frac{k_{I,z}\varepsilon_{II}}{k_{II,z}\varepsilon_I} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Si può dimostrare che la prima equazione delle 4.2 descrive modi di parità vettoriale dispari (avremo infatti che E_x sarà una funzione dispari, H_y e E_z saranno invece funzioni pari), mentre la seconda descrive modi di parità vettoriale pari (con E_x pari, H_y e E_z funzioni dispari) [5].

Le relazioni di dispersione (4.2) possono essere ora applicate sulle strutture MIM e IMI in cui vogliamo analizzare le proprietà nei modi di accoppiamento dei SPP. Iniziamo con la geometria IMI (una pellicola metallica sottile fra due strati isolanti). In questo caso $\varepsilon_I = \varepsilon_I(\omega)$ rappresenta la funzione dielettrica del metallo, mentre ε_{II} la costante dielettrica reale e costante dei due strati isolanti. Come esempio, la figura 4.2 mostra le relazioni di dispersione dei modi pari e dispari (4.2) per una configurazione di aria/argento/aria per due diversi spessori del film d'argento.

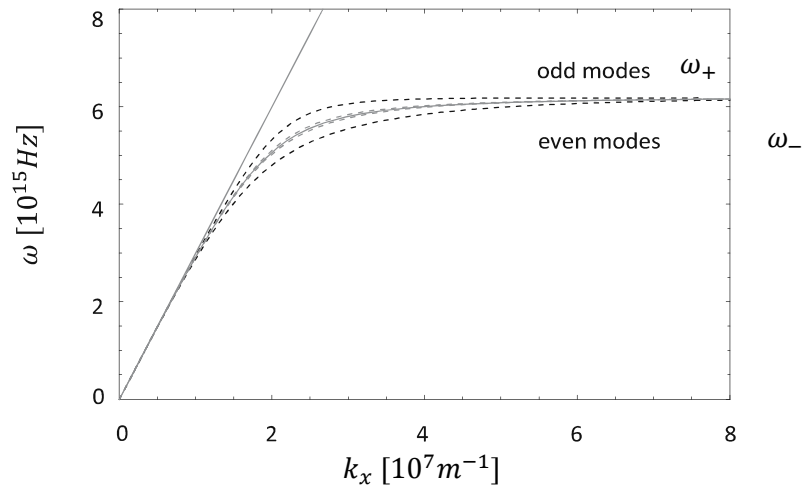


Fig. 4.2: Relazione di dispersione dei modi di accoppiamento pari e dispari per una struttura aria/argento/aria multistrato con un nucleo di metallo di spessore 100 nm (curve tratteggiate grigie) e 50 nm (curva tratteggiate nera). Viene anche mostrata la dispersione di una singola interfaccia argento/aria (curva grigia) [5].

Per semplicità, la funzione dielettrica dell'argento è approssimata tramite un modello di Drude con smorzamento trascurabile ($\varepsilon(\omega)$ reale e nella forma (2.16)), in modo tale che $Im[k_x] = 0$.

Come si può vedere, i modi dispari hanno frequenze ω_+ superiori in confronto alle rispettive frequenze per un SPP a singola interfaccia e, in modo analogo si hanno frequenze più basse ω_- rispetto a quelle di singola interfaccia. Per i grandi vettori d'onda k_x (che sono solo realizzabili se $Im[\varepsilon(\omega)] = 0$), le *frequenze limitanti* sono

$$\begin{aligned}\omega_+ &= \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_{II}}} \sqrt{1 + \frac{2\varepsilon_{II}e^{-2k_x a}}{1 + \varepsilon_{II}}} \\ \omega_- &= \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_{II}}} \sqrt{1 - \frac{2\varepsilon_{II}e^{-2k_x a}}{1 + \varepsilon_{II}}}\end{aligned}\tag{4.3}$$

I modi dispari hanno l'interessante proprietà che al diminuire dello spessore del film metallico, il confinamento del SPP accoppiato al film diminuisce e il modo si evolve in un'onda piana, supportato dall'ambiente dielettrico omogeneo. In realtà, i metalli assorbenti sono descritti attraverso una $\varepsilon(\omega)$ complessa, ciò implica un drastico aumento della lunghezza di propagazione del SPP [5]. Questi SPP sono chiamati “allungati” (long-range surface plasmon) e sono di grande interesse per le guide d'onda. I modi pari mostrano il comportamento opposto: il loro confinamento nel mezzo aumenta al diminuire dello spessore del film metallico, con una conseguente riduzione della lunghezza di propagazione. In questo caso abbiamo dei SPP “accorciati” (short-range surface plasmon).

Passando alle geometrie MIM, impostiamo $\varepsilon_{II} = \varepsilon_{II}(\omega)$ per la funzione dielettrica del metallo e ε_I come costante dielettrica nelle equazioni 4.2. La figura 4.3 mostra la relazione di dispersione per l'eterostruttura di argento/aria/argento. Questa volta, la funzione dielettrica $\varepsilon(\omega)$ è stata presa come valore complesso per i dati del dielettrico d'argento. Così k_x non va all'infinito quando la frequenza plasmonica di superficie si avvicina, ma si ripiega e infine attraversa la linea di luce, come farebbe per i SPP che si propagano nelle singole interfacce.

È evidente che le grandi costanti di propagazione k_x possono essere raggiunte anche per una eccitazione ben al di sotto di ω_{SP} , a condizione che lo spessore del nucleo dielettrico sia sufficientemente piccolo. La possibilità di avere tali vettori d'onda e piccole lunghezze di penetrazione lungo z negli strati metallici, regolando la geometria del sistema, indica che gli effetti di localizzazione, che per una singola

interfaccia possono avvenire solo a eccitazioni vicino a ω_{SP} , possono per tali strutture MIM essere raggiunti anche con l'eccitazione nell'infrarosso [5].

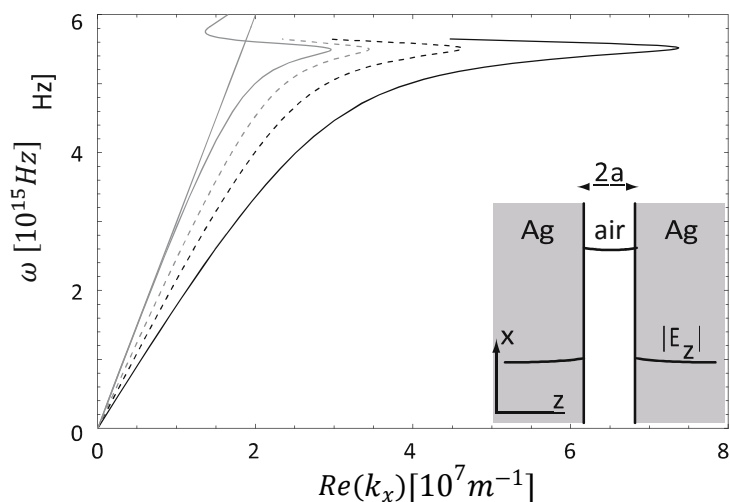


Fig. 4.3: Relazione di dispersione per un modo accoppiato di SPP per una struttura argento/aria/argento con un nucleo d'aria di 100nm (curva grigia tratteggiata), 50 nm (curva nera tratteggiata) e 25 nm (curva nera continua). Abbiamo anche la relazione di dispersione per un SPP a singola interfaccia argento/aria (curva grigia) e la linea di luce dell'aria (linea grigia) [5].

Questo tipo di strutture sono facili da produrre in larga scala, e su una superficie metallica piana hanno già mostrato una grande potenzialità per applicazioni nelle guide d'onda, che vedremo più avanti (nella parte 2).

Abbiamo limitato la nostra discussione dei SPP accoppiati in strutture a tre strati per i modi fondamentali di questo tipo di sistemi. E' importante notare che l'intera famiglia di modi supportati da questa geometria è molto più ricca di quella descritta in questa tesi. Una trattazione più dettagliata dei vari casi può essere trovata in [Economou 1969, Burke e Stegeman 1986, Prade et al., 1991].

5. Eccitazione luminosa

I plasmoni di superficie che si propagano sull'interfaccia metallo/dielettrico possono essere considerati come onde elettromagnetiche bidimensionali che decadono su entrambi i lati dell'interfaccia. Questo è possibile perché la curva di dispersione dei SPP si trova a destra della linea di luce del dielettrico (data da $\omega = ck$). Pertanto l'eccitazione dei plasmoni su una superficie metallica da parte di fasci di luce non è possibile, a meno che non vengano utilizzate tecniche speciali per l'*accoppiamento di fase* (phase-matching). La componente x del vettore d'onda della luce può essere aumentata in modo che corrisponda a quella dei plasmoni di superficie, sfruttando la riflessione totale attenuata o la diffrazione, utilizzando prismi o reticoli.

5.1. Accoppiamento con prisma

L'approccio più comune per l'eccitazione dei plasmoni superficiali è quello di usare un *prisma di accoppiamento* e il metodo della riflessione totale attenuata ATR (Attenuated Total Reflection). Ci sono due geometrie per questo approccio: la configurazione Kretschmann [14] e la configurazione Otto [13].

Nella configurazione Kretschmann abbiamo un alto indice di rifrazione del prisma, con permittività ϵ_p , che viene interfacciato con una guida d'onda metallo/dielettrico costituita da un sottile strato metallico con permittività ϵ_m e spessore q e un dielettrico semi-infinito con permittività ϵ_d ($\epsilon_d < \epsilon_p$), come in figura 5.1.

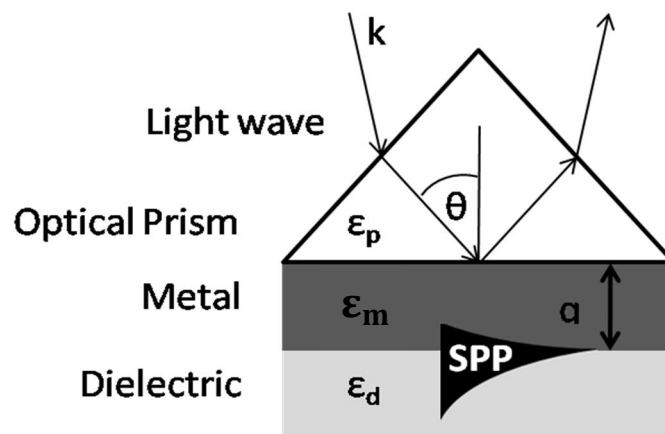


Fig. 5.1: Eccitazione di SPP in geometria Kretschmann, metodo ATR [14].

Quando un'onda luminosa che si propaga nel prisma raggiunge il layer metallico, una parte della luce viene riflessa nel prisma e una parte si propaga invece nel metallo in forma di onda elettromagnetica disomogenea [11][12]. Questa onda disomogenea decade esponenzialmente nella direzione perpendicolare all'interfaccia metallo/prisma e diviene pertanto un'onda evanescente. Se il film metallico è sufficientemente sottile (meno di 100 nm per la luce nello spettro del visibile e vicino l'infrarosso), l'onda evanescente penetra attraverso il layer metallico e si accoppia con un plasmon di superficie nella zona esterna dello stesso layer.

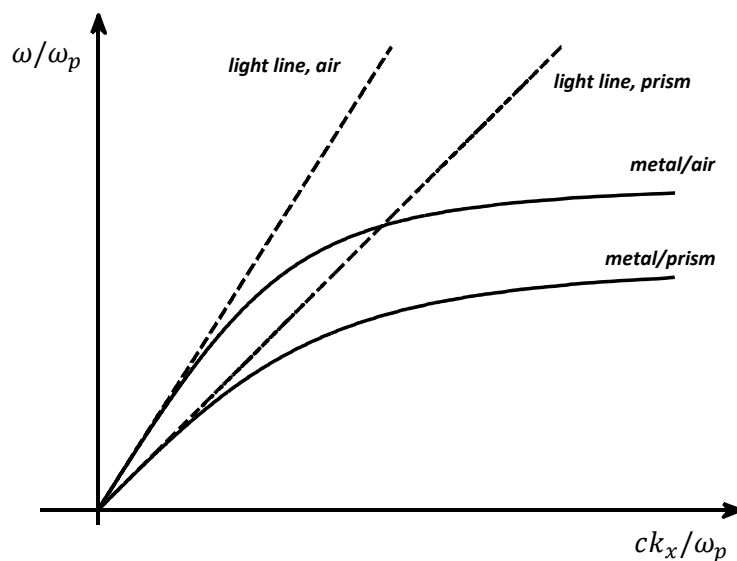


Fig. 5.2: Relazione di dispersione di un SPP all'interfaccia metallo/aria e metallo/prisma. Questa configurazione mostra la regione del vettore d'onda dove avviene l'eccitazione del SPP. Un SPP all'interfaccia aria/metallo si eccita perchè si trova al di sopra della linea di luce che passa attraverso il prisma. Se non ci fosse il prisma (rimarrebbe l'aria) non sarebbe possibile alcuna eccitazione [12].

La componente x della quantità di moto del fascio di luce riflesso sulla superficie del metallo/prisma è $k_x = k_0 \sqrt{\epsilon_p} \sin \theta$. Questo impulso non è sufficiente per eccitare un SPP sull'interfaccia metallo/prisma per le stesse ragioni spiegate prima, cioè che la relazione di dispersione è ora a destra della linea di luce per la propagazione della luce nel prisma, quindi non ha abbastanza energia (figura 5.2). Tuttavia, quest'ultima può essere sufficiente per eccitare un SPP all'interfaccia metallo/dielettrico (con ϵ_d più bassa), quindi abbiamo

$$k_0 \sqrt{\epsilon_p} \sin \theta = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon'_m}{\epsilon_d + \epsilon'_m}} \quad (5.1)$$

Nella configurazione Otto, in cui il prisma è separato dal film metallico da un sottile strato dielettrico d'aria, la riflessione totale interna avviene nell'interfaccia prisma/aria, quindi gli SPP eccitati si presentano all'interfaccia aria/metallo. Questa configurazione è preferibile nelle prove in cui si desidera evitare un contatto diretto con la superficie metallica, come ad esempio nel caso di studi sulla qualità della superficie [5].

I polaritoni plasmonici di superficie eccitati con il prisma di accoppiamento di fase sono *onde di perdita* (leaky-waves), dal momento che perdono energia, non solo a causa dell'assorbimento da parte del metallo, ma anche a causa della fuoriuscita di radiazioni nel prisma. Il minimo nell'intensità del fascio riflesso è dovuto all'interferenza distruttiva tra questa radiazione di perdita e la parte riflessa del fascio di eccitazione. Per avere uno spessore del film metallico ottimale, l'interferenza distruttiva può essere totale, restituendo quindi uno zero nell'intensità del fascio riflesso in modo che la radiazione di perdita non possa essere rilevata. Risulta chiaro che la tecnica di accoppiamento con prisma è adatta per eccitare i SPP sia nella configurazione geometrica MIM sia nella configurazione IMI.

5.2. Accoppiamento con grating

Un approccio diverso utilizzato per superare la mancata corrispondenza dei vettori d'onda tra il momento $k_0 \sin \theta$ dei fotoni e k_x si basa sulla diffrazione della luce che si propaga in un *reticolo di diffrazione*. In questo metodo abbiamo un'onda incidente prima su un dielettrico e poi su una nanostruttura metallica periodica.

Quando un'onda luminosa con vettore d'onda k viene fatta incidere sulla superficie del reticolo avranno luogo una serie di onde diffratte e il phase-matching avviene se la componente parallela della quantità di moto della luce diffratta alla superficie è uguale alla costante di propagazione del SPP

$$k_{SPP} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon'_m}{\epsilon_d + \epsilon'_m}} k_0 N_d \sin \theta + n \frac{2\pi}{\Lambda} = k_{x,n} \quad \text{con } n = 1, 2 \dots \quad (5.2)$$

dove N_d è l'indice di rifrazione del dielettrico, θ è l'angolo di incidenza della luce e Λ denota il periodo reticolare.

Quando questa condizione di risonanza è soddisfatta dalla diffrazione di ordine n -esimo la sua energia viene rilasciata ai SPP e, sperimentalmente, si rileva un

minimo nello spettro di riflettanza. Può essere considerato anche il percorso inverso: i SPP che si propagano lungo un reticolo possono accoppiarsi con la luce e quindi irradiare.

Le griglie possono essere modellate sul metallo o sul materiale dielettrico, infatti progettando la forma del reticolo la direzione di propagazione del SPP può essere influenzata e può essere programmata perfino la focalizzazione, come è stato mostrato da Offerhaus e colleghi utilizzando accoppiatori di fase non collineari [27]. Per griglie unidimensionali, possono esserci significativi cambiamenti nella relazione di dispersione dei SPP se le griglie sono sufficientemente profonde, in modo tale che la modulazione non può più essere trattata come una piccola perturbazione.

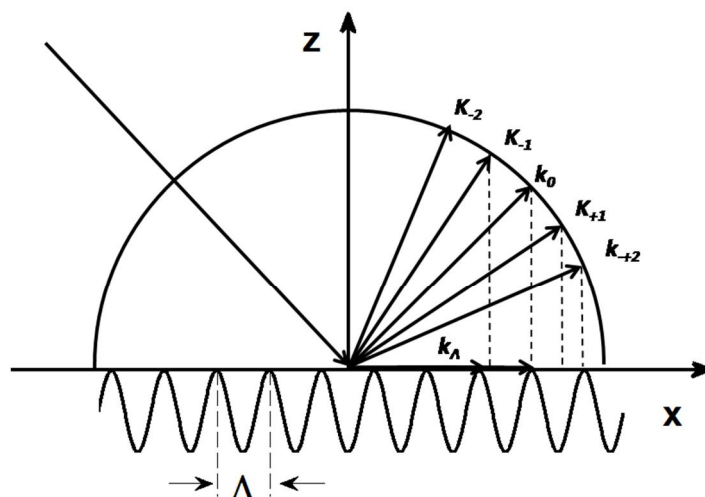


Fig. 5.3: Eccitazione di SPP utilizzando il metodo della griglia di accoppiamento [27].

Vengono a formarsi alcuni gap apprezzabili, ovvero regioni di determinate frequenze su cui la propagazione dei modi dei SPP è proibita in particolari direzioni, che sono visibili già per una profondità dell'ordine di 20 nm nelle griglie metalliche.

Per profondità maggiori, i vari modi localizzati all'interno delle scanalature portano a distorsioni della prima banda, quella di ordine più alto, la quale si ripiega nella così detta zona di Brillouin che, in fisica dello stato solido, viene definita come la regione di spazio che può essere raggiunta dall'origine non attraversando nessuno dei piani definiti dalla legge di Bragg. In questo modo è possibile l'accoppiamento anche per piccole zone, dove $\Lambda < \lambda/2$, a causa di un abbassamento della frequenza nella curva di dispersione [27]. Più in generale, i SPP possono anche essere eccitati su layer sottili in aree casuali con rugosità

superficiale o su diffusori localizzati [5], e le componenti dei momenti Δk_x sono forniti attraverso lo scattering.

5.3. Accoppiamento end-fire

I sistemi di eccitazione ottica appena descritti sono adatti per lo studio e la comprensione della propagazione dei SPP, ma per ottenere strutture funzionali per applicazioni pratiche in circuiti integrati fotonici, c'è la necessità di avere sistemi di accoppiamento ad alta efficienza. Preferibilmente, le componenti plasmoniche dovrebbero consentire un abbinamento di fase efficiente come le tradizionali guide d'onda ottiche, che in generale sono utilizzate per incanalare energia su grandi distanze. Dovremo quindi ottenere una guida ad alto confinamento [2], per esempio, per l'instradamento delle radiazioni a singole molecole.

Uno schema di accoppiamento con queste caratteristiche è l'accoppiamento *end-fire*, in cui un fascio ottico è focalizzato su un estremo della guida d'onda. Piuttosto che basarsi sull'accoppiamento di fase, questo schema opera attraverso l'accoppiamento della distribuzione di campo spaziale della guida d'onda cercando, il più possibile, di regolare la larghezza del fascio. Per i SPP che si propagano in una singola interfaccia, è stata dimostrata un'efficienza di accoppiamento fino al 90% con questa tecnica [16].

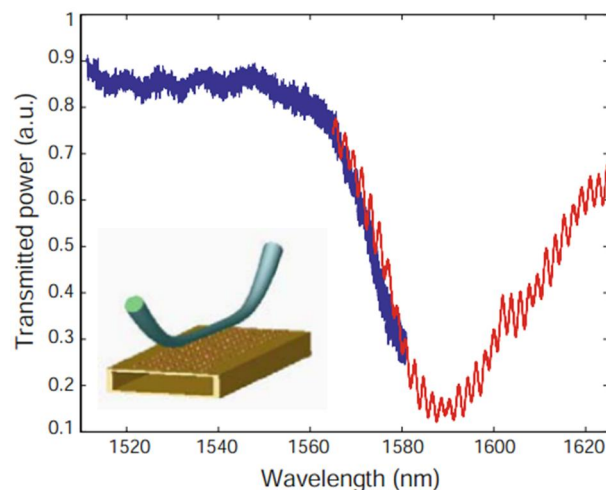


Fig. 5.4: Eccitazione di SPP che si propagano su una guida d'onda di nanoparticelle metalliche posizionata su una sottile membrana in silicone, con l'utilizzo di una fibra ottica sulla sua superficie. Lo spettro di trasmissione indica la potenza trasmessa attraverso la fibra oltre la regione di accoppiamento, dimostrando un'efficienza di trasferimento di potenza del 75% a $\lambda_0 = 1590 \text{ nm}$ a causa della corrispondenza di fase [1].

In contrasto con il prisma di accoppiamento, il metodo end-fire consente l'eccitazione di modi che non irradiano nel substrato. Questo accoppiamento è anche particolarmente efficace per l'eccitazione di modi di propagazione a lungo raggio su film metallici sottili, incorporati in un mezzo dielettrico simmetrico. Naturalmente però, per geometrie che hanno un campo localizzato al di sotto del limite di diffrazione, come per esempio le guide d'onda metallo/isolante/metallo con un nucleo dielettrico di sotto lunghezza d'onda, la sovrapposizione tra il fascio di eccitazione e i modi SPP accoppiati è molto piccola, con conseguente bassa efficienza di eccitazione [2].

Per SPP con un confinamento molto grande, un sistema di interfacciamento molto utile fa uso della fibra ottica che, portata in prossimità della guida d'onda, consente una corrispondenza di fase per il trasferimento di potenza tramite accoppiamento evanescente. La figura 5.4 mostra come esempio la dipendenza spettrale della potenza trasmessa oltre la regione di accoppiamento tra la fibra e una guida d'onda di nanoparticelle metalliche sulla sommità di una sottile membrana di silicone. Il calo di potenza rilevata alla fine della fibra a $\lambda = 1590 \text{ nm}$ è dovuto al trasferimento di potenza alla guida d'onda plasmonica, in questo caso con una efficienza di accoppiamento di circa il 75% [1].

6. Plasmoni di superficie localizzati

Introduciamo ora i plasmoni di superficie localizzati, che costituiscono la seconda eccitazione fondamentale della plasmonica. Fin qui, nei precedenti paragrafi, abbiamo visto come i SPP siano onde di accoppiamento che si propagano, con una relazione di dispersione, sull'interfaccia tra un conduttore e un dielettrico.

I plasmoni di superficie localizzati, invece, sono eccitazioni di elettroni di conduzione che non si propagano e che troviamo su nanostrutture metalliche le quali interagiscono con un campo elettromagnetico. Questi modi plasmonici si creano dallo scattering di nanoparticelle molto piccole, di diametro minore della lunghezza d'onda luminosa, con le onde EM.

Consideriamo un campo EM che può penetrare all'interno della particella e che sposta gli elettroni liberi rispetto agli ioni del reticolo. Di conseguenza, le cariche di segno opposto si accumulano sulla superficie opposta delle particelle, polarizzano il metallo e ripristinando la stabilità del campo locale (figura 6.1). Pertanto, in analogia formale con il modello di Lorentz, le particelle possono essere viste come oscillatori, il cui comportamento è determinato dalla massa efficace, dalla carica e dalla densità degli elettroni liberi, ma soprattutto dalla geometria delle particelle [4].

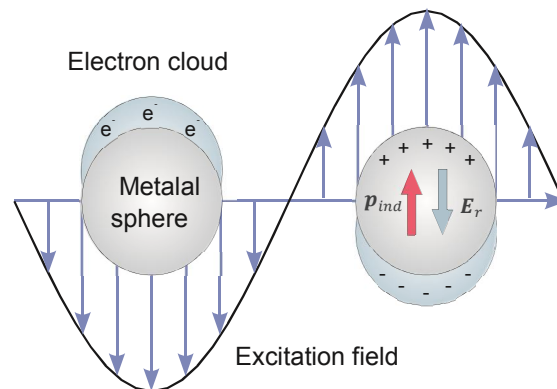


Fig. 6.1: Sfere metalliche omogenee poste in un campo EM oscillante. Gli elettroni di conduzione sono spostati in modo da polarizzare la sfera (p_{ind}), mentre la superficie della particella esercita una forza di richiamo E_r , così da stabilire le condizioni di risonanza, portando ad un'amplificazione del campo EM all'interno e in prossimità della particella [2].

In condizioni di risonanza, il plasma (o gas) di elettroni liberi è trascinato dall'eccitazione esterna, così i dipoli elettrici indotti all'interno di ciascuna particella diventano estremamente grandi. Corrispondentemente, i campi locali in prossimità delle particelle sono di ordine di grandezza maggiore rispetto ai campi

incidenti, così la sezione trasversale di scattering viene enormemente amplificata e vengono osservati forti picchi di assorbimento. Queste eccitazioni collettive sono comunemente note come *plasmoni superficiali localizzati (LSP)*[4].

In generale, la risposta ottica delle nanoparticelle metalliche può essere molto complicata, poiché le particelle hanno più di un modo di risonanza. Questi modi differiscono per la loro carica e distribuzione di campo, e sono fortemente dipendenti dalla dimensione della particella (rispetto alla lunghezza d'onda), dalla forma e dall'ambiente in cui si trova. Lo studio analitico dei LSP per particelle con forma arbitraria è quindi quasi sempre non fattibile e sono richiesti metodi di calcolo ben specifici. Infatti, solo poche e semplici configurazioni permettono la soluzione esatta della risposta ottica, che comprendono particelle sferiche, sferoidi e cilindri infinitamente lunghi.

6.1. Teoria di Mie

La teoria di Mie [9] ci fornisce una soluzione esatta delle equazioni di Maxwell per il problema di scattering e assorbimento da parte di particelle sferiche, ed è solitamente utilizzata per derivare soluzioni approssimate per geometrie simili. Secondo questa teoria, i campi EM sono espansi in armoniche sferiche e tutti i possibili modi LSP corrispondono agli autovalori EM dipolari e multipolari della particella. Un trattamento completo delle interazioni EM all'interno della teoria di Mie è comunque un compito molto impegnativo, perché l'analisi e la descrizione dei più vari modi polari è molto complessa. Pertanto, la teoria di Mie è spesso approssimata per includere solo i contributi più significativi.

L'eccitazione di ciascun modo è determinata dalla corrispondente espansione del campo EM; in particolare, quando le particelle sono molto più piccole rispetto alle lunghezze d'onda coinvolte (tipicamente fino a decine di nanometri per campi EM nell'intervallo dello spettro visibile) le risonanze sono principalmente di carattere dipolare, quindi vengono mantenuti solo i primi termini di ordine più basso. In tali casi la soluzione si riduce all'approssimazione di Rayleigh per la diffusione elastica della luce e l'approssimazione quasi-statica può essere usata per applicare le equazioni dell'elettrostatica nell'elettromagnetismo [10].

6.2. Interazione di particelle metalliche

L'interazione di una particella di dimensione d con il campo elettromagnetico può essere analizzata, in alternativa alla teoria di Mie, utilizzando l'*approssimazione quasi-statica* data da $d \ll \lambda$, cioè quando la particella è molto più piccola della lunghezza d'onda della luce.

In questo caso, la fase del campo EM oscillante armonico è praticamente costante sul volume delle particelle e in tal modo si può calcolare la distribuzione spaziale di campo, considerando il problema semplificato di una particella in un campo elettrostatico. La dipendenza armonica dal tempo può essere aggiunta alla soluzione una volta che le distribuzioni sono note. Questa approssimazione dello scattering descrive le proprietà ottiche delle nanoparticelle di dimensioni inferiori a 100 nm in modo sufficientemente adeguato per molti scopi, mentre per particelle più grandi dobbiamo ricorrere alla teoria di Mie [5][10].

Prendiamo ora una sfera omogenea e isotropa di raggio a sottoposta ad un campo elettrostatico uniforme $\mathbf{E} = E_0 \mathbf{z}$ (figura 7.1).

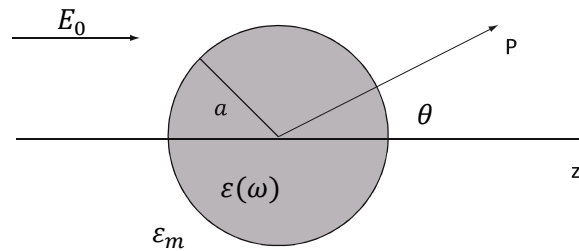


Fig. 6.2: Sfera omogenea immersa in un campo elettrostatico [5].

Il mezzo circostante è isotropo e non assorbente con costante dielettrica ϵ_m e le linee di campo sono parallele all'asse z a distanza sufficiente dalla sfera. La risposta dielettrica della sfera è descritta dalla funzione $\epsilon(\omega)$, che valutiamo come un semplice numero complesso.

Nell'approccio elettrostatico, dobbiamo cercare una soluzione dell'equazione di Laplace per il potenziale, $\nabla^2 \Phi = 0$, da cui saremo in grado di calcolare il campo elettrico $\mathbf{E} = -\nabla \Phi$. Per la simmetria azimutale del problema, la soluzione generale è nella forma

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos\theta) \quad (6.1)$$

dove $P_l(\cos\theta)$ sono i polinomi di Legendre di ordine l , e θ è l'angolo fra il vettore \mathbf{r} nel punto P e nell'asse z (figura 6.2). Siccome i potenziali devono rimanere finiti nell'origine, la soluzione per i potenziali interni Φ_{in} ed esterni Φ_{out} alla sfera possono essere scritti come

$$\Phi_{in}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos\theta) \quad (6.2)$$

$$\Phi_{out}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos\theta) \quad (6.3)$$

I coefficienti A_l , B_l e C_l possono essere determinati dalle condizioni al contorno in $r \rightarrow \infty$ e sulla superficie della sfera dove $r = a$. Abbiamo quindi $\Phi_{out} \rightarrow -E_0 z = -E_0 r \cos\theta$ che nel limite richiede $B_1 = -E_0$ e $B_l = 0$ per $l \neq 1$. I restanti coefficienti A_l e C_l si trovano con la condizione $r = a$. Le componenti tangenziali del campo elettrico si eguagliano

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = -\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} \quad (6.4)$$

e anche quelle normali del campo di spostamento

$$-\varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial r} \Big|_{r=a} = -\varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial r} \Big|_{r=a} \quad (6.5)$$

Applicando queste condizioni si ottiene $A_l = C_l = 0$ per $l \neq 1$. Inserendo questi risultati nelle 6.2 e 6.3 abbiamo

$$\Phi_{in} = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos\theta \quad (6.6)$$

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos\theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos\theta}{r^2} \quad (6.7)$$

La 6.7 è fisicamente molto interessante: Φ_{out} descrive la sovrapposizione del campo applicato e quello di un dipolo che si trova nel centro della particella.

Possiamo riscrivere Φ_{out} introducendo il momento di dipolo \mathbf{p} come

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos\theta + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^3} \quad (6.8)$$

$$\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (6.9)$$

Un campo elettrico applicato sulla particella induce un momento di dipolo all'interno della sfera, che sarà proporzionale a \mathbf{E}_0 . Se introduciamo la *polarizzabilità* α , definita da $\mathbf{p} = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\mathbf{E}_0$ arriviamo a

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (6.10)$$

L'equazione 6.10 è la polarizzabilità di una piccola sfera del diametro di sotto-lunghezza d'onda in approssimazione quasi-statica.

La figura 6.3 mostra il valore assoluto e la fase di α rispetto alla frequenza ω (in unità di energia) per una costante dielettrica variabile $\epsilon(\omega)$, in questo caso fittata con la risposta dielettrica dell'argento.

È evidente che la polarizzabilità ha un picco in condizione di risonanza quando $|\epsilon + 2\epsilon_m|$ è un minimo, che per piccoli o lentamente variabili valori di $Im[\epsilon]$ intorno al picco di risonanza si semplifica in

$$Re[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m \quad (6.11)$$

Questa relazione è chiamata *condizione di Fröhlich* [10] e il suo modo associato (in un campo oscillante) è detto *dipolo plasmonico di superficie* della nanoparticella metallica. Per una sfera costituita da un metallo Drude con una funzione dielettrica posta in aria, la condizione di Fröhlich è soddisfatta dalla frequenza $\omega_0 = \omega_p/\sqrt{3}$ [5].

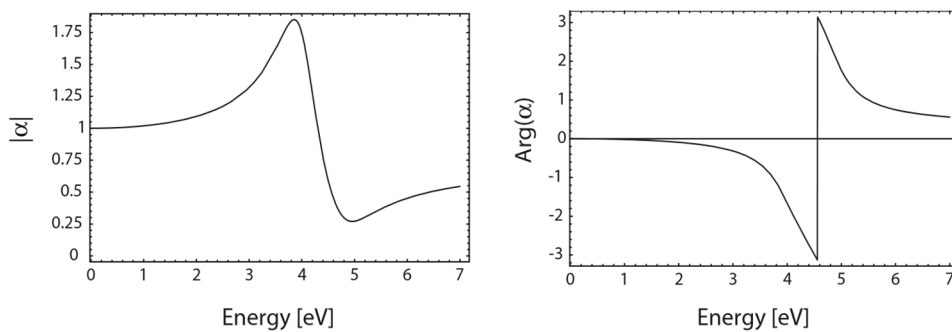


Fig. 6.3: Polarizzabilità α (in valore assoluto) di una particella metallica di sotto-lunghezza d'onda rispetto alla frequenza di campo, espressa in eV. In questo caso prendiamo come $\epsilon(\omega)$ la funzione dielettrica dell'argento [5].

La distribuzione del campo elettrico $\mathbf{E} = -\nabla \Phi$ Può essere valutata dai potenziali 6.6 e 6.7

$$\mathbf{E}_{in} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (6.12)$$

$$\mathbf{E}_{out} = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{1}{r^3} \quad (6.13)$$

Come previsto, la risonanza in α implica anche un miglioramento di risonanza in entrambi i campi interni e dipolari. Questo aumento di campo nella risonanza plasmonica è la proprietà fondamentale per la quale vengono create molte applicazioni come sensori o dispositivi ottici, utilizzando nanoparticelle metalliche.

Rivolgiamo ora la nostra attenzione sui campi elettromagnetici irradiati da una piccola particella eccitata alla sua risonanza plasmonica. Per una piccola sfera con $a \ll \lambda$, la sua rappresentazione come dipolo ideale è valida in regime quasi-statico, cioè consentendo campi variabili nel tempo, ma trascurando gli effetti di ritardo spaziale sul volume delle particelle. Sotto illuminazione di onda piana con $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, i campi inducono un momento di dipolo oscillante $\mathbf{p}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, con α dato dalla 6.10. La radiazione di questo dipolo porta allo scattering dell'onda piana sulla sfera, che possiamo vedere come radiazione da un punto di dipolo.

Vediamo brevemente i principi fondamentali dei campi elettromagnetici associati ad un dipolo elettrico oscillante.

Il campo totale $\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}e^{-i\omega t}$ ed $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}e^{-i\omega t}$ nelle zone vicine, intermedie e di radiazione di un dipolo può essere scritto come

$$\mathbf{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr}\right) \quad (6.14)$$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \left\{ k^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \times \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right\} \quad (6.15)$$

con $k = 2\pi/\lambda$ e \mathbf{n} vettore unitario nella direzione del punto P di interesse.

Nella zona nelle vicinanze del dipolo abbiamo un *campo vicino* (near field) in $kr \ll 1$

$$\mathbf{E} = \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{1}{r^3} \quad (6.16)$$

con un campo magnetico associato

$$\mathbf{H} = \frac{i\omega}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{1}{r^2} \quad (6.17)$$

Possiamo vedere che entro il campo vicino predomina la componente elettrostatica, poiché il campo magnetico dipende dal fattore $\sqrt{\varepsilon_0/\mu_0}(kr)$ che è molto piccolo rispetto alla componente elettrica. Per campi statici ($kr \rightarrow 0$) la componente magnetica si annulla.

Nel limite opposto della zona di radiazione, nella zona di *campo lontano* (far field), cioè in $kr \gg 1$, i campi di dipolo sono in forma di onda sferica

$$\mathbf{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (6.18)$$

$$\mathbf{E} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_m}} \mathbf{H} \times \mathbf{n} \quad (6.19)$$

Un'altra conseguenza della polarizzabilità risonante è l'aumento dell'efficienza con la quale le nanoparticelle metalliche diffondono e assorbono la luce [5].

Sempre in approssimazione quasi-statica, le corrispondenti sezioni trasversali σ sono date dalle espressioni di Rayleigh

$$\sigma_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (6.20)$$

$$\sigma_{abs} = k \operatorname{Im}[\alpha] \quad (6.21)$$

Poiché la polarizzabilità è proporzionale al volume, possiamo vedere che σ è proporzionale al quadrato del volume e questo ci dice che le piccole particelle prevalentemente assorbono la luce, mentre il processo di scattering è dominante nelle particelle più grandi.

Notiamo che nella derivazione delle 6.20 e 6.21 non ci sono costanti dielettriche, quindi sono valide per qualsiasi tipo di scattering su dielettrici. In questo caso, queste ci mostrano un problema cruciale per le misurazioni ottiche di ensemble di nanoparticelle: a causa del rapido aumento della sezione trasversale di scattering, $\sigma_{sca} \propto a^6$, è molto difficile individuare piccoli oggetti da uno sfondo di grandi processi di diffusione [10].

Fin'ora abbiamo lavorato con l'approssimazione di una nanoparticella di forma sferica. Tuttavia, va sottolineato che la fisica di base della plasmonica di superficie localizzata di una particella metallica di sotto-lunghezza d'onda è ben descritta da questo caso speciale. Una geometria leggermente più generale di semplice trattamento è quella di un ellissoide con semiassi $a_1 \leq a_2 \leq a_3$ specificati da $\frac{x^2}{a_1^2} + \frac{y^2}{a_2^2} + \frac{z^2}{a_3^2} = 1$. Se trattiamo il problema con coordinate ellissoidali arriviamo a trovare questa espressione per la polarizzabilità lungo gli assi principali $i = 1,2,3$

$$\alpha_i = 4\pi a_1 a_2 a_3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_i(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)} \quad (6.22)$$

L_i è un fattore geometrico, chiamato *fattore di depolarizzazione* dato da

$$L_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(a_i^2 + q) f(q)} \quad (6.23)$$

con $f(q) = \sqrt{(q + a_1^2)(q + a_2^2)(q + a_3^2)}$. I fattori geometrici soddisfano $\sum L_i = 1$ e, nel caso di una sfera, si ha $L_1 = L_2 = L_3 = \frac{1}{3}$.

Un esame della 6.22 rivela che una nanoparticella metallica sferoidale presenta due risonanze plasmoniche separate, corrispondenti a oscillazioni dei suoi elettroni di conduzione lungo l'asse maggiore o minore rispettivamente. La risonanza, a causa delle oscillazioni lungo l'asse maggiore, può mostrare un significativo red-shift del proprio spettro rispetto al plasmon di risonanza di una sfera dello stesso volume. Così, possono essere abbassate le frequenze delle risonanze plasmoniche nella regione vicina all'infrarosso utilizzando nanoparticelle metalliche con ampio rapporto fra semiassi. Per un trattamento quantitativo, notiamo tuttavia che la 6.22 è valida solo fino a quando l'asse maggiore è significativamente inferiore alla lunghezza d'onda di eccitazione [10].

Considerazioni più specifiche e su altri tipi di volumi geometrici sono trattate, ad esempio, nel lavoro di Bohren and Huffman, del 1983.

6.3. Correzioni per l'approssimazione quasi-statica

Dalle polarizzabilità 6.22 possiamo vedere che la teoria dell'approccio quasi-statico presenta, per gli effetti principali associati alle risonanze, un'influenza per

quanto riguarda i parametri della particella come la forma, la dimensione, il tipo di metallo, l'ambiente dielettrico e le proprietà ottiche.

Tuttavia, confrontando i risultati sperimentali con le predizioni della QSA (quasi-static approximation) restano alcune inconsistenze, principalmente dovute alla larghezza della linea di risonanza e all'influenza della dimensione delle particelle. Introduciamo allora due correzioni fondamentali della QSA, che riguardano lo smorzamento delle particelle di dimensioni più piccole rispetto al libero cammino medio degli elettroni oscillanti di superficie, e gli effetti di ritardo per quanto riguarda le particelle più grandi.

Smorzamento di superficie

Per nanoparticelle metalliche molto piccole, con dimensioni paragonabili al libero cammino medio di elettroni λ_{mfp} , la costante dielettrica è modificata da uno scattering ulteriore degli elettroni sulle superfici delle particelle. Questo *smorzamento di superficie* distrugge le oscillazioni coerenti degli elettroni, con un conseguente ampliamento delle risonanze LSP. Per i metalli comuni λ_{mfp} è di solito dell'ordine di 30-50 nm, quindi la dispersione è dominante per dimensioni inferiori, ≈ 20 nm.

Per tenere conto di questi effetti, si parte dalla costante dielettrica $\varepsilon_{exp}(\omega)$ misurata sperimentalmente. Questa può essere scomposta in contributi da transizioni interbanda, tra gli stati separati da un gap di energia, e da transizioni intrabanda, tra gli stati al livello di Fermi in bande non completamente piene:

$$\varepsilon_{exp}(\omega) = \varepsilon_{inter}(\omega) + \varepsilon_{intra}(\omega) \quad (6.24)$$

A causa della presenza del gap, i contributi interbanda si rilevano ad alte energie, solitamente vicino al range ultravioletto, mentre quelli intrabanda si verificano con fotoni poco energetici e coinvolgono gli elettroni liberi al livello di Fermi. Inoltre per il fattore di intrabanda possiamo utilizzare il modello di Drude:

$$\varepsilon_{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\Gamma_0\omega} \quad (6.25)$$

dove $\Gamma_0 = v_F/\lambda_{mfp}$ è determinata dal libero cammino medio degli elettroni nel metallo e v_F è la velocità di Fermi. Lo smorzamento di superficie può essere modificato a piacimento in laboratorio con un'ulteriore fattore che dipende dalle dimensioni

$$\Gamma_0(a) = \Gamma_0 + \Gamma_{surf}(a) = \frac{v_F}{\lambda_{mfp}} + A \frac{v_F}{a} \quad (6.26)$$

dove $A \approx 1$ è un fattore del tutto empirico che comprende al suo interno alcune proprietà dello scattering. Sostituiamo e otteniamo [4][24]

$$\varepsilon_{intra}(\omega, a) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\Gamma_0(a)\omega} \quad (6.27)$$

Ora sottraiamo alla 6.24 la 6.25 e aggiungiamo il termine correttivo 6.27, abbiamo

$$\varepsilon_m(\omega, a) = \varepsilon_{exp}(\omega) + \varepsilon_{intra}(\omega) + \varepsilon_{intra}(\omega, a) = \varepsilon_{exp}(\omega) + \Delta\varepsilon(\omega, a) \quad (6.28)$$

dove

$$\Delta\varepsilon(\omega, a) = \frac{\omega_p^2}{\omega} \left(\frac{1}{\omega - i\Gamma_0} - \frac{1}{\omega - i\Gamma_0(a)} \right) \quad (6.29)$$

In figura 6.4 vengono confrontate le costanti dielettriche di nanoparticelle d'oro con raggio $a = 5 \text{ nm}$ e 50 nm . Si può notare che riducendone le dimensioni, la parte immaginaria ε_m della particella aumenta alle lunghezze d'onda più grandi, quindi a basse energie, mentre la parte reale aumenta solo leggermente. Inoltre le risonanze, in accordo con la condizione di Fröhlich (6.11), non mostrano cambiamenti significativi e l'effetto principale dello smorzamento di superficie è l'allargamento della linea dei plasmoni, che verifica i risultati sperimentali [24].

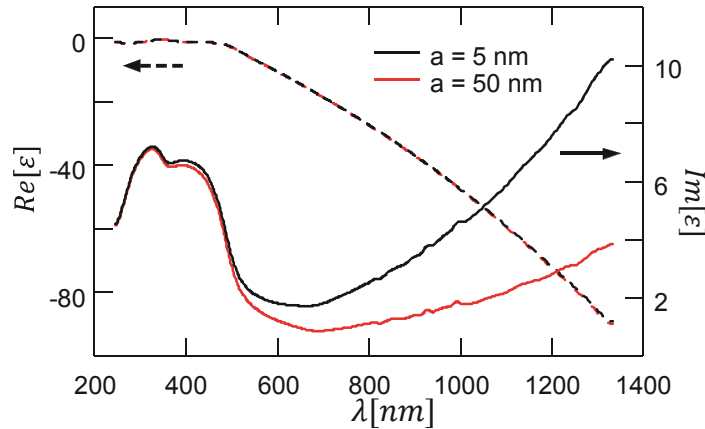


Fig. 6.4: Parte reale e immaginaria della costante dielettrica di sfere d'oro con raggi diversi, plottati applicando la 6.29. Le costanti ottiche sono state ottenute tramite misurazioni su un cristallo di Au(111) [24].

Effetti di ritardo

In precedenza abbiamo visto che in approssimazione quasi-statica la radiazione EM incidente viene trattata come uniforme all'interno del volume delle particelle. Questa trattazione può essere usata per particelle con dimensioni fino a 100 nm e per frequenze nel range del visibile, ma non riesce a predire la dipendenza delle proprietà ottiche sulle nanoparticelle. Inoltre, siccome le variazioni dei campi EM non possono essere più trascurate, anche i modi multipolari risultano essere eccitati.

Tuttavia, se le dimensioni delle nanoparticelle sono inferiori del $\approx 10\%$ della lunghezza d'onda tipica della radiazione incidente ($\approx 40 \text{ nm}$ nel visibile), i contributi multipolari possono ancora essere trascurati e gli effetti di ritardo possono essere calcolati esplicitamente per i modi dipolari; questa approssimazione viene chiamata *approssimazione modificata di lunghezza d'onda lunga* (MLWA – modified long-wavelength approximation) [24].

Consideriamo una particella sferica di raggio a eccitata da un campo EM. In QSA si trova che il dipolo \mathbf{p} indotto è proporzionale al campo elettrico incidente

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha (\mathbf{E} + \mathbf{E}_{rad}) \quad (6.30)$$

dove la correzione di campo radiativo è data da

$$\mathbf{E}_{rad} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \left(\frac{k^2}{a} + i \frac{2}{3} k^3 \right) \mathbf{p} \quad (6.31)$$

Il primo termine nella 6.31 deriva dalla depolarizzazione della radiazione intorno alla superficie delle particelle, a causa del rapporto finito tra dimensione delle particelle e lunghezza d'onda. L'effetto principale di questa *depolarizzazione dinamica* è il red-shift della risonanza plasmonica che avviene quando la dimensione delle particelle è aumentata.

Il secondo termine è la *radiazione di smorzamento* dovuta alle perdite radiative del dipolo indotto; essa cresce rapidamente con la dimensione delle particelle, riducendo l'intensità delle risonanze e rendendo lo spettro più ampio e asimmetrico.

L'effetto netto di tali termini è quello di modificare la polarizzazione indotta totale, in modo tale da riscrivere la polarizzabilità della sfera come

$$\alpha_{sph}^{MLWA} = \frac{\alpha_{sph}}{1 - \frac{\alpha_{sph}}{4\pi} \left(\frac{k^2}{a} + i \frac{2}{3} k^3 \right)} \quad (6.32)$$

dove $\alpha_{sph} \equiv \alpha$ (6.10). La 6.32 è valida anche per particelle ellissoidali, basta sostituire α_{sph} e a con le corrispondenti polarizzabilità e semiassse, rispettivamente [25].

6.4. Influenza di forma, dimensione e ambiente

Abbiamo visto che diversi fattori influenzano i LSP, dalla geometria del sistema all'ambiente dielettrico circostante le particelle. Vediamo ora alcuni aspetti che riguardano ensemble ideali di nanoparticelle metalliche, analizzando il comportamento dei loro LSP per diverse configurazioni.

Consideriamo un ensemble di nanoparticelle *non interagenti* immerse in un ambiente dielettrico omogeneo che ha una costante dielettrica reale ϵ_m , mentre per le particelle usiamo un semplice modello di Drude con correzioni del tipo 6.27, trascurando così i contributi delle transizioni interbanda; le seguenti costanti fisiche sono state fissate per graficare le costanti ottiche dell'argento: $v_F = 1.4 \cdot 10^6$ m/s, $\omega_p = 9$ eV, $\Gamma_0 = 70$ meV. Per questi parametri, presentiamo gli spettri calcolati per l'*efficienza di estinzione* Q_{ext} , definita come la somma delle sezioni di assorbimento e di scattering (6.20 e 6.21) rinormalizzata dalle sezioni πa_i^2 , in funzione della lunghezza d'onda:

$$Q_{ext,i} = (\sigma_{sca,i} + \sigma_{abs,i}) / \pi a_i^2 \quad (6.33)$$

Influenza della forma

Fissiamo la costante dielettrica dell'ambiente ϵ_m e controlliamo gli effetti dei parametri geometrici sull'efficienza di estinzione. Partendo da una sfera, vediamo che la forma delle particelle produce risonanze isotrope, per gli LSP, che sono indipendenti dalla direzione del campo elettrico incidente. Se supponiamo però di deformare la sfera "tirandola" lungo un suo diametro, si ottiene un cosiddetto sferoide allungato, cioè un ellissoide con semiassi $a_x = a_y < a_z$. La risposta dielettrica diventa anisotropa a seconda dell'orientamento del campo rispetto all'asse di simmetria a_z , tale che un modo longitudinale L e un modo trasversale T corrispondano all'eccitazione lungo le direzioni parallela o perpendicolare di a_z . Allungando ulteriormente la particella questi modi shiftano in frequenza, in funzione del rapporto dei semiassi dell'ellissoide, il modo longitudinale con un

red-shift e quello trasversale con un leggero blu-shift. In generale, per altre forme anisotrope, esistono comunque altrettanti modi plasmonici [4].

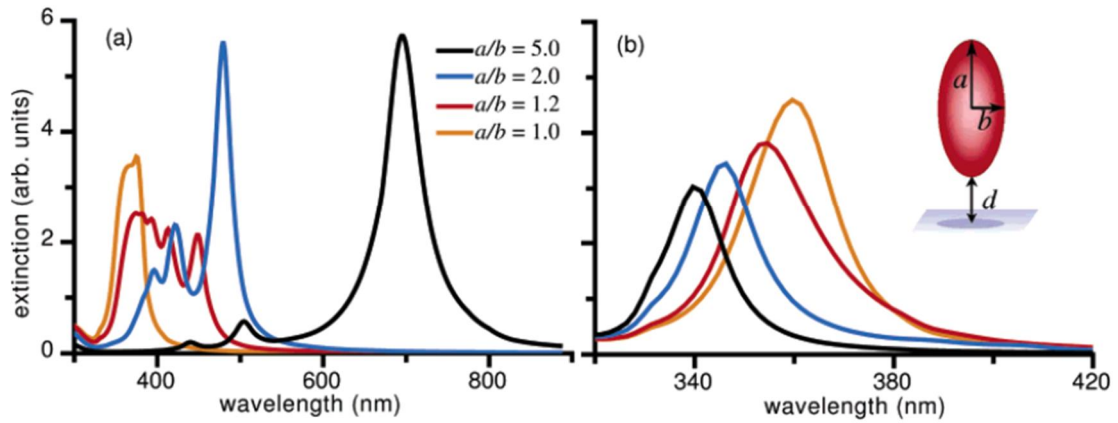


Fig. 6.5: Efficienza di estinzione di nanoparticelle di argento trasversali, non interagenti, collocate ad una distanza $d=0.01$ nm per diversi rapporti di a/b , per un campo esterno normale (a) e parallelo (b) al substrato [4].

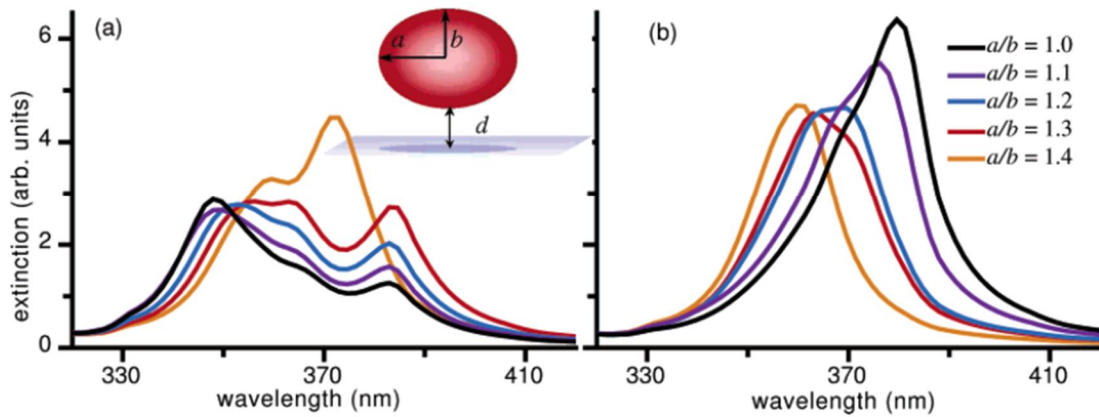


Fig. 6.6: Efficienza di estinzione di nanoparticelle di argento longitudinali, non interagenti, collocate ad una distanza $d=0.1$ nm per diversi rapporti di a/b , per un campo esterno normale (a) e parallelo (b) al substrato [4].

Nelle figure 6.5 e 6.6 vediamo in maniera chiara lo shift dei LSP. La relazione di risonanza va però vista, per questo caso, come

$$Re[\varepsilon_m] \approx -\frac{1 - L_i}{L_i} \varepsilon_m \quad (6.34)$$

Per le geometrie del tipo in figura 6.5, il fattore di depolarizzazione trasversale L_T è maggiore rispetto a quello longitudinale L_L . Pertanto, aumentando l'asimmetria della particella, il rapporto nella 6.34 diventa più piccolo per i modi T e più grande per i modi L. Inoltre in condizioni di risonanza, la polarizzabilità risulta proporzionale a $(1 - 2L_i)/L_i \epsilon_m^2$. Riusciamo così a spiegare lo shift, poiché lo spettro T (L) viene shiftato verso le alte (basse) energie, mentre il loro valore diminuisce (aumenta) [28].

Influenza delle dimensioni

Un altro parametro che influenza le risonanze degli LSP è la dimensione delle particelle. In figura 6.7a gli spettri di estinzione, calcolati utilizzando la MLWA, riguardano particelle sferiche con raggio compreso tra 5 nm e 75 nm. I corrispondenti picchi e le larghezze sono evidenziate in figura 6.7b. Possiamo notare che aumentando il raggio a le risonanze sono spostate verso destra (red-shift), mentre la loro altezza diminuisce fino a raggiungere un minimo di circa 20 nm, per poi aumentare nuovamente.

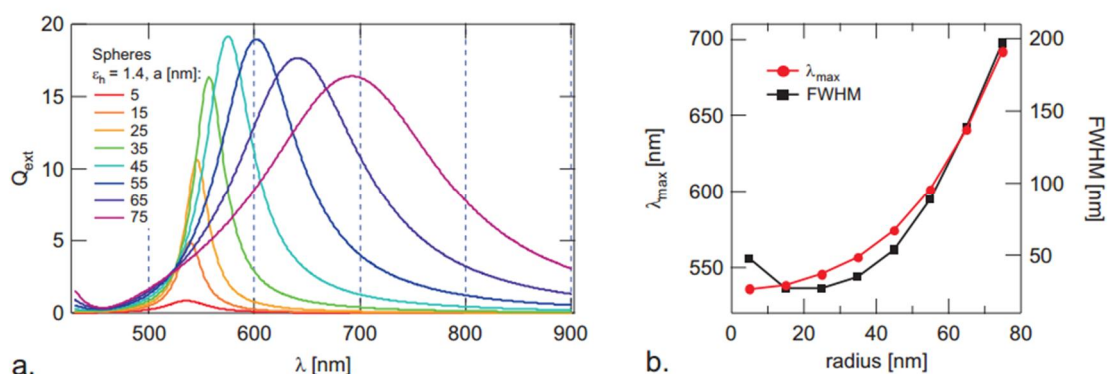


Fig. 6.7: A sinistra: efficienze di estinzione per particelle d'argento, sferiche e non interagenti, con diversi raggi e costante dielettrica fissata. A destra: posizione (linea rossa) e larghezza a metà altezza (FWHM, curva nera) dei picchi LSP del grafico (a) in funzione del raggio della particella [25].

Questo comportamento è dovuto principalmente alla superficie di smorzamento e agli effetti di ritardo. Per piccole particelle, lo smorzamento è dominante, per cui la posizione dei LSP è leggermente influenzata dalle dimensioni, mentre l'altezza della curva ha un contributo dato dalla 6.26. Per dimensioni più grandi invece, la depolarizzazione e lo smorzamento di superficie, proporzionali a a^2 e a^3 rispettivamente, crescono velocemente inducendo così un consistente spostamento verso destra e un ampliamento dei picchi, ma riducendo la loro intensità [24].

Infine vediamo in figura 6.8 i contributi di assorbimento e di scattering per l'efficienza di estinzione totale, i quali sono rappresentati separatamente per due particelle diverse con raggio $a = 5 \text{ nm}$ e 50 nm , rispettivamente. Come già previsto in precedenza, nel primo caso Q_{ext} è interamente determinata mediante assorbimento ($Q_{abs} \propto \alpha$), essendo l'efficienza di dispersione più di tre ordini di grandezza inferiore. Aumentando il volume, Q_{sca} cresce molto più rapidamente di Q_{abs} ($Q_{sca} \propto a^4$), per $a = 50 \text{ nm}$ è paragonabile con Q_{abs} e alla fine diventa dominante a raggi superiori.

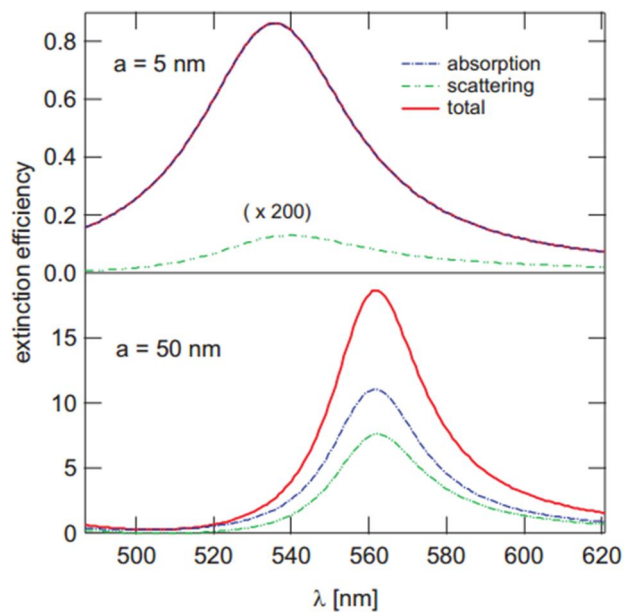


Fig. 6.8: Plot dell'efficienza di estinzione di assorbimento (blu), dispersione (verde) e totale (rosso) per sfere d'oro di raggio $a = 5 \text{ nm}$ (sopra) e $a = 50 \text{ nm}$ (sotto) dispersi in uno sfondo dielettrico ($\epsilon_m = 1.4$) [25].

Influenza dell'ambiente

Prendiamo sempre particelle sferiche, questa volta di raggio $a = 30 \text{ nm}$, e variamo la costante dielettrica ϵ_m dell'ambiente circostante. Poiché le particelle sono immerse in un mezzo denso, il campo elettrico locale differisce dall'eccitazione esterna dovuta alla polarizzazione \mathbf{P}_m del mezzo. Inoltre, le particelle sono sorgenti di campi elettrici, che modificano il \mathbf{P}_m e quindi, ancora una volta, il campo locale.

Nella figura 6.9 si riportano le curve calcolate per Q_{ext} con ϵ_m variabile da 1 (vuoto) a 3, calcolato senza applicare la correzione MLWA. Possiamo vedere che la risonanza si sposta di posizione verso lunghezze d'onda più grandi (energie

inferiori) per ϵ_m elevati e di conseguenza aumenta anch'essa. Utilizzando la condizione Frohlich (6.11) e guardando ϵ_m nel riquadro più piccolo in figura, si può dedurre che il red-shift della risonanza è dovuto alla pendenza negativa della parte reale di ϵ_m . L'aumento delle risonanze è invece legato alla proporzionalità tra il dipolo indotto e ϵ_m (vedi 6.30), che in condizioni di risonanza è circa $p \propto \epsilon_m^2$ [28][4].

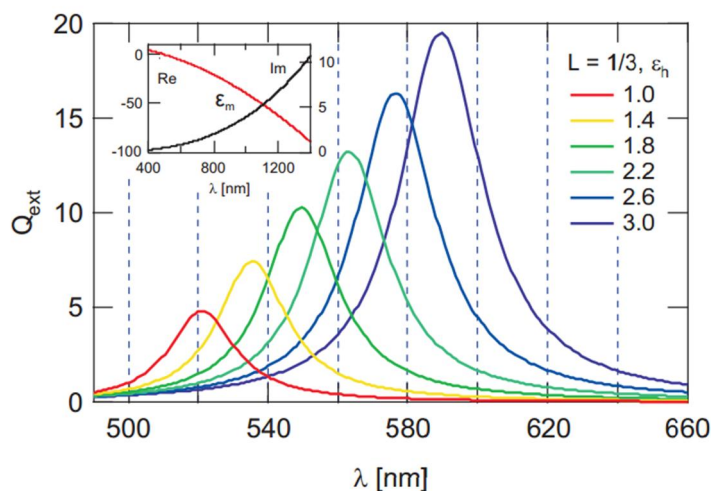


Fig. 6.9: Efficienza di estinzione Q_{ext} di nanoparticelle d'argento non interagenti, di raggio $a=30\text{nm}$, in funzione dell'ambiente dielettrico di costante ϵ_m . Nella figura più piccola abbiamo il plot della costante dielettrica [24].

6.5. Effetto delle interazioni EM fra più particelle

Fino a questo punto abbiamo considerato ensemble di nanoparticelle isolate, dove la distanza tra le particelle era sufficientemente grande in modo tale che le interazioni dirette sono state trascurate. Quando più particelle vengono avvicinate l'una all'altra, sono presenti effetti di accoppiamento elettromagnetico e le risonanze degli LSP sono determinate dal comportamento collettivo dell'intero sistema, in modo che la risposta ottica complessiva possa essere significativamente modificata a piacimento, a differenza del caso isolato.

Generalmente, ci sono due diverse interazioni, che si distinguono a seconda della distanza interparticellare d : per particelle ravvicinate, $d \ll \lambda$, abbiamo le interazioni di campo vicino, proporzionali a d^{-3} , che sono dominanti e le particelle possono essere descritte come un array di punti di dipolo interagenti, ma a causa del rapido diminuire della forza di interazione con la distanza, questo regime è valido per distanze tra particelle inferiori a circa 150 nm.

Per distanze più grandi, il campo vicino può essere trascurato e l'accoppiamento dipolare avviene principalmente attraverso il campo lontano della luce diffusa, proporzionale a d^{-1} . In questa tesi non considereremo quest'ultimo caso, ma ci concentreremo solo sugli effetti di campo vicino. In particolare, al fine di ottenere informazioni qualitative sulle conseguenze delle interazioni, si analizzano due configurazioni differenti: una particella isolata su un substrato dielettrico e una coppia di particelle vicine fra loro.

Interazione con il substrato

Consideriamo una nanoparticella metallica sferica nelle immediate vicinanze di un substrato piano. Quando la particella viene polarizzata da un'onda EM incidente, il campo irradiato induce una distribuzione di cariche nel substrato, che a sua volta modifica il campo locale che agisce sulla particella. In generale, questo campo indotto non è omogeneo nello spazio, così i modi multipolari di ordine più alto possono essere eccitati in aggiunta al modo dipolare (figura 6.10a). Tuttavia, se la particella non è a diretto contatto con il substrato, ma ad almeno alcuni nanometri di distanza (figura 6.10b), le variazioni spaziali del campo locale sono meno evidenti e la QSA è ancora valida per descrivere le proprietà ottiche della particella [4].

Con la QSA, possiamo pensare la distribuzione di carica indotta come la carica dovuta all'immagine specchiata della particella, utilizzando il *metodo della carica immagine* che spesso viene usato in elettrostatica. Quindi possiamo trattare la polarizzazione del substrato come un punto di dipolo \mathbf{p}_i speculare alla particella rispetto alla superficie. Secondo le leggi dell'elettrostatica, \mathbf{p}_i è data da

$$\mathbf{p}_i = \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + \epsilon_m} (-p_x, -p_y, p_z) \quad (6.35)$$

dove ϵ_s e ϵ_m sono le costanti dielettriche del substrato e del mezzo, rispettivamente.

Per la presenza del substrato, non c'è più simmetria nel sistema e diversi modi plasmonici sono paralleli o normali all'interfaccia. Supponiamo di avere un campo elettrico esterno \mathbf{E}_{ext} perpendicolare al piano del substrato (figura 6.10c), sia la particella che la carica immagine vengono polarizzate nella sua stessa direzione. Avremo poi il campo elettrico indotto \mathbf{E}_{ind} , generato da \mathbf{p}_i , nella stessa direzione di \mathbf{E}_{ext} , che si oppone alle forze di ripristino di \mathbf{p} della particella.

C'è una riduzione della frequenza di risonanza dovuta all'opposizione tra forze di ripristino e campo indotto, quindi abbiamo un red-shift del LSP. Lo stesso effetto

si verifica quando \vec{E}_{ext} è orientato nel piano (figura 6.10d). In questo caso \vec{p} e \vec{p}_i , sono nella stessa direzione del campo ma sono antiparalleli tra loro, in modo che \vec{E}_{ind} viene nuovamente diretto come \vec{E}_{ext} [28].

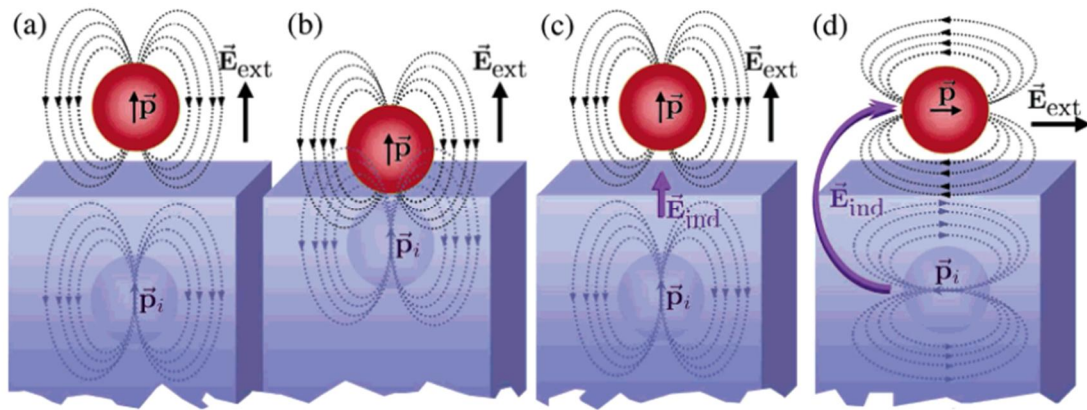


Fig. 6.10: Sfera metallica in prossimità di un substrato, con una diversa costante dielettrica, e con un campo elettrico esterno applicato. Quando la particella è distante dal substrato (a) la carica indotta sarà più omogenea di quanto non lo sia quando si trova in prossimità dell'interfaccia (b). Nei casi (c) e (d) si può vedere come il campo elettrico indotto sia sempre nella stessa direzione di quello esterno [4].

Interazione con altre particelle

Ora discutiamo gli effetti sui LSP indotti dall'accoppiamento del campo vicino quando ci troviamo in un sistema con particelle adiacenti. Solitamente gli ensemble di nanoparticelle sono costituiti da catene lineari e array bidimensionali, ma per una conoscenza di base su gli effetti delle interazioni, consideriamo il caso più semplice di due sole particelle accoppiate. Come detto nel paragrafo precedente, se le particelle non sono troppo vicine fra loro, possiamo utilizzare la QSA trattandole come due punti di dipolo interagenti. La simmetria viene rotta ed a seconda della polarizzazione rispetto all'asse di accoppiamento possiamo distinguere una polarizzazione longitudinale L e trasversale T, rispettivamente parallela e perpendicolare all'asse di accoppiamento [7].

Quando il campo elettrico esterno è orientato lungo l'asse accoppiamento, il campo vicino \vec{E}_p generato da ogni particella è parallelo alla polarizzazione e agisce contro le forze di ripristino (figura 6.11a), questo comporta uno shift del LSP longitudinale a basse frequenze. Al contrario, se il campo elettrico esterno è perpendicolare all'asse, \vec{E}_p è nella direzione opposta della polarizzazione, favorendo le forze di ripristino (figura 6.11b). In questo caso la frequenza di risonanza aumenta, e i modi LSP avranno un blu-shift, con l'aumentare delle

frequenze. Inoltre, a causa degli effetti di ritardo delle interazioni, la radiazione di smorzamento delle particelle accoppiate è maggiore di quelle isolate, così i modi LSP diventano più ampi.

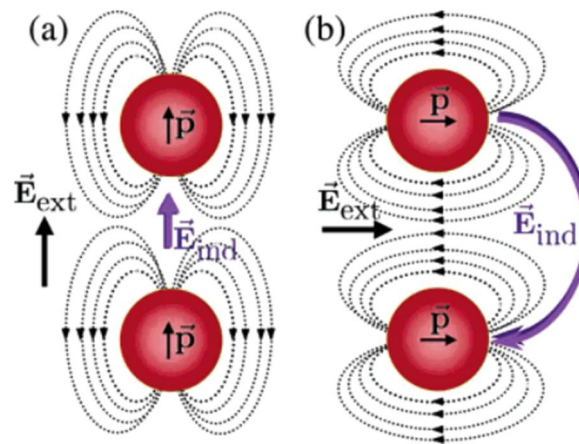


Fig. 6.11: Modello di campo locale indotto, fra due particelle, applicato nel caso parallelo (a) e ortogonale (b).

Passando al caso di più particelle, la scissione e l'allargamento delle risonanze di singola particella sono determinate dalla forza delle interazioni tra particelle adiacenti, e possono essere regolate variando la separazione (figura 6.12a) o il numero (fig. 6.12b) delle particelle che formano una catena [7].

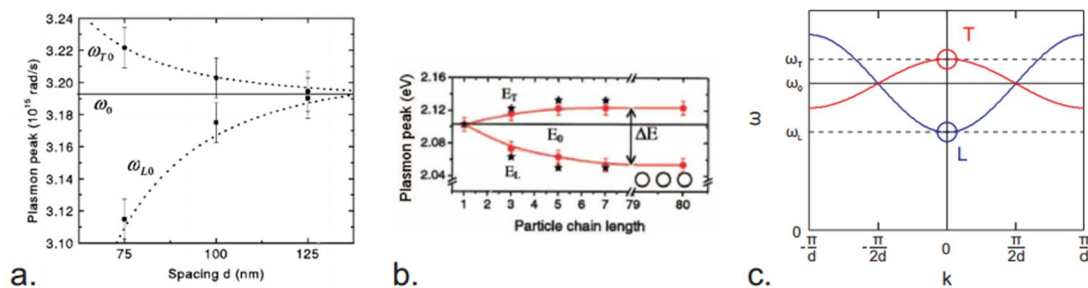


Fig. 6.12: (a) dipendenza dei picchi di posizione rispetto alla distanza fra le particelle per eccitazioni longitudinali L e trasversali T, per eccitazioni collettive di array di nanoparticelle d'oro. (b) energie di risonanze collettive per eccitazioni L e T per catene di nanoparticelle d'oro a differenti lunghezze. (c) relazione di dispersione per modi LSP T e L per una catena infinita di nanoparticelle [8].

In particolare, la scissione dei modi LSP di singola particella hanno un ruolo fondamentale per il trasporto coerente di energia elettromagnetica. Sfruttando la capacità delle nanostrutture metalliche per localizzare e accrescere la radiazione elettromagnetica, catene di nanoparticelle possono essere impiegate come guide d'onda, consentendo la propagazione di segnali elettromagnetici con confinamento

laterale oltre il limite di diffrazione [1]. Tutte le principali caratteristiche della guida d'onda (velocità di gruppo, banda, attenuazione delle onde di propagazione) dipendono dalla separazione di energia tra i modi LSP trasversali e longitudinali, eccitati da campi elettrici lungo la guida d'onda.

Per esempio, in figura 6.12c riportiamo la relazione di dispersione $\omega(k)$ per i modi longitudinali L (linea blu) e i modi trasversali T (linea rossa), calcolata per una catena infinita di nanoparticelle sferiche; la velocità di gruppo v_g per il trasporto di energia corrisponde alla pendenza delle curve. Sia per L che per T, v_g è nulla e la frequenza di splitting $\Delta\omega$ è massima per eccitazioni uniformi, cioè con $k = 0$ lungo la catena. Aumentando il numero d'onda k del campo eccitante, aumenta v_g mentre $\Delta\omega$ diminuisce. Per $k = \pi/d$ lo splitting di L e T crolla a zero e la loro energia si riduce a quella del LSP di singola particella, corrispondentemente la velocità di gruppo raggiunge i valori massimi e $v_g^L = 2v_g^T$, a causa dell'accoppiamento EM forte per onde L e T. I valori massimi di v_g arrivano fino a $0.1c$ e la trasmissione ha un rendimento fino al 64% [8].

Parte 2. APPLICAZIONI

1. Guide d'onda

Parliamo ora di come la propagazione dei plasmoni di superficie possa essere controllata in riferimento alle guide d'onda. In questo contesto occorre fare una scelta geometrica appropriata, considerando il confinamento e l'attenuazione dei plasmoni, tenendo conto delle lunghezze oltre le quali l'energia deve essere trasferita. Ad esempio, delle sottili lastre metalliche inserite in un mezzo dielettrico omogeneo possono guidare i SPP su distanze di molti centimetri con frequenze vicine all'infrarosso, ma i campi associati risultano deboli e confinati solo nella direzione di propagazione perpendicolare. Nel caso opposto troviamo nanofili metallici o guide d'onda di nanoparticelle con modi di confinamento trasversali, inferiori al limite di diffrazione del mezzo circostante, ma con grandi perdite di attenuazione, ottenendo lunghezze di propagazione dell'ordine di alcuni micrometri.

Su superfici planari è invece possibile indirizzare i SPP modificando localmente la loro relazione di dispersione attraverso modulazioni della superficie, come vedremo di seguito.

1.1. Propagazione di SPP su superfici planari

La direzione di propagazione di SPP sull'interfaccia tra un sottile layer metallico e uno strato dielettrico (che può essere anche aria) può essere controllata tramite lo scattering di onde bidimensionali, creando dei "difetti" nel layer metallico che altrimenti risulterebbe planare. Queste imperfezioni possono essere introdotte formando delle ondulazioni superficiali utilizzando strutture di nanoparticelle, o creando dei piccoli fori nello strato. Il loro posizionamento forma degli elementi funzionali molto simili agli specchi di Bragg per la riflessione dei SPP. In questo modo si crea un'infrastruttura bidimensionale per la guida dei plasmoni superficiali.

Un esempio di controllo sulla propagazione di SPP, tramite scattering da modulazioni in altezza della superficie, è stata dimostrata da Ditlbacher e collaboratori [15]. Utilizzando la litografia a fascio elettronico e la deposizione

chimica da fase vapore (*chemical vapor deposition, CVD*), alcune nanostrutture di silice (SiO_2) costituite da particelle e fili di altezza 70 nm sono state depositate su un substrato di silice, dove il layer, così modulato, è successivamente rivestito con un sottile strato di 70 nm di argento (figura 1.1). Per eccitare gli SPP, viene usata una variante del metodo di accoppiamento con prisma: l'accoppiamento di fase tramite *dispersione del fascio di eccitazione* (ad esempio un fascio laser allo zaffiro Ti con $\lambda_0 = 750 \text{ nm}$) che, in questo caso, sfrutta i difetti di forma creati dai nanofili (o dalle nanoparticelle). Questo metodo si basa sui concetti del prisma tradizionale, ma risulta essere conveniente per l'eccitazione di più SPP, anche a diverse frequenze, e per la determinazione delle loro lunghezze di propagazione [5].

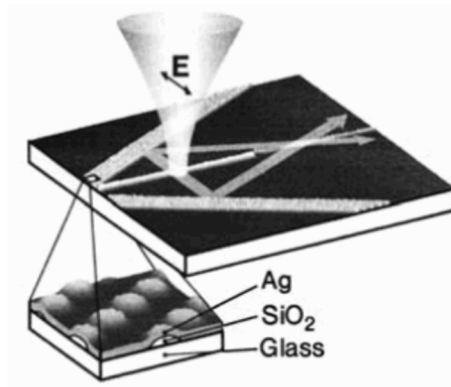


Fig. 1.1: Indirizzamento di SPP su una pellicola d'argento planare con modulazioni di superficie. Un fascio laser focalizzato su un difetto di nanofilo o di nanoparticelle per fasi corrispondenti agisce come una fonte locale per gli SPP. La doppia freccia indica la direzione di polarizzazione della luce incidente [15].

Il percorso di propagazione dei SPP viene monitorato sovrapponendo al substrato un rivestimento composto da un polimero contenente coloranti fluorescenti. Ciò consente inoltre di fare una stima della distanza di propagazione dei SPP sul substrato argento/polimero, nel nostro caso dell'ordine di $10 \mu\text{m}$.

In figura 1.2 vediamo un *riflettore di Bragg* basato su questo principio, costituito da linee parallele di particelle con diametro di 140 nm. Una spaziatura interlinea di 350 nm (figura 1.2a) soddisfa la condizione di Bragg per i SPP che incidono con un angolo di 60° sulla matrice e quindi abbiamo una riflessione speculare del SPP (figura 1.2b). In questo caso, il coefficiente di riflessione di uno specchio di Bragg composto da 5 linee è stato stimato essere del 90%, con il restante 10% sparso fuori dal piano di radiazione [15].

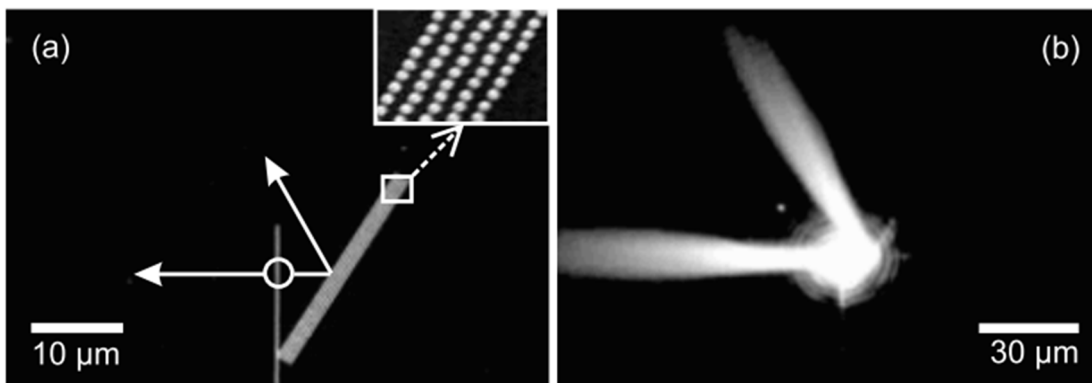


Fig. 1.2: (a) un'immagine di un riflettore di Bragg rappresentato da matrici di particelle ordinate su un substrato metallico. Il cerchio indica la posizione del laser, mentre le frecce indicano la direzione di propagazione dei SPP. (b) propagazione di SPP ripresa con un monitoraggio dell'emissione di un substrato fluorescente [15].

Un altro approccio per controllare la propagazione di SPP in una singola interfaccia metallica è la modificazione spaziale della loro dispersione, quindi della velocità di fase, tramite nanostrutture dielettriche depositate sulla parte superiore del substrato [17], in analogia all'indirizzamento convenzionale di raggi liberi con il procedimento appena descritto.

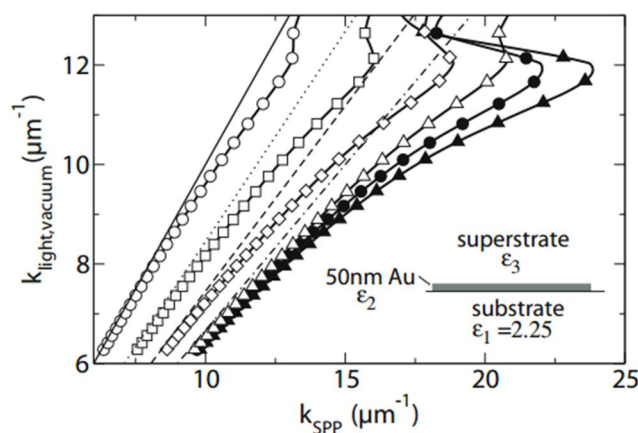


Fig. 1.3: Relazioni di dispersione di SPP per un sistema multistrato vetro/oro/substrato per modi S (simboli vuoti) e per modi A (simboli pieni). Aumentando la costante dielettrica del substrato da $\epsilon_3 = 1$ (cerchi) a $\epsilon_3 = 2,25$ (triangoli) abbiamo un aumento della costante di propagazione e quindi una diminuzione della velocità di fase dei SPP. Per $\epsilon_1 = \epsilon_3$, questi due modi diventano modi simmetrici S o modi asimmetrici A [17].

La figura 1.3 mostra le relazioni di dispersione dei SPP calcolate in un sistema multistrato vetro/oro/substrato sia per modi S (campi magnetici sulle due interfacce metalliche in fase) che per modi A (campi magnetici a due interfacce metalliche fuori fase) per variare le costanti dielettriche ϵ_3 del substrato. È evidente che un aumento di ϵ_3 porta ad un aumento del vettore d'onda del SPP, come già

discusso nel capitolo 4. Questo implica che la velocità di fase delle onde di propagazione può essere ridotta localmente introducendo strutture dielettriche nella parte superiore del film metallico. Regolando la forma geometrica di queste strutture è quindi possibile fabbricare componenti ottiche come lenti o guide d'onda per la propagazione di SPP, anche se con una maggiore attenuazione dovuta al confinamento ravvicinato dei modi sullo strato metallico.

La figura 1.4 dimostra che attraverso questo concetto, la messa a fuoco (parte in alto) e la rifrazione/riflessione (parte in basso) dell'SPP possono essere raggiunte utilizzando particelle di forma cilindrica o triangolare, in analogia con gli elementi ottici tridimensionali convenzionali dell'ottica.

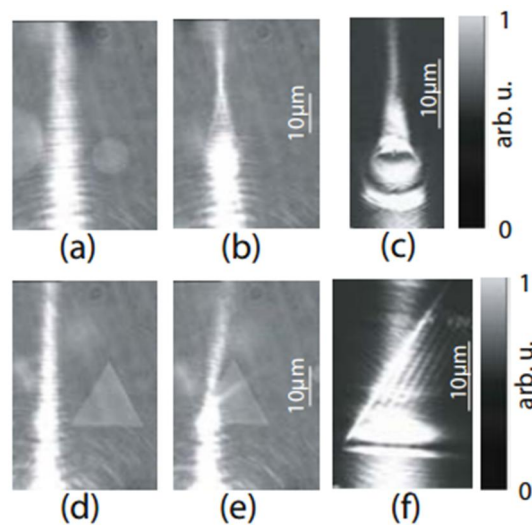


Fig. 1.4: Messa a fuoco (in alto) o riflessione e rifrazione (in basso) di SPP attraverso una struttura dielettrica di forma cilindrica o triangolare di spessore 40 nm depositata sulla cima di una pellicola d'oro. Le immagini della radiazione di dispersione (a, b, d, e) e del campo vicino ottico (e, f) mostrano chiaramente la modifica della propagazione dei SPP che influiscono sulle strutture dielettriche (b, c, e, f) [17].

Nel loro studio, Hohenau e collaboratori [17] hanno eccitato i SPP con obiettivi a immersione in olio e hanno osservato la loro propagazione attraverso il monitoraggio delle radiazioni di perdita (figura 1.4 a,b,d,e) e della microscopia ottica in campo vicino (figura 1.4 c,f).

1.2. SPP con gap energetici

Riflettere un SPP su un sottile strato metallico tramite riflettori di Bragg, creati utilizzando nanoparticelle metalliche disposte periodicamente, discussi in precedenza, può essere esteso alla creazione di *gap energetici* di propagazione di SPP utilizzando reticoli di nanoparticelle regolari disposte su un layer metallico. Bozhevolnyi e collaboratori hanno dimostrato che un reticolo triangolare di punti d'oro su una pellicola d'oro sottile genera un gap per la propagazione di SPP [18]. Un esempio di tale struttura è mostrata in figura 1.5 per un reticolo di scattering triangolare d'oro fabbricato su un sottile strato di 40 nm. In questo caso, il polimero reticolare è stato scelto di 900 nm e i singoli scattering sono di 378 nm di larghezza e 100 nm di altezza, con conseguente formazione di un gap energetico nel range di telecomunicazione (lunghezze d'onda intorno a $\lambda = 1.5 \mu\text{m}$) [19].

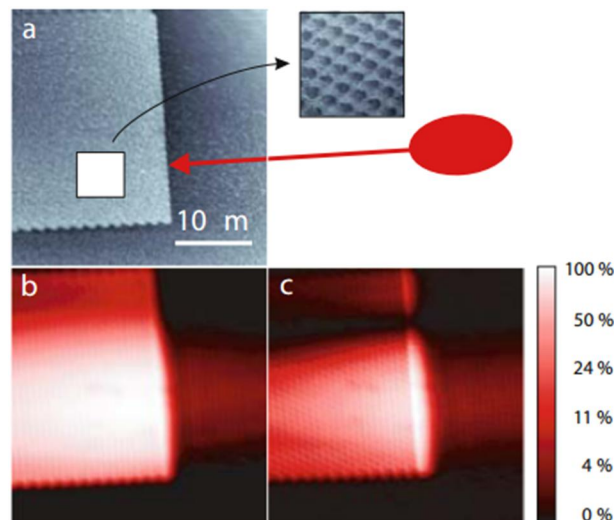


Fig. 1.5: Topografia (a) e immagini ottiche di campo vicino (b, c) di una struttura di $35 \times 35 \mu\text{m}^2$ di gap SPP costituita da 900 nm di reticolo triangolare con punti d'oro di 378 nm di larghezza e 100 nm di altezza, su una pellicola d'oro di spessore 40 nm. I SPP sono eccitati tramite accoppiamento con prisma con radiazione di lunghezza d'onda di 1550 nm (b) e 1600 nm (c), i SPP si diffondono da destra nella struttura reticolare e sono fortemente attenuati se la loro frequenza è all'interno del gap (c) [19].

La penetrazione dei SPP (eccitati tramite accoppiamento con prisma sulle parti piane del layer) incidenti su questa struttura possono essere monitorati tramite microscopia ottica in campo vicino, ed esempi di immagini di campo vicino ottenute a due lunghezze d'onda diverse sono mostrati nelle figure 1.5 (b) e (c). In questo modo, il gap di banda per la propagazione di SPP può essere individuato

per una data direzione dei SPP incidenti, determinando la distanza di penetrazione delle onde superficiali nella struttura reticolare.

Un'applicazione di questo concetto per le guide d'onda è evidente: creando dei difetti di linea, di alcuni micron di grandezza, in cui il reticolo triangolare viene rimosso localmente, i SPP possono essere confinati lateralmente in canali di guide d'onda. La figura 1.6 mostra un'immagine ottica di campo vicino di SPP eccitati a $\lambda_0 = 1550$ nm tramite accoppiamento con prisma, guidati all'interno di un canale di difetto in un reticolo triangolare di punti d'oro, separato da un periodo di 950 nm.

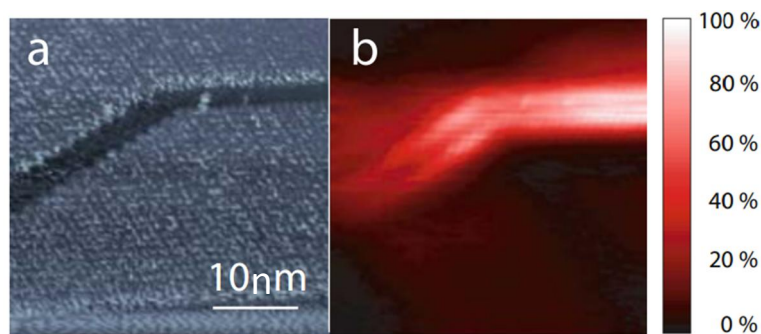


Fig. 1.6: Immagine topografica (a) e di campo vicino ottico (b) di un canale di difetto di SPP in un reticolo triangolare di periodo 950 nm comprensivi di 438 nm di larghezza e 80 nm di altezza su una pellicola d'oro. Un SPP eccitato, con $\lambda_0 = 1515$ nm, incidente da destra si propaga attraverso il canale.

Si noti che in questo caso parti di SPP, guidati all'interno del canale di perdita all'interno del reticolo e intorno al canale, curvano, perché i gap energetici per diverse direzioni nella zona di Brillouin non si sovrappongono. Poiché in guide d'onda basate su questo principio il confinamento laterale in larghezza del canale è dell'ordine della lunghezza d'onda del vuoto, la lunghezza di decadimento delle onde SPP guidate è paragonabile a quella non modulata del rispettivo metallo/sistema dielettrico.

1.3. Guide d'onda di nanoparticelle metalliche

E' possibile guidare onde elettromagnetiche con un confinamento trasversale inferiore al limite di diffrazione, ad esempio, con l'accoppiamento di campo vicino tra nanoparticelle metalliche ravvicinate. Come visto alla fine del paragrafo 6.5,

una catena di particelle unidimensionali mostra modi di accoppiamento, a causa delle interazioni del campo vicino, tra nanoparticelle adiacenti. Per una spaziatura (fra i centri di due particelle adiacenti) $d \ll \lambda$, dove λ è la lunghezza d'onda del fascio immerso nel dielettrico circostante, le particelle confinate si accoppiano tramite interazioni dipolari, con un termine di scala d^{-3} .

Grazie all'accoppiamento, la catena di nanoparticelle supporta due modi di propagazione trasversali e uno longitudinale delle onde di polarizzazione. Il trasporto di energia lungo tale catena può essere analizzato con una serie di approssimazioni, partendo dallo studio iniziale di Quinten e collaboratori sulla base della teoria dello scattering di Mie [20]. Mentre questo studio accenna alla possibilità di trasferimento di energia, arrivando a stimare lunghezze di propagazione dell'ordine dei micron, studi successivi si sono invece concentrati sulle proprietà di dispersione. Una rappresentazione delle particelle come dipoli puntiformi consente il calcolo della relazione di dispersione quasi-statica, come si vede in figura 1.7, sia per la polarizzazione longitudinale che per quella trasversale. Possiamo notare come la velocità di gruppo per il trasporto di energia, data dalla pendenza delle curve di dispersione, sia più elevata per l'eccitazione della singola particella plasmonica al centro della prima zona di Brillouin [8].

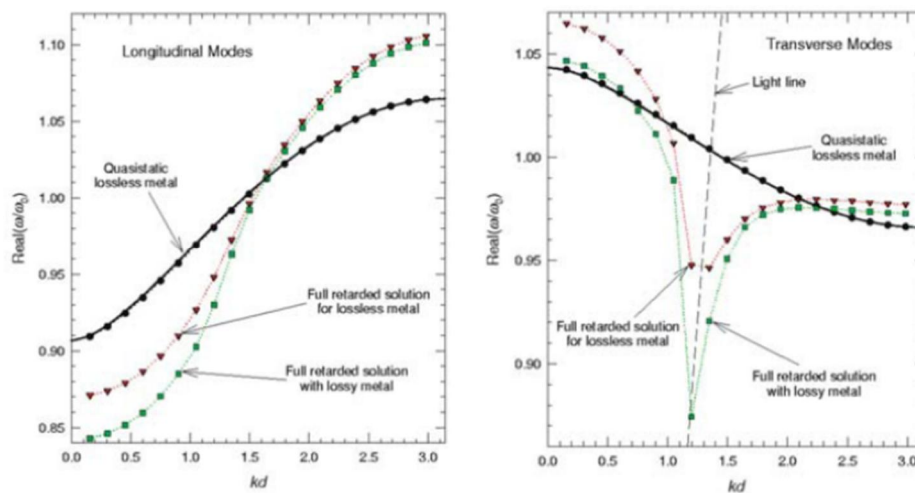


Fig. 1.7: Dispersione di modi longitudinali (a sinistra) e trasversali (a destra) su una catena infinita di particelle sferiche in approssimazione quasi-statica (linee continue); e per una catena finita di 20 sfere in approssimazione quasi-statica (cerchi pieni), per un metallo in soluzione ritardante (quadrati) e per un metallo senza perdita (triangoli). Le differenze tra i modelli sono pronunciate per la polarizzazione trasversale [21].

Se vogliamo superare l'approssimazione quasi-statica, per avere il massimo della precisione, è necessario cercare le soluzioni per le relazioni di dispersione partendo dalle equazioni di Maxwell. Notiamo così un cambiamento significativo nella relazione di dispersione per il modo trasversale vicino alla linea di luce (figura

1.7), dovuto alla corrispondenza di fase tra il modo dipolare trasversale e i fotoni che si propagano lungo la guida d'onda alla stessa frequenza [21]. Per i modi longitudinali, questo accoppiamento non avviene e le curve ottenute sono simili al risultato quasi-statico.

L'eccitazione di onde che viaggiano nel punto di massima velocità di gruppo richiede uno schema di eccitazione locale, siccome l'eccitazione di campo lontano funziona solo per modi intorno al punto $k=0$ nel diagramma di dispersione [22]. Analizzando lo shift della risonanza plasmonica comparato con quello di una singola particella (o un array di particelle sufficientemente separate), dovuto all'accoppiamento interparticellare delle eccitazioni in fase (come visto nel capitolo 6), la forza dell'accoppiamento può essere modificata.

La figura 1.8 mostra come esempio una guida d'onda costituita da sbarrette d'argento di formato $90 \times 30 \times 30 \text{ nm}^3$ separate da uno spazio di 50 nm, e uno spettro di estinzione di campo lontano della catena di particelle ben separate. Un significativo spostamento verso il blu dovuto all'accoppiamento delle particelle è evidente per questa catena.

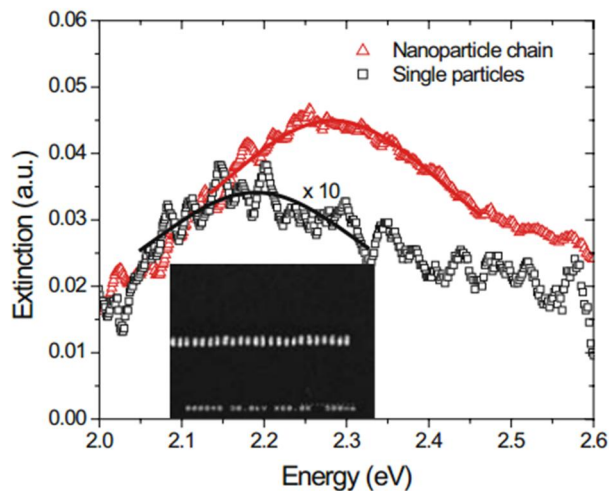


Fig. 1.8: Risonanza plasmonica superficiale di barre d'argento singole e una catena di barre ravvicinate sotto illuminazione trasversale (lungo l'asse delle barre). Il blue-shift tra i due spettri è dovuto alle interazioni di campo vicino tra le particelle della catena [22].

Per eccitare localmente un'onda che viaggia su questa struttura, la punta di un microscopio ottico in campo vicino viene usata come fonte di illuminazione locale e il trasporto di energia lungo l'array di particelle è rilevato tramite delle perline polimeriche fluorescenti (figura 1.9a). In questo studio, la punta di un microscopio in campo vicino viene scansionata su un ensemble di guide d'onda (figura 1.9b) e

le macchie fluorescenti registrate sono confrontate tra le perline situate ad una certa distanza dalle guide d'onda (figura 1.9c) e quelle depositate su di esse (figura 1.9d). Quest'ultima mostra un allungamento delle macchie lungo la direzione della guida causato dall'eccitazione a distanza tramite la guida d'onda della particella: l'energia viene trasferita dalla punta alla guida per poi essere convogliata verso la particella fluorescente (figura 1.9a).

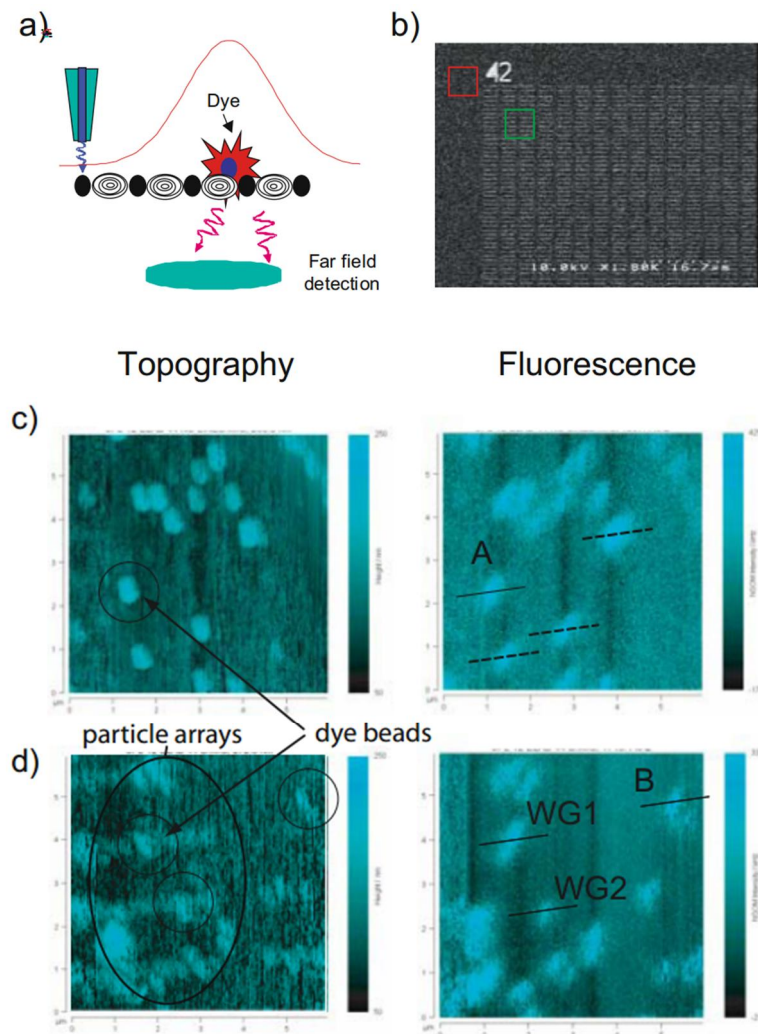


Fig. 1.9: Eccitazione locale e individuazione del trasporto di energia in guide d'onda plasmoniche composte da nanoparticelle metalliche. Schema dell'esperimento (a), le immagini delle guide d'onda (b) e della fluorescenza (c, d). Le immagini presentate in (c) mostrano sfere fluorescenti depositate in una regione senza guide d'onda, mentre (d) mostra sfere depositate sopra le estremità di quattro catene di nanoparticelle. I cerchi e le linee segnano le macchie fluorescenti analizzate in figura 1.10 [22].

Alcuni tagli trasversali rappresentativi attraverso le macchie fluorescenti sono mostrati in figura 1.10, suggerendo un trasporto di energia lungo la catena di

particelle per una distanza di 500 nm. L'analisi numerica ha confermato gli aspetti principali di questo schema di accoppiamento [23].

A causa dell'eccitazione risonante alla frequenza di risonanza plasmonica, i campi sono fortemente confinati sulla struttura di guida d'onda. Ciò comporta grosse perdite, con lunghezze di propagazione dell'ordine di $1 \mu\text{m}$ o minori, a seconda della lunghezza d'onda di funzionamento e della costante dielettrica del materiale circostante.

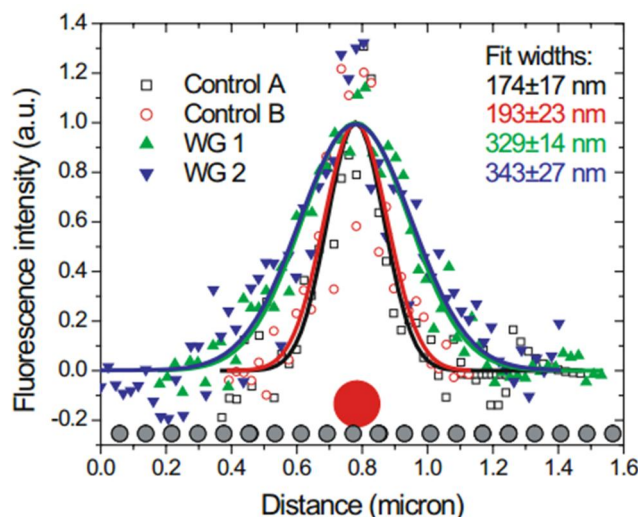


Fig. 1.10: Intensità del segnale di fluorescenza lungo i tagli trasversali indicati in fig. 1.9c,d per le sfere di controllo fluorescenti collocate al di fuori dalle guide d'onda (quadrati) e per le sfere situate in cima alle guide d'onda di particelle (triangoli). L'aumento della larghezza dei picchi di fluorescenza per quest'ultimo caso è indicativo per l'eccitazione ad una distanza tramite le guide d'onda di particelle (vedi schema in 1.9a) [22].

Lunghezze di propagazione più lunghe possono essere ottenute utilizzando eccitazioni di particelle non risonanti a basse frequenze. Tuttavia, mentre le perdite di assorbimento sono più basse, le perdite radiative cominciano a sopraffare l'instradamento ed è quindi necessario un approccio diverso rispetto alle catene unidimensionali per riuscire a mantenere l'energia confinata nella guida d'onda. Una soluzione soddisfacente per raggiungere questo obiettivo è quella di considerare una guida d'onda di nanoparticelle che sia nel range delle telecomunicazioni, a $\lambda_0 = 1,5 \mu\text{m}$ [1]. La guida d'onda è formata da un reticolo bidimensionale di nanoparticelle metalliche su una sottile membrana di silicio (figura 1.11d). Il confinamento verticale viene ottenuto da una modo membrana-guida/plasmone ibrido, mentre il confinamento trasversale può essere ottenuto utilizzando un bordo laterale di dimensioni delle nanoparticelle, quindi in un certo senso stiamo creando un indice di rifrazione molto alto nel centro della guida d'onda. Così il modo

rimane confinato in una regione di indice di rifrazione alto, ottenendo il confinamento trasversale nell'ordine della lunghezza d'onda e quello verticale nell'ordine della sotto-lunghezza d'onda (figura 1.11b,c).

A causa della periodicità nella direzione di propagazione, il modo plasmonico in questione è ripiegato nella prima zona di Brillouin (figura 1.11a). Questo suggerisce un altro sistema per l'eccitazione utilizzando fibre ottiche poste sulla sommità della guida d'onda (vedi figura 5.4)[1].

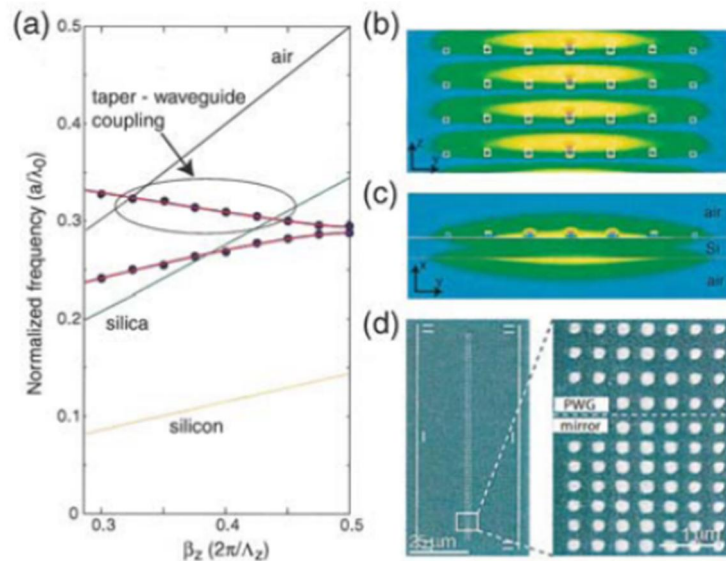


Fig. 1.11: Relazione di dispersione (a) e profili dei modi in alto (b), di lato (c) e vista di una guida d'onda plasmonica di nanoparticelle di metallo su una sottile membrana di Si che lavora nell'infrarosso. (d) immagine di un dispositivo fabbricato[1].

L'utilizzo della fibra ottica (introdotto nel paragrafo 5.3) è utile per studiare le proprietà spaziali e dispersive delle guide d'onda di nanoparticelle. Per una mappatura spaziale dei modi guidati, basta muovere la fibra sulla guida d'onda nella direzione trasversale, così la potenza trasferita oltre la regione di accoppiamento può essere monitorata. Come esempio, la figura 1.12a mostra la potenza trasmessa oltre la regione di accoppiamento plottata con la lunghezza d'onda e con la posizione trasversale della fibra sulla guida d'onda. Sia il primo modo di ordine alto che quello fondamentale della guida si manifestano con picchi di potenza a 1590 nm e 1570 nm (figura 1.12b,c), a seconda che la fibra si trovi sopra il centro o ai bordi della guida. La risoluzione spaziale è ovviamente limitata dal diametro della fibra, che in questo caso è di circa 1,5 μm .

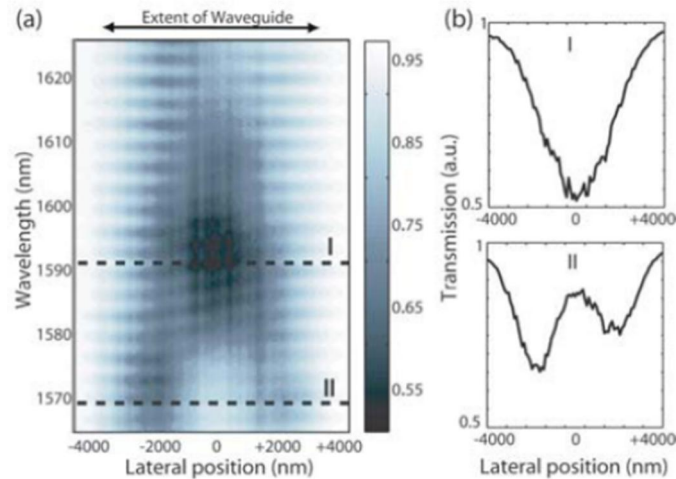


Fig. 1.12: (a) potenza trasferita oltre la regione di accoppiamento plottata con la lunghezza d'onda e con la posizione trasversale della fibra. Sia l'ordine fondamentale che il modo di primo ordine sono mostrati dai relativi picchi (b) [1].

La traslazione della fibra in direzione della guida d'onda sposta il punto di accoppiamento di fase tramite una modifica del diametro della fibra. Questo può essere usato per mappare la relazione di dispersione e confermare la natura contro-direzionale dell'accoppiamento (figura 1.13a).

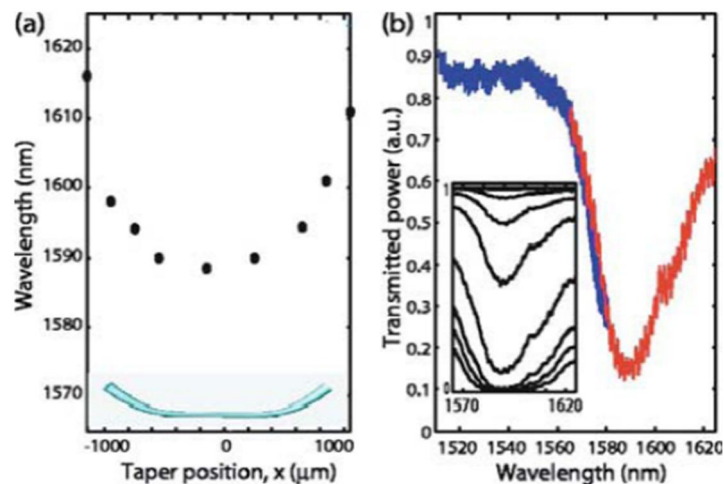


Fig. 1.13: (a) posizione spettrale del punto di accoppiamento di fase in funzione della posizione della fibra. Questo viene spostato lungo l'asse della guida d'onda, dimostrando la natura contro-direzionale dell'accoppiamento. (b) potenza trasmessa oltre la regione di accoppiamento per la condizione di accoppiamento ottimale. C'è una efficienza di trasferimento del 75% [1].

Poiché il diametro della fibra aumenta (quindi la sua curva di dispersione si avvicina alla linea di luce della silice), il punto di accoppiamento di fase ha un red-shift. La massima efficienza di trasferimento di potenza, dimostrata sperimentalmente usando questa configurazione, è circa del 75% (figura 1.13b) [5].

Queste guide d'onda di nanoparticelle metalliche a bassa perdita, potrebbero essere impiegate in applicazioni per l'accoppiamento radiativo trasmesso attraverso fibre ottiche per modi SPP bidimensionali ad alta efficienza. Dopo la zona di accoppiamento, è anche possibile guidare il segnale verso altre strutture per il rilevamento dati e in questo caso, in generale, parliamo di chip per il rilevamento. Questi chip hanno ultimamente avuto un grosso successo nel campo del fotovoltaico [22].

2. Il colore e la teoria di Mie

La teoria di Mie per la diffusione e l'assorbimento della luce da parte di una particella sferica ha trovato numerose applicazioni in chimica colloidale, scienza del colore, scienza atmosferica e astrofisica, con diverse argomentazioni.

Nella scienza atmosferica, ad esempio, la distribuzione angolare della luce diffusa da particelle di dimensioni nell'ordine dei micron è di particolare interesse. Arcobaleni, aloni e il fenomeno della luna blu sono esempi impressionanti dove la teoria di Mie è in grado di spiegare la dispersione caratteristica della luce.

Il colore non è una quantità misurabile, ma piuttosto una sensazione che ci è data dalle radiazioni di varie intensità. Le ragioni del colore che vediamo in un alcuni specifici campioni sono la dispersione e l'assorbimento della luce da parte delle nanoparticelle e, sebbene qui il colore sia spesso un effetto causato non solo dalla singola particella ma da tutto un loro insieme, le proprietà delle singole particelle predette dalla teoria di Mie sono fondamentali per qualsiasi modello colorato a base di pigmenti.

2.1. Nanoparticelle applicate all'arte

L'arte di usare colloidali di oro e argento per la colorazione del vetro è molto antica e risale al mondo arcaico. Notiamo tuttavia che era noto come utilizzare colloidali per colorare il vetro, ma era sconosciuto il fatto che le nanoparticelle fossero la ragione di questi effetti che provocano le varie tonalità dei colori. Le prime descrizioni di come ottenere vetri color rubino utilizzando l'oro risalgono addirittura ad alcuni scritti trovati nella bibliografia di Assurbanipal a Ninive (settimo secolo AC). Un altro famoso esempio, proveniente dall'epoca romana è il calice di Licurgo (IV secolo DC, British Museum, Londra). Nel Medioevo, questa tradizione è stata utilizzata per preparare le meravigliose finestre colorate delle cattedrali, ad esempio della cattedrale gotica di Halberstadt (XIV secolo) e le finestre della Cattedrale di Colonia (1300) (figura 2.1).

Johann Kunckel von Loewenstein è riconosciuto come il primo ad effettuare e comprendere le connessioni tra sali, basi e acidi ed i suoi studi per l'oro di color rubino sono descritti nel suo libro "Ars Vittraria Experimentalis oder Vollkommene Glasmacherkunst".

Infine, è stato Michael Faraday a descrivere non solo la preparazione di nanoparticelle d'oro per riduzione chimica di sali d'oro con il fosforo, ma anche

l'interazione della luce con le particelle d'oro tramite la teoria delle onde.



Fig. 2.1: Vetrate della cattedrale di Colonia. Vediamo come forma e dimensione delle nanoparticelle influiscano sul colore dei vetri [24].

Tuttavia non sono solo le nanoparticelle d'oro a far ottenere il colore rosso ai vetri. Questo colore in alcune finestre della cattedrale di Colonia è causato da particelle cubo-ottaedriche di rame con $2R = 26$ nm, dove R è il raggio della nanoparticella, ed è possibile ottenere questo rosso anche con particelle d'oro cave di $2R = 40$ nm, o ancora con nanoparticelle di Fe_2O_3 [25].

2.2. Nanoparticelle di metalli nobili (Cu, Ag, Au)

Le nanoparticelle di metalli nobili presentano, come già accennato, dei SPP. Più nello specifico, questi metalli mostrano delle deviazioni abbastanza marcate rispetto al modello con elettroni liberi, poiché il contributo delle transizioni interbanda dagli elettroni 3d (Cu), 4d (Ag), o 5d (Au) alle bande ibridate 4sp (Cu), 5sp (Ag), o 6sp (Au) ha un enorme influenza sulle posizioni dei SPP. Le risonanze plasmoniche in nanoparticelle di metalli nobili, pertanto, non possono essere considerate come risonanze di elettroni liberi e nemmeno come loro approssimazione, ma sono risonanze ibride derivanti dal comportamento

cooperativo degli elettroni d e degli elettroni di conduzione. Questo lo possiamo notare in figura 2.2 per gli spettri rappresentativi di nanoparticelle di Cu, Ag, Au.

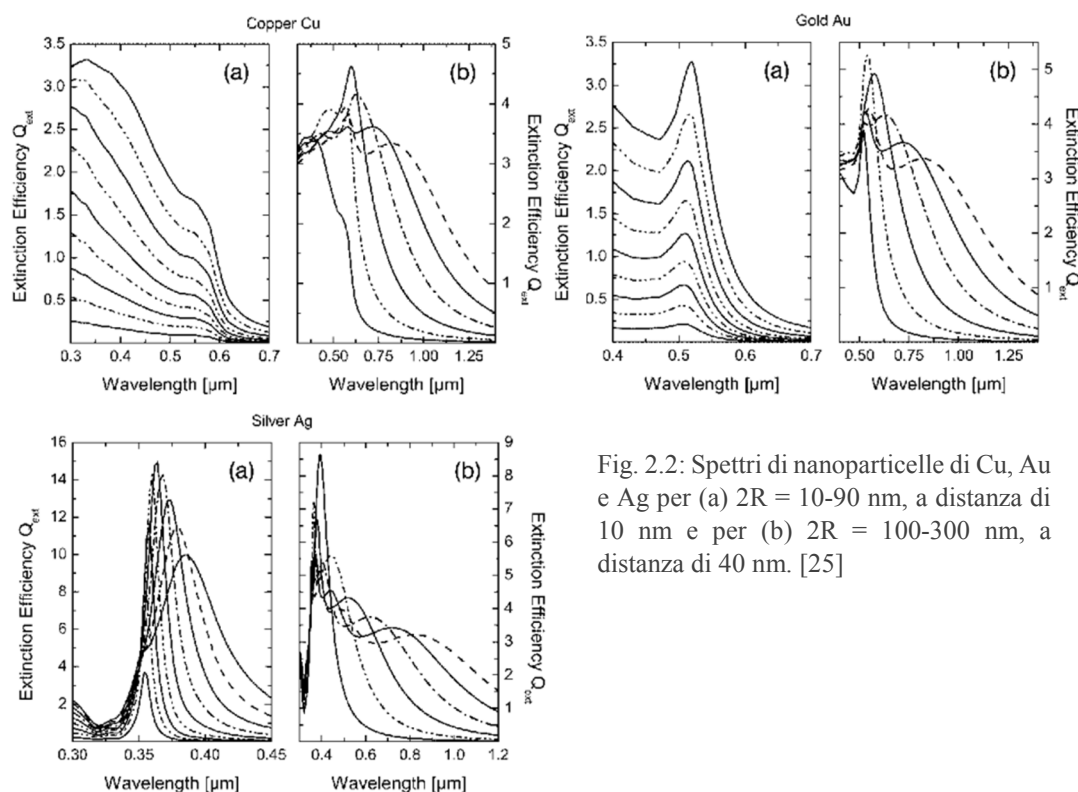


Fig. 2.2: Spettri di nanoparticelle di Cu, Au e Ag per (a) $2R = 10-90$ nm, a distanza di 10 nm e per (b) $2R = 100-300$ nm, a distanza di 40 nm. [25]

L'influenza maggiore sulla risonanza plasmonica la notiamo negli spettri di nanoparticelle di Cu. La risonanza a lunghezze d'onda nella regione spettrale del verde visibile è fortemente attenuata dalle transizioni interbanda, che raggiungono anche queste lunghezze d'onda in questa regione spettrale. Solo se la dimensione delle particelle è maggiore di $2R = 140$ nm la risonanza è chiaramente separata dalle transizioni interbanda e diventa quindi apprezzabile. Per particelle ancora più grandi, appaiono altre risonanze TM che operano uno spostamento verso lunghezze d'onda maggiori diventando più ampie (come spiegato nel capitolo 6). Per nanoparticelle d'oro l'influenza delle transizioni interbanda è invece evidente, ma già fortemente ridotta, poiché le particelle sono più distanziate dalla posizione di risonanza del SPP. Pertanto, già per piccole nanoparticelle la risonanza del modo di dipolo TM può essere chiaramente riconosciuta.

Per le particelle di argento vediamo una modesta influenza delle transizioni interbanda sui SPP. Anche se queste danno un contributo allo spettro a lunghezze d'onda minori, la posizione del picco dei SPP è ben separata da questi contributi, quindi otteniamo una risonanza significativa. La massima efficienza di estinzione è di circa $Q_{ext} \approx 14$ [25].

In generale, con l'aumentare della dimensione delle particelle possiamo notare un numero crescente di risonanze, uno spostamento dei picchi per lunghezze d'onda maggiori e un ampliamento delle risonanze stesse. Tutte queste proprietà delle strutture di risonanza vanno attribuite soprattutto ai modi TM, mentre il contributo dei modi TE risulta trascurabile. I modi TM di ordine più alto contribuiscono alla Q_{ext} principalmente tramite assorbimento, mentre i modi TM di ordine più basso danno un contributo tramite dispersione.

I picchi di risonanza di Q_{ext} portano a colori caratteristici per le particelle più piccole: rosso per Cu e Au e giallo per Ag [25]. I cambiamenti di colore sono dovuti alla posizione dei picchi che si spostano anche a causa del numero crescente di modi TM, con conseguente aumento della dimensione delle particelle.

2.3. Coppa di Licurgo

La famosa coppa di Licurgo è uno straordinario esempio di quanto il colore possa dipendere dal fatto che la luce sia riflessa o trasmessa. Quando la luce viene trasmessa attraverso il vetro, questo appare rosso, mentre quando la luce viene dispersa in prossimità della superficie la luce diffusa appare di colore verde opaco. E' dimostrato che Ag e Au sono contenuti nel vetro in piccole quantità. Le diverse colorazioni in riflettanza e trasmittanza non possono essere proprietà di un solo metallo nobile e di un certo tipo di particelle, ma di ensemble di particelle di numero e densità specifiche.



Fig. 2.3: Coppa di Licurgo, IV secolo DC, British Museum, Londra.

I diversi colori in riflettanza e trasmittanza sono quindi attribuiti ad oro e argento, che contribuiscono ai colori apparenti con nanoparticelle di dimensioni approssimative di $2R = 70$ nm. Inoltre nella coppa è presente anche il manganese, che permette di ottenere colori del tipo viola/rosso.

Esperimenti su vetrate [25] hanno dimostrato che piccole quantità di nanoparticelle d'oro fanno ottenere un colore rosso/rubino e basse quantità di argento portano ad un colore giallo, in trasmittanza e in riflettanza.

Supponiamo quindi che le concentrazioni più elevate di particelle o le interazioni elettromagnetiche tra le particelle debbano spiegare i diversi colori apparenti.

Una spiegazione ragionevole per il cambiamento di colore da riflettanza a trasmittanza può essere ottenuta soltanto con nanoparticelle densamente concentrate in uno strato molto sottile. Questa ipotesi è supportata da esperimenti su ioni di rame, d'argento e d'oro impiantati in lastre di vetro e le nanoparticelle formate, in questo caso, sono distribuite in una regione molto sottile dello strato superficiale. Segue poi una serie di calcoli sui sistemi di nanoparticelle che prende il nome di *teoria Kubelka-Munk* (la cui esplicitazione non riguarda gli scopi di questa tesi) la quale mostra che monostrati o doppi strati di nanoparticelle presentano effettivamente colori differenti in riflettanza e in trasmittanza [26].

Consideriamo ora la riflettanza diffusa dei sistemi di particelle densi di oro e argento con l'indice di rifrazione del mezzo circostante $n_m = 1.5$ (questa è una discreta approssimazione per quello che dobbiamo dimostrare in questo paragrafo). Fissiamo inoltre la dimensione delle particelle a $2R = 70$ nm.

Gli spettri di riflettanza e trasmittanza sono presentati nella figura 2.4 per Ag e per Au. Lo spessore dello strato di particelle varia in $d = 70$ (un monostrato), 140, 350, 700, 1400, 2800, 7000, 14000 nm, e lo strato opaco.

Il sistema di nanoparticelle d'oro presenta un massimo nella riflettanza R_{KM} che giace nel range di lunghezze d'onda di 660-720 nm, in dipendenza dalla grandezza dello strato. R_{KM} aumenta a lunghezze d'onda maggiori con l'aumentare dello spessore del campione (che è un multiplo del diametro della singola particella).

Per la trasmittanza T_{KM} abbiamo una banda spettrale con $T_{KM} \approx 0$ tra 300 e 600 nm. A lunghezze d'onda più lunghe la T_{KM} è alta per strati sottili, ma diminuisce rapidamente con l'aumentare dello spessore. Il colore visibile in riflettanza è giallo/marrone e in trasmittanza rosso.

Analogamente, per il sistema di nanoparticelle di argento il colore apparente in riflettanza tende al giallo per due monostrati. Solo il monostrato singolo presenta un colore giallo/verde. In trasmissione il colore è invece rosso per tutti gli spessori e il sistema diventa rapidamente opaco. Risultati simili si ottengono anche per i sistemi densi di nanoparticelle di dimensioni più piccole [25].

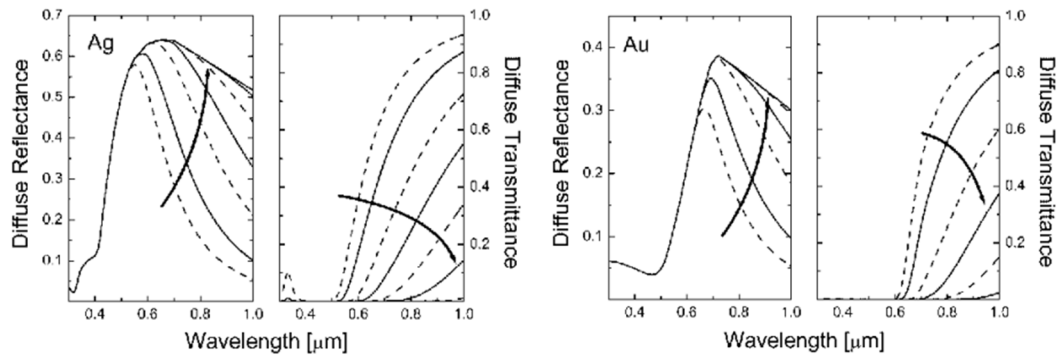


Fig. 2.4: Spettri di riflettanza e trasmittanza di particelle di argento e oro con $2R = 70$ nm e uno strato sottile variabile $d = 70, 140, 350, 700, 1400, 2800, 7000, 14\ 000$ nm e lo strato opaco [25].

Tutti i livelli di particelle mostrano un massimo nella riflettanza R_{KM} alla lunghezza d'onda di 580 nm. La riflettanza aumenta solo a lunghezze d'onda più grandi con l'aumento dello spessore dello strato e tende rapidamente alla curva di riflettanza per il sistema opaco. Il picco a 580 nm e il forte aumento della riflettanza a lunghezze d'onda più corte rimangono inalterati con l'aumento dello spessore. Al contrario, il coefficiente di trasmissione diminuisce rapidamente in modo che solo per pochi strati il sistema rimane trasparente.

Tuttavia, né strati di oro né d'argento in realtà si traducono in un colore verde opaco in riflettanza e in un colore rosso in trasmittanza. Per risolvere questo dilemma, consideriamo delle particelle in lega di oro e argento del tipo Ag_xAu_{1-x} con $x \leq 1$. Da una grande serie di calcoli [26] si ottiene che un colore verde opaco in riflettanza e un colore rosso in trasmittanza si ottengono per $x = 0,5$, sempre per le condizioni di R e n_m già citate. Questo risultato coincide con l'osservazione, fatta in precedenza, secondo la quale si deve tenere conto della presenza di manganese nella coppa, che contribuisce in modo non trascurabile al colore finale.

Bibliografia

- [1] Stefan A. Maier, Harry A. Atwater Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures. *J. Appl. Phys.* 98, 011101 (2005); doi: 10.1063/1.1951057.
- [2] Stefan A. Maier, Mark L. Brongersma, Pieter G. Kik, Sheffer Meltzer, Ari A. G. Requicha, and Harry A. Atwater. Plasmonics - A Route to Nanoscale Optical Devices. *Advanced Materials* 2001, 13, No. 19, October 2.
- [3] William L. Barnes, Alain Dereux, Thomas W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, vol. 424, no. 6950, pp. 824-30, August 2003.
- [4] Cecilia Noguez. Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment. *J. Phys. Chem. C*, 111:3806, 2007.
- [5] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [6] Stefan A. Maier, Pieter G. Kik, and Harry A. Atwater. Observation of coupled plasmon-polariton modes in Au nanoparticle chain waveguides of different lengths: Estimation of waveguide loss. *Applied Physics Letters*, 81:1714, 2002.
- [7] Stefan A. Maier, Mark L. Brongersma, Pieter G. Kik, and Harry A. Atwater. Observation of near-field coupling in metal nanoparticle chains using far-field polarization spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 65:193408, 2002.
- [8] Mark L. Brongersma, John W. Hartman, and Harry A. Atwater. Electromagnetic energy transfer and switching in nanoparticle chain arrays below the diffraction limit. *Phys. Rev. B*, 62:R16356, 2000.
- [9] G. Mie. Optical absorption spectra for silver spherical particles. *Ann. Phys.*, 25:377, 1908.
- [10] Bohren C.F.; Huffman D.R. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, 1998.

- [11] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Pergamon Press, 1975, p. 986.
- [12] J. Homola, *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*, vol. 4. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [13] A. Otto, Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection, *Physics*, vol. 216, no. 4, pp. 398-410, 1968.
- [14] E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light," *Zeitschrift Für Naturforschung Section A, Journal Of Physical Sciences*, vol. 23, no. 12, p.2135, 1968.
- [15] H. Ditlbacher, J. R. Krenn, G. Schider, A. Leitner, and F. Aussenegg. (2002b). Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons. *Applied Physics Letters*, 81(10):1762–1764.
- [16] Stegeman, G. I., Wallis, R. F., and Maradudin, A. A. (1983). Excitation of surface polaritons by end-fire coupling. *Opt. Lett.*, 8(7):386–388.
- [17] Hohenau, Andreas, Krenn, Joachim R., Stepanov, Andrey L., Drezet, Aurelien, Ditlbacher, Harald, Steinberger, Bernhard, Leitner, Alfred, and Aussenegg, Franz R. (2005b). Dielectric optical elements for surface plasmons. *Opt. Lett.*, 30(8):893–895.
- [18] Bozhevolnyi, S. I., Erland, J., Leosson, K., Skovgaard, P. M. W., and Hvam, J. M. (2001). Waveguiding in surface plasmon polariton band gap structures. *Phys. Rev. Lett.*, 86:3008–3011.
- [19] Marquart, Carsten, Bozhevolnyi, Sergey I., and Leosson, Kristjan (2005). Near-field imaging of surface plasmon-polariton guiding in band gap structures at telecom wavelengths. *Opt. Express*, 13(9):3303–3309.
- [20] Quinten, M., Leitner, A., Krenn, J. R., and Aussenegg, F. R. (1998). Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles. *Opt. Lett.*, 23(17):1331–1333.

- [21] Weber, W. H. and Ford, G. W. (2004). Propagation of optical excitations by dipolar interactions in metal nanoparticle chains. *Phys. Rev. B*, 70:125429.
- [22] Maier, Stefan A., Kik, Pieter G., Atwater, Harry A., Meltzer, Sheffer, Harel, Elad, Koel, Bruce E., and Requicha, Ari A. G. (2003b). Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides. *Nat. Mat.*, 2(4):229–232.
- [23] Girard, Christian and Quidant, Romain (2004). Near-field optical transmittance of metal particle chain waveguides. *Opt. Express*, 12(25):6141–6146.
- [24] U.Kreibig, M.Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Berlin 1995.
- [25] M. Quinten, *Optical Properties of Nanoparticle System*, Wiley 2011.
- [26] Murphy, A.B. (2006) Modified Kubelka – Munk model for calculation of the reflectance of coatings with optically rough surfaces. *J. Phys. D*, 39, 3571–3581.
- [27] H. L. Offerhaus, B. van den Bergen, M. Escalante, F. B. Segerink, J. P. Korterik, and N. F. van Hulst, “Creating focused plasmons by noncollinear phasematching on functional gratings,” *Nano letters*, vol. 5, no. 11, pp. 2144-8, Nov. 2005.
- [28] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, 1999.