3
Teoria: O Modelo de Maxwell-Garnett

3.1.
Esfera condutora na presença de um campo elétrico

A Teoria de Maxwell-Garnett do meio efetivo[19,20,52] é utilizada para descrever as propriedades ópticas de uma interface metal-dielétrico na presença de um campo elétrico e obter-se uma expressão para a constante dielétrica do sistema.

Para chegar ao valor dessa constante dielétrica, deve-se estudar qual é o comportamento de uma esfera condutora localizada em um meio dielétrico ao aplicarmos nela um campo elétrico externo. Esse estudo deve ser feito, pois a função dielétrica possui grande importância no entendimento da Teoria de Maxwell-Garnett.

Sendo assim, vamos considerar uma esfera condutora de raio a e de função dielétrica ε_i situada em um meio infinito de função dielétrica ε_h. A este meio, aplica-se um campo elétrico estático e uniforme inicial $\vec{E}_m$ na direção $\hat{z}$.

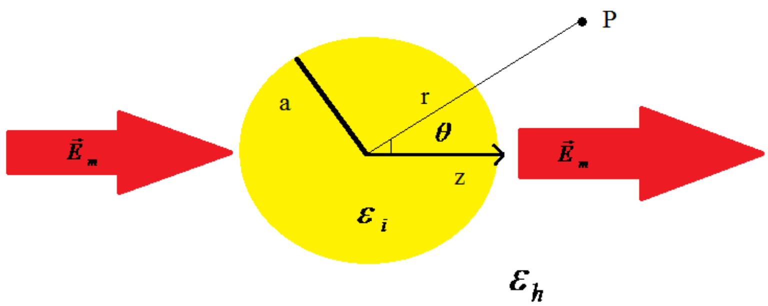

Figura 6: Esfera submetida a um campo elétrico uniforme $\vec{E}_m$.

Precisamos saber qual é o valor do campo elétrico $\vec{E}$ fora da esfera. Para isso, vamos usar a seguinte relação,

$$\vec{E} = -\nabla\Phi \qquad (2)$$

onde Φ é o potencial eletrostático.

Como a esfera está submetida a um campo paralelo, temos o potencial escalar eletrostático devido ao campo elétrico aplicado dado por (em coordenadas esféricas mostradas na figura 7):

$$\Phi_0 = -E_m z = -E_m a \cos\theta \qquad (3)$$

onde E_m é a amplitude do campo elétrico aplicado.

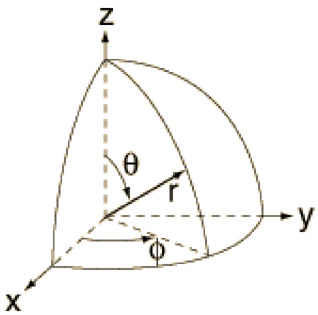

Figura 7: Coordenadas Esféricas

O potencial externo à esfera, Φ_{ext}, num ponto P, localizado a uma distância r do centro da esfera, devido a cargas induzidas na superfície dessa esfera, é dado por:

$$\Phi_{ext} = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \frac{P_n(\cos\theta)}{r^{n+1}} \qquad (4)$$

onde P_n é o Polinômio de Legendre de ordem n e b_n são constantes do polinômio. Como a esfera é metálica, portanto condutora, o potencial resultante na sua superfície, Φ_S, é:

$$\Phi_S = \Phi_0 + \Phi_{ext} \qquad (5)$$

Substituindo (3) e (4) em (5) temos:

$$\Phi_S = -E_m a P_1(\cos\theta) + \sum_{n=0}^{\infty} b_n \frac{P_n(\cos\theta)}{a^{n+1}} \qquad (6)$$

Expandindo a expressão (4) para os primeiros termos, temos:

$$\Phi_{ext} = \frac{b_0}{a} + \frac{b_{1'}\cos\theta}{a^2} + \sum_{n=2}^{\infty} b_n \frac{P_n(\cos\theta)}{a^{n+1}} \qquad (7)$$

onde $P_0(\cos\theta) = 1$ e $P_1(\cos\theta) = \cos\theta$.

Substituindo (7) em (6):

$$\Phi_S = -E_m a \ \cos\theta + \frac{b_0}{a} + \frac{b_{1'}\cos\theta}{a^2} + \sum_{n=2}^{\infty} b_n \frac{P_n(\cos\theta)}{a^{n+1}} \qquad (8)$$

Para encontrar os valores das constantes da equação (8), devemos levar em conta que Φ_S não é dependente de θ, pois o campo elétrico aplicado está na direção $\hat{z}$. Sendo assim, (8) se resumirá à:

$$\Phi_S = \frac{b_0}{a} \qquad (9)$$

onde se conclui que:

$$b_0 = a\Phi_S \qquad (10)$$

Substituindo (10) em (8) temos:

$$\Phi_S = -E_m a \ \cos\theta + \frac{a\Phi_S}{a} + \frac{b_{1'}\cos\theta}{a^2} + \sum_{n=2}^{\infty} b_n \frac{P_n(\cos\theta)}{a^{n+1}} \qquad (11)$$

Para valores de $n > 1$ o termo dentro do somatório pode ser desprezado, e assim, a equação (11) fica da seguinte forma:

$$\frac{b_{1'}\cos\theta}{a^2} - E_m a \ \cos\theta = 0 \qquad (12)$$

A partir de (12) é simples concluir que:

$$b_1 = a^3 E_m \qquad (13)$$

Com esses valores, teremos que o valor do potencial externo em pontos onde $r > a$ dado por[53]:

$$\Phi_{ext} = -E_m r\cos\theta + \frac{\Phi_S a}{r} + E_m a^3 \frac{\cos\theta}{r^2} \qquad (14)$$

Utilizando (2) e (14), podemos calcular o campo elétrico externo à esfera.

Passando $\vec{\nabla}$ para coordenadas esféricas temos:

$$\vec{\nabla}(\hat{r},\hat{\theta},\hat{\varphi}) = \hat{r}\frac{\partial\Phi}{\partial r} + \hat{\theta}\frac{1}{r}\frac{\partial\Phi}{\partial\theta} + \hat{\varphi}\frac{1}{r\, sen\theta}\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi} \qquad (15)$$

Lembrando as relações entre as coordenadas esféricas e cartesianas:

$$\hat{r} = \cos\theta\,\hat{z} + sen\theta\,\hat{y} \quad \text{e} \quad \hat{\theta} = -\sin\theta\,\hat{z} + \cos\theta\,\hat{y} \qquad (16)$$

O campo elétrico externo através do potencial escalar externo Φ_{ext} é dado por:

$$\vec{E}_{ext} = E_m \cos\theta\,\hat{r} - E_m sen\theta\,\hat{\theta} + \frac{2(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} E_m \frac{a^3}{r^3} \cos\theta\,\hat{r} - \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} E_m \frac{a^3}{r^3} sen\theta\,\hat{\theta} \quad (17)$$

Substituindo (16) apenas nos dois primeiros termos de (17):

$$\vec{E}_{ext} = E_m\,\hat{z} + \frac{2(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} E_m \frac{a^3}{r^3} \cos\theta\,\hat{r} - \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} E_m \frac{a^3}{r^3} sen\theta\,\hat{\theta} \qquad (18)$$

A seguir, notemos que o campo externo induzido tem um dipolo ao longo do eixo z cujo momento p (em módulo) é dado por:

$$p = 4\pi\varepsilon_h \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} a^3 E_m \qquad (19)$$

Substituindo esta expressão em (24) temos:

$$\vec{E}_{ext} = E_m\,\hat{z} + \frac{2p\cos\theta}{4\pi\varepsilon_h r^3}\hat{r} - \frac{p\,sen\theta}{4\pi\varepsilon_h r^3}\hat{\theta} \qquad (20)$$

3.2. A Função Dielétrica de Maxwell-Garnett

Até agora foi feita uma descrição matemática para encontrar uma expressão para o campo elétrico fora da partícula. Entretanto, ainda é preciso fazer algumas considerações para que se tenha o entendimento completo da Teoria de Maxwell-Garnett.

A Teoria de Maxwell-Garnett do meio efetivo é uma aproximação que funciona muito bem para este trabalho, já que se trata de nanopartículas metálicas depositadas em uma matriz dielétrica. Duas características devem ser destacadas nesta teoria. Primeiramente, as nanopartículas dispostas na matriz dielétrica estão distantes umas das outras, fazendo com que a interação entre as partículas seja desprezível. A outra característica que deve ser analisada é que as partículas devem ser muito menores que o comprimento de onda da luz incidente para que se mantenha a homogeneidade do campo elétrico no interior da partícula e, portanto, a validade da expressão para o campo elétrico dentro da nanopartícula, que será discutido mais adiante.

Por conta da condição da distância entre as nanopartículas, a razão $\frac{p}{r^3}$ na equação (20), é muito pequena. Então (20) se resume à seguinte expressão:

$$\vec{E}_{ext} = E_m \hat{z} \tag{21}$$

O resultado acima mostra que o campo elétrico externo é constante. Entretanto, não é esse o caso em que estamos interessados. O interesse é em utilizar uma onda eletromagnética ($\vec{E}$) não constante interagindo com as esferas. Portanto, temos que utilizar a forma geral dada por:

$$\vec{E} = \vec{E}_m \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \tag{22}$$

onde $k = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon}$ é o número de onda, $\vec{r}$ é a vetor de propagação, ω é a freqüência do campo eletromagnético e t representa a dependência temporal de $\vec{E}$.

Lembrando também as seguintes relações:

$$n = \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{\varepsilon_i + i\varepsilon_h} = n_i - in_h \tag{23}$$

$$n_i = \sqrt{\frac{\varepsilon_i + \sqrt{\varepsilon_i^2 + \varepsilon_h^2}}{2}} \quad \text{e} \quad n_h = \sqrt{\frac{-\varepsilon_i + \sqrt{\varepsilon_i^2 + \varepsilon_h^2}}{2}} \tag{24}$$

onde n_i é o índice de refração do metal e n_h é o índice de refração do meio.

Usando (23) em (22) temos:

$$\vec{E} = \vec{E}_m \exp\left[-i\left(\frac{\omega}{c}(n_i - in_h)r - \omega t\right)\right] \tag{25}$$

$$\vec{E} = \vec{E}_m \exp\left[-\frac{\omega}{c} n_h r\right] \exp\left[-i\left(\frac{\omega}{c} n_i r - \omega t\right)\right] \tag{26}$$

Agora, para saber a intensidade do campo elétrico, basta tomar o módulo ao quadrado da equação (26). O módulo de um vetor complexo é dado por:

$$\left|\vec{\mathrm{E}}\right|^2 = \vec{E} \cdot \vec{E}^* \qquad (27)$$

onde $\vec{E}^*$ é o conjugado complexo do vetor $\vec{E}$.

Substituindo (26) em (27) teremos:

$$\left|\vec{E}\right|^2 = \left|\vec{E}_m\right|^2 \exp\left[-2\frac{\omega}{c} r n_h\right] \exp\left[-i\left(\frac{\omega}{c} n_i r - \omega t\right)\right] \exp\left[i\left(\frac{\omega}{c} n_i r - \omega t\right)\right] \qquad (28)$$

$$\left|\vec{E}\right|^2 = \left|\vec{E}_m\right|^2 \exp\left[-2\frac{\omega}{c} r n_h\right] \qquad (29)$$

Analisando a equação (29), podemos observar que a intensidade do campo é diretamente afetada por um decaimento exponencial ao se propagar ao longo de um meio. No caso em que a luz se propaga em um meio cujo índice de refração é maior que o índice de refração do exterior, a luz sofre reflexão interna total, e há uma pequena penetração da luz no meio de índice de refração menor cuja intensidade decai exponencialmente com a distância de penetração. Esse decaimento exponencial é conhecido como *campo evanescente*.

Analisado a equação (18), observamos que se tivermos $\varepsilon_i = -2\varepsilon_h$ observaremos uma ressonância que é denominada de ressonância de Plasmons de superfície já citada anteriormente.

Outro ponto importante é que a Teoria de Maxwell-Garnett possui um valor médio para o campo elétrico cujo valor é uma média volumétrica dos campos elétricos das partículas. Essa média leva em conta um fator de preenchimento (fração do volume total ocupado pelas nanopartículas) f dessas partículas na matriz dielétrica onde estão posicionadas.

O valor do campo elétrico é dado por:

$$\vec{E}_{MG} = f\vec{E}_{\text{int}} + (1-f)\vec{E}_{ext} \qquad (30)$$

Ao observarmos a expressão (30), vemos que $\vec{E}_{MG}$ é dependente do valor do campo elétrico dentro da nanopartícula metálica ($\vec{E}_{\text{int}}$). Para chegar ao valor de

$\vec{E}_{\text{int}}$, usa-se o modelo de uma cavidade imersa em um meio dielétrico onde há um campo elétrico paralelo constante[54,55,56]. Nesse modelo, o valor encontrado para $\vec{E}_{\text{int}}$ é:

$$\vec{E}_{\text{int}} = \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}\vec{E}_m \tag{31}$$

Substituindo (21) e (31) na equação (30) teremos:

$$\vec{E}_{MG} = \left[f\left(\frac{3\varepsilon_h}{(2\varepsilon_h + \varepsilon_i - i)} \right) + (1 - f) \right]\vec{E}_m \tag{32}$$

Com essa expressão, podemos calcular a função dielétrica de Maxwell-Garnett, que vai nos dar o entendimento da idéia central da Teoria de Maxwell-Garnett. Das equações de Maxwell temos:

$$4\pi\vec{P} = (\varepsilon - 1)\vec{E} \tag{33}$$

A polarização tem papel importante na descrição das propriedades ópticas de qualquer material. Portanto, sua importância agora também é muito grande, já que podemos tratá-la da mesma forma que se tratou o campo elétrico, ou seja, podemos tratar a polarização de Maxwell-Garnett também como uma média volumétrica das polarizações no interior e exterior da nanopartícula. Com isso teremos:

$$4\pi\,\vec{P}_{MG} = f(\varepsilon_i - 1)\vec{E}_{\text{int}} + (1 - f)(\varepsilon_h - 1)\vec{E}_{ext} \tag{34}$$

Substituindo (32) e (33) em (34) teremos:

$$(\varepsilon_{MG} - 1)\vec{E}_{MG} = \left[f(\varepsilon_i - 1)\frac{3\varepsilon_h}{2\varepsilon_h - \varepsilon_i} + (1 - f)(\varepsilon_h - 1) \right]\vec{E}_m \tag{35}$$

$$(\varepsilon_{MG} - 1)\left[f\left(\frac{3\varepsilon_h}{(2\varepsilon_h + \varepsilon_i - i)} \right) + (1 - f) \right] = \left[f(\varepsilon_i - 1)\frac{3\varepsilon_h}{2\varepsilon_h - \varepsilon_i} + (1 - f)(\varepsilon_h - 1) \right] \tag{36}$$

$$\varepsilon_{MG} = \frac{(\varepsilon_i - 1)\left(f \dfrac{3\varepsilon_h}{2\varepsilon_h - \varepsilon_i}\right) + \left[(1-f)(\varepsilon_h - 1)\right]}{\left[f\left(\dfrac{3\varepsilon_h}{(2\varepsilon_h + \varepsilon_i - i)}\right) + (1-f)\right]} + 1 \qquad (37)$$

Simplificando os termos da equação acima, chegaremos à conclusão que:

$$\varepsilon_{MG} = \varepsilon_h \frac{\varepsilon_i(1-2f) + 2\varepsilon_h(1-f)}{\varepsilon_i(1-f) + \varepsilon_h(2+f)} \qquad (38)$$

onde:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_b + 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\tau^{-1}} \qquad (39)$$

onde $\tau = 9{,}3 \times 10^{-15} s$, $\varepsilon_b = 11{,}0$ e ω_p são, respectivamente, o tempo de colisão associado a oscilação coletiva dos elétrons, a contribuição dos elétrons mais próximos do núcleo para a constante dielétrica do metal e a frequência angular de plasma dos elétrons livres.

Essa é a expressão da constante dielétrica de Maxwell-Garnett. A dependência de ε_{MG} em relação às características do meio, ε_h, e da partícula metálica, ε_i, sugere que a onda eletromagnética incidente não conseguirá distinguir as nanopartículas e o meio dielétrico. O que existe agora é um sistema composto (nanopartículas + meio dielétrico) e as propriedades ópticas desse sistema existem como se tivéssemos um material único de constante dielétrica $\varepsilon_{\mathrm{MG}}$. Essa é a idéia central da Teoria de Maxwell-Garnett, também conhecida como *Teoria de Maxwell-Garnett do Meio Efetivo*, onde o meio efetivo é o sistema composto. A dependência de ε_{MG} em relação ao meio em que as nanopartículas estão imersas é um dos fatores que possibilita a construção de um sensor que se baseia no fenômeno de LSPR, como o que será apresentado neste trabalho.

A dedução da equação (38) foi feita para melhorar o entendimento da interação da luz com a interface metal-dielétrico. Quando se aumenta o valor da constante dielétrica do meio, ocorre um aumento do valor de ε_{MG}. Como consequência, há um aumento do valor do comprimento de onda de pico LSPR (red-shift) e, é essa característica que se espera observar ao construir um sensor baseado no fenômeno LSPR.