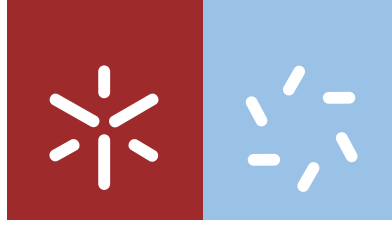


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Eduardo José Machado Correia Brioso Dias

**Efeitos Plasmónicos em Estruturas
Unidimensionais e em Nanoestruturas
à Base de Grafeno**

outubro de 2016



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Eduardo José Machado Correia Briosso Dias

**Efeitos Plasmónicos em Estruturas
Unidimensionais e em Nanoestruturas
à Base de Grafeno**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Física

Ramo de Física Fundamental

Trabalho realizado sob orientação do

Professor Doutor Nuno Miguel Machado Reis Peres

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Doutor Nuno Peres, pela sugestão do tema para este trabalho, bem como por todas as discussões interessantes, todo o empenho, toda a disponibilidade e todo o entusiasmo que demonstrou durante todo o seu desenvolvimento.

Em segundo lugar, gostaria de agradecer a todos os colegas com quem passei a maior parte das horas despendidas na realização deste trabalho, por toda a amizade e companheirismo. Em particular, agradeço àqueles que, como eu, passaram o último ano a desenvolver as respectivas dissertações, por todo o apoio e compreensão mútuos, que se traduziram numa sensação de “companhia” ao longo desta caminhada.

Por fim, mas não menos importante, queria agradecer às pessoas que me são mais próximas. Aos meus avós, por toda a preocupação, aos meus pais, por todo o suporte e paciência, aos meus irmãos, Luís e Inês, pela descontração e à Catarina, por toda a confiança e motivação. A eles gostaria de dedicar este trabalho.

Eduardo Dias
26 de Outubro de 2016

Resumo

Efeitos Plasmônicos em Estruturas Unidimensionais e em Nanoestruturas à Base de Grafeno

O presente trabalho tem como objectivo discutir efeitos plasmônicos em nanoestruturas baseadas em grafeno. São estudadas, em primeiro lugar, uma cunha infinita (dielétrica ou metálica) e uma superfície ranhurada perfeitamente condutora. Ambos os casos são estudados com e sem um revestimento de grafeno, de modo a comparar ambos os resultados e discutir a influência do mesmo nas respectivas propriedades plasmónicas. Em segundo lugar, são estudadas estruturas exclusivamente compostas por tiras de grafeno, e são avaliadas as suas propriedades ópticas, sendo concluído que o comportamento observado é influenciado pela excitação de plasmões de superfície nas tiras de grafeno.

Abstract

Plasmonic Effects in Unidimensional Structures and Graphene-Based Nanostructures

The main purpose of this work is to discuss some plasmonic effects on graphene-based nanostructures. Firstly, we study the cases of an infinite (dielectric or metallic) wedge and a perfect conducting grooved surface. Both cases are studied with and without a coating of graphene, and the difference between both configurations allows an assessment of the graphene influence in the respective plasmonic properties. Secondly, we consider nanostructures exclusively composed of graphene ribbons and calculate its optical properties, where we conclude that the observed behaviour is influenced by the excitation of surface plasmons on the graphene ribbons.

Resultados Originados desta Dissertação

Em geral, os métodos e resultados apresentados ao longo deste trabalho foram desenvolvidos integralmente pelo autor da presente dissertação, sempre com a supervisão do Doutor Nuno Peres, no *campus* de Gualtar da Universidade do Minho, em Braga, Portugal. No entanto, como em qualquer trabalho científico, é importante distinguir claramente que partes do conteúdo correspondem à reprodução de resultados já conhecidos, de modo a explicitar quais as contribuições originais do autor. Deste modo, essa distinção será feita seguidamente, discriminada por capítulo do presente trabalho.

Capítulos 2 e 3 Estes capítulos têm uma índole sobretudo introdutória, onde apenas se pretende apresentar algumas noções básicas sobre a Física necessária para o desenvolvimento deste trabalho. Para esse efeito, o seu desenvolvimento teve por base, principalmente, o trabalho prévio de Gonçalves e Peres [1].

Capítulo 4 O método utilizado para a resolução do problema da cunha sem grafeno baseou-se no trabalho de Dobrzynski e Maradudin [2]; no entanto, a abordagem a este problema foi mais aprofundada do que a dos referidos autores, tendo sido produzidos resultados originais relativos à distribuição dos potenciais e dos campos electromagnéticos tanto no interior como no exterior da cunha. A resolução do problema da cunha com grafeno, por sua vez, corresponde integralmente a trabalho original desta dissertação. A comparação dos resultados obtidos pelo método desenvolvido com resultados simulados com recurso ao *software COMSOL Multiphysics* foi realizado por S. Xiao e N. A. Mortensen no *Center for Nanostructured Graphene*, na Universidade Técnica da Dinamarca, em Lyngby, fruto de uma colaboração com o Centro de Física da Universidade do Minho. Este resultado é referido mas não é apresentado no presente trabalho.

Capítulo 5 O problema dos modos plasmónicos suportados numa superfície ranhurada sem grafeno baseou-se numa breve abordagem de um problema semelhante por Maradudin, Sambles e Barnes [3]; no entanto, no presente trabalho, este problema é discutido com um pouco mais de generalidade e com significativamente maior detalhe, tendo sido obtidos resultados originais, tanto a nível de modos plasmónicos permitidos, como a nível da distribuição dos campos electromagnéticos no sistema. Por sua vez, o cálculo da reflectância desta superfície, bem como toda a abordagem ao problema da superfície ranhurada revestida por grafeno — tanto a nível dos modos plasmónicos permitidos e distribuição de campos electromagnéticos como a nível da reflectância e absorvância — são integralmente originais desta dissertação. O problema dos modos plasmónicos suportados por uma superfície ranhurada com grafeno tem ainda alguma margem de desenvolvimento, pelo que continuará a ser estudado em trabalho futuro.

Capítulo 6 O método aproximado desenvolvido no capítulo 6, bem como os respectivos resultados e subsequente análise, correspondem igualmente a trabalho original desta dissertação, para ambos os problemas resolvidos com recurso ao mesmo. A comparação dos resultados do método aproximado com os resultados do método exacto e ainda com dados experimentais foi realizado por P. A. D. Gonçalves no Centro de Física da Universidade do Minho. Mais uma vez, estes resultados são referidos no presente trabalho, mas não são apresentados explicitamente.

A nível de literatura, o trabalho desenvolvido na presente dissertação serviu de base à escrita e submissão de dois artigos científicos [4,5]:

- P. A. D. Gonçalves, E. J. C. Dias, Yu. V. Bludov and N. M. R. Peres, *Modeling the Excitation of Graphene Plasmons in Periodic Grids of Graphene Ribbons: An Analytical Approach*. Aceite para publicação a 25 de Outubro de 2016 na revista *Physical Review B*;
- P. A. D. Gonçalves, E. J. C. Dias, S. Xiao, M. I. Vasilevskiy, N. A. Mortensen and N. M. R. Peres, *Graphene Plasmons in Triangular Wedges and Grooves*. Aceite para publicação a 20 de Outubro de 2016 na revista *ACS Photonics*.

Conteúdo

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Resultados Originados desta Tese	ix
Conteúdo	xi
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xv
Lista de Abreviaturas	xv
1 Introdução	1
1.1 Plasmões Polaritões de Superfície	1
1.1.1 Aplicações de SPP's localizados	5
1.2 Radiação Terahertz	9
1.3 Estrutura do Presente Trabalho	11
2 Propriedades Electrónicas e Ópticas do Grafeno	13
2.1 Propriedades Electrónicas	13
2.2 Propriedades Ópticas	20
3 Plasmões de Superfície em Grafeno	27
3.1 Uma folha de grafeno isolada	27
3.2 Duas folhas de grafeno paralelas	32
3.3 Paralelismo com outras estruturas	33
3.3.1 Sistema com uma interface	33
3.3.2 Sistema com duas interfaces	34
4 Polaritões Plasmónicos numa Cunha	37
4.1 Cunha sem Revestimento	37
4.2 Cunha revestida por grafeno	46
5 Polaritões Plasmónicos num Condutor Perfeito	59
5.1 Superfície lisa	60
5.2 Superfície ranhurada	61
5.2.1 Relação de Dispersão	62
5.2.2 Reflectância e Absorvância	69
5.3 Superfície ranhurada revestida com grafeno	73
5.3.1 Relação de Dispersão	73
5.3.2 Reflectância e Absorvância	78

6 Rede de Difracção Baseada em Grafeno	87
6.1 Rede de Difracção	87
6.2 Espalhamento por uma Fita de Grafeno	97
7 Conclusões	107
Apêndices	111
A Bandas de Energia do Grafeno no Formalismo de Segunda Quantificação	111
A.1 Soma de Bloch	113
B Operador Corrente no Grafeno	115
C Distribuição de Fermi-Dirac	116
D Conceitos Úteis de Electromagnetismo	117
D.1 Propriedades das Ondas Electromagnéticas	118
D.2 Condições Fronteira Electromagnéticas	120
D.3 Reflectância, Transmitância e Absorvância	121
D.4 Potenciais Electromagnéticos e Liberdade de Padrão	124
E Modelo de Drude para os Metais	125
F Funções de Green para a Cunha Revestida por Grafeno	127
G Convergência Numérica do Problema da Cunha Revestida por Grafeno	130
H Derivação da Condição de Borda	133
I Reflectância e Transmitância de uma Folha de Grafeno	136
J Influência dos Parâmetros da Rede de Difracção na Ressonância Óptica	139
J.1 Energia de Fermi do Grafeno	140
J.2 Energia de Amortecimento do Grafeno	141
J.3 Largura das Tiras de Grafeno	142
J.4 Rácio de Preenchimento	143
J.5 Ângulo de Incidência	144
J.6 Rácio de Permitividades Envolventes	145
J.7 Permitividades Envolventes Absolutas	146
Bibliografia	147

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática do comportamento de um SPP.	2
1.2	Relação de dispersão dos SPP's.	3
1.3	Exemplos de efeitos plasmônicos para fins naturais e artísticos.	6
1.4	Comparação de espectroscopia TERS com a espectroscopia Raman “tradicional”.	7
1.5	Exemplo de funcionamento de uma pinça óptica plasmónica.	8
1.6	Aplicação de radiação terahertz para finalidades de segurança.	10
2.1	Representação esquemática de uma folha de grafeno e da sua base.	14
2.2	Representação esquemática dos primeiros vizinhos dos átomos da rede do grafeno.	16
2.3	Representação 3D e da densidade das bandas de energia do grafeno.	17
2.4	Representação 2D e 3D das bandas de energia do grafeno perto dos pontos de Dirac.	19
2.5	Transições intra e interbanda no grafeno.	22
2.6	Condutividade intra e interbanda do grafeno, à temperatura ambiente e para $T \rightarrow 0$	26
3.1	Representação esquemática dos sistemas de uma e duas folhas de grafeno entre meios dieléctricos.	27
3.2	Relações de dispersão de plasmões em grafeno entre SiO_2 e/ou ar.	29
3.3	Relações de dispersão em grafeno para diferentes valores de Γ	31
3.4	Representação gráfica dos momentos e comprimentos de penetração e propagação dos plasmões em grafeno.	32
3.5	Relações de dispersão para um sistema ar/grafeno/ SiO_2 /grafeno/ar.	33
3.6	Relações de dispersão para os sistemas silício/ar e silício/grafeno/ar.	34
3.7	Relações de dispersão para os sistemas ar/silício/ar e ar/grafeno/silício/grafeno/ar.	35
4.1	Representação esquemática da cunha sem revestimento estudada.	37
4.2	Representação gráfica da dependência azimutal do potencial.	41
4.3	Representação gráfica das relações de dispersão dos modos permitidos na cunha sem revestimento.	43
4.4	Representação gráfica da dependência do potencial em r na superfície de uma cunha.	43
4.5	Representação gráfica do potencial na cunha e na sua vizinhança, num plano $r\theta$	44
4.6	Representação gráfica do campo eléctrico (total e por componente) no interior da cunha sem revestimento e na sua vizinhança.	45
4.7	Representação esquemática da cunha revestida por grafeno estudada.	46
4.8	Divisão do problema nas suas componentes simétrica e anti-simétrica.	48
4.9	Representação gráfica das relações de dispersão dos modos permitidos na cunha revestida por grafeno.	55
4.10	Representação gráfica do potencial e da densidade de cargas na superfície da cunha revestida por grafeno.	56
4.11	Representação gráfica do potencial no interior da cunha revestida por grafeno.	56
4.12	Representação gráfica do campo eléctrico (total e por componente) no interior da cunha revestida por grafeno.	57
5.1	Representação esquemática da superfície condutora lisa estudada.	60
5.2	Representação esquemática da superfície condutora ranhurada sem grafeno estudada.	61
5.3	Relação de dispersão para os plasmões numa superfície ranhurada de um condutor perfeito sem grafeno.	65

5.4	Influência de a e h na relação de dispersão para os plasmões numa superfície ranhurada de um condutor perfeito sem grafeno.	67
5.5	Representação gráfica dos campos magnético e eléctrico para um condutor perfeito com ranhuras (sistema 1) sem grafeno.	69
5.6	Reflectância numa superfície ranhurada de um condutor perfeito sem grafeno para incidência normal e oblíqua.	71
5.7	Representação esquemática que permite a identificação dos modos propagantes.	72
5.8	Representação esquemática da superfície condutora ranhurada com grafeno estudada.	73
5.9	Representação gráfica de $\omega(q)$ para a superfície revestida com grafeno.	75
5.10	Representação gráfica dos campos magnético e eléctrico para um condutor perfeito com ranhuras (sistema 1) com grafeno.	77
5.11	Representação gráfica de σ_S para a superfície revestida com grafeno.	78
5.12	Representação gráfica da reflectância e absorvância da superfície revestida com grafeno para o sistema 1.	80
5.13	Representação gráfica da reflectância e absorvância da superfície revestida com grafeno para o sistema 2.	82
5.14	Comparação dos campos em $y = 0$ com e sem grafeno para o sistema 2.	83
5.15	Representação gráfica dos campos magnético e eléctrico para um condutor perfeito com ranhuras (sistema 2) sem grafeno.	84
5.16	Representação gráfica dos campos magnético e eléctrico para um condutor perfeito com ranhuras (sistema 2) com grafeno.	85
6.1	Representação esquemática da rede de difracção estudada.	87
6.2	Representação gráfica da dependência espacial da densidade superficial de correntes.	90
6.3	Representações gráficas de \mathcal{R} , \mathcal{T} e \mathcal{A} em função de ω , para a rede de difracção.	93
6.4	Representações gráficas da posição da ressonância para vários valores de n_e e q , para a rede de difracção.	94
6.5	Representação gráfica da dependência espectral da densidade de correntes na rede de difracção.	95
6.6	Representação gráfica dos campos eléctrico e magnético numa vizinhança da rede de difracção.	96
6.7	Representação esquemática da fita de grafeno estudada.	97
6.8	Representação gráfica da dependência espectral da densidade de correntes na fita de grafeno.	101
6.9	Representações gráficas da posição da ressonância para vários valores de n_e e q , para a fita de grafeno.	102
6.10	Representação gráfica dos campos eléctrico e magnético numa vizinhança da fita de grafeno.	103
6.11	Varição espacial e espectral da RCS para a fita de grafeno.	104
D.1	Representação esquemática de uma interface entre dois meios 1 e 2 com o caminho de integração utilizado sinalizado.	120
D.2	Representação esquemática de uma interface entre dois meios 1 e 2 com a superfície de integração utilizada sinalizada.	121
E.1	Espectro da permitividade de Drude para a prata e o silício altamente dopado.	126
G.1	Representação gráfica da densidade das matrizes $\mathbb{P}^{(e)}$ e $\mathbb{P}^{(o)}$	130
G.2	Representação gráfica da evolução dos valores e vectores próprios da matriz $\mathbb{P}_N^{(\lambda)}$ com o valor de N	131
G.3	Representação gráfica do potencial na superfície da cunha em função de N	132
H.1	Representação esquemática da cunha estudada para a derivação da condição de borda.	133

I.1	Representações gráficas de \mathcal{R} , \mathcal{T} e \mathcal{A} através de uma interface de grafeno.	137
I.2	Representações gráficas de \mathcal{R} e \mathcal{T} numa interface entre dois meios dielétricos.	138
J.1	Definição dos parâmetros ópticos na representação gráfica de \mathcal{R} , \mathcal{T} e \mathcal{A}	139
J.2	Estudo das propriedades ópticas da rede de difracção com a variação de E_F	140
J.3	Estudo das propriedades ópticas da rede de difracção com a variação de Γ	141
J.4	Estudo das propriedades ópticas da rede de difracção com a variação de w	142
J.5	Estudo das propriedades ópticas da rede de difracção com a variação de w/L	143
J.6	Estudo das propriedades ópticas da rede de difracção com a variação de θ	144
J.7	Estudo das propriedades ópticas da rede de difracção com a variação de $\varepsilon_2/\varepsilon_1$	145
J.8	Estudo das propriedades ópticas da rede de difracção com a variação de $\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$	146

Lista de Tabelas

5.1	Comparação entre a frequência de ressonância da reflectância e as frequências estimadas para os plasmões na ausência do condutor ou do grafeno.	81
-----	---	----

Lista de Abreviaturas

cf.	<i>confer</i> (“confira”)
EM	Electromagnético(a)
i.e.	<i>id est</i> (“isto é”)
LED	<i>Light Emitting Diode</i> (Díodo Emissor de Luz)
OT	<i>Optical Tweezer</i> (Pinça Óptica)
RCS	<i>Radar Cross-Section</i> (Secção Eficaz de Radar)
RS	<i>Raman Scattering</i> (Espalhamento Raman)
SERS	<i>Surface-enhanced Raman Scattering</i> (Espalhamento Raman amplificado por superfície)
SPP	<i>Surface Plasmon Polariton</i> (Plasmão Polaritão de Superfície)
TERS	<i>Tip-enhanced Raman Scattering</i> (Espalhamento Raman amplificado por uma ponta)
TM	Transversal Magnético
u.a.	Unidades Arbitrárias

Capítulo 1

Introdução

O circuito integrado, construído à base de *chips* de silício, foi inventado nos anos 1950, tendo revolucionado toda a electrónica que seria desenvolvida desde então [6]. A sua invenção resultou da contribuição de diversos autores, dos quais se destaca Jack Kilby, que viria a receber o Prémio Nobel da Física do ano 2000 pelo papel que desempenhou na mesma [7]. Hoje em dia, a electrónica baseada em silício está presente em incontáveis objectos do quotidiano, desde telemóveis, televisões ou computadores, até automóveis, aviões ou satélites.

Em 1965, Gordon E. Moore observou que, desde a invenção dos *chips* de silício, o número de transístores presentes nos mesmos duplicava a cada 18 meses [8, 9] —comportamento que ficou conhecido por Lei de Moore. Este aumento do número de transístores por *chip* decorria principalmente da miniaturização do tamanho dos mesmos que era alcançada ano após ano, que resultava também na diminuição do tamanho dos *chips* [10, 11]. Actualmente, existem comercialmente *chips* com números da ordem de milhares de milhão de transístores com tamanhos da ordem das dezenas de nanómetros [12, 13].

Notavelmente, esta previsão de Moore manteve-se correcta durante quase meio século [14], até que, recentemente, o aumento do número de transístores por *chip* começou a abrandar [11, 15]. Este abrandamento deve-se sobretudo ao facto de os transístores não poderem diminuir indefinidamente, principalmente devido à manifestação de efeitos como o aumento do ruído térmico ou a dissipação de calor [16], bem como pelo facto de a miniaturização dos conectores entre transístores diminuir o seu desempenho [17]. Deste modo, a tecnologia à base de silício aproxima-se a cada ano da estagnação tecnológica.

Esta limitação abre as portas ao desenvolvimento de tecnologias complementares ou alternativas ao silício que possam ocupar a vanguarda do desenvolvimento tecnológico durante as próximas décadas [13, 18]. Uma das mais promissoras abordagens é a de integrar elementos ópticos nos sistemas electrónicos convencionais, dando origem à opto-electrónica [11, 19, 20]. Algumas vantagens dos elementos ópticos correspondem à sua elevada largura de banda, baixo custo energético, baixo custo de produção e desempenho potencialmente superior [21]. A título de exemplo, os interconectores ópticos (tipicamente baseados em fibras ópticas) têm uma capacidade cerca de 1000 vezes maior de transportar informação digital do que os análogos electrónicos [22].

A grande dificuldade no que concerne a integração dos dispositivos ópticos nos circuitos integrados convencionais prende-se com o seu tamanho microscópico, por oposição ao tamanho nanoscópico dos componentes electrónicos [18, 22]. É neste sentido que a nanoplasmónica —e, em particular, os plasmões polaritões de superfície —surge como a opção mais natural para ultrapassar este problema, como será discutido de seguida.

1.1 Plasmões Polaritões de Superfície

A nanoplasmónica defini-se como a área de estudo dos fenómenos ópticos que ocorrem na vizinhança nanoscópica de superfícies metálicas [23]. Para compreender estes efeitos, considere-se, em primeiro lugar, que estes ocorrem a uma escala suficientemente pequena (da ordem dos nanómetros) para que qualquer onda electromagnética (EM) possa ser aproximada, nessa região, a uma onda plana. Por outro lado, assumam-se ainda que, em primeira aproximação, os electrões do metal onde esta incide são aproximadamente livres. Devido à oscilação deste campo EM (que, em geral, se propaga num

dieléctrico até incidir no metal), os electrões livres na superfície deste são periodicamente afastados relativamente aos iões da rede, o que dá origem a um movimento colectivo do gás de electrões, cujo *quantum* se denomina plasmão polaritão de superfície (*surface plasmon polariton*, SPP) [24, 25]. Este comportamento está representado de forma esquemática no esquema da figura 1.1.

Esta designação, que evidencia o acoplamento destas oscilações ao campo EM que as origina, reflecte o carácter tanto de onda electromagnética como de carga de superfície dos SPP's [23, 26]. Estes correspondem a quasi-partículas bosónicas e podem apresentar ainda propriedades quânticas, como o entrelaçamento ou o estreitamento (*squeezing*), que não têm um análogo clássico [27]. Alternativamente, os SPP's podem também ser excitados através de um feixe de electrões, ao invés de fotões [28] —na realidade, a primeira observação e análise de SPP's foi realizada por Rufus Ritchie, da Universidade do Tennessee, que se interessou por este fenómeno após observar que o espectro da perda de energia por parte de electrões que atravessavam uma superfície metálica era composto de linhas discretas, o que sugeria a manifestação de algum fenómeno quantificado. [26, 29].

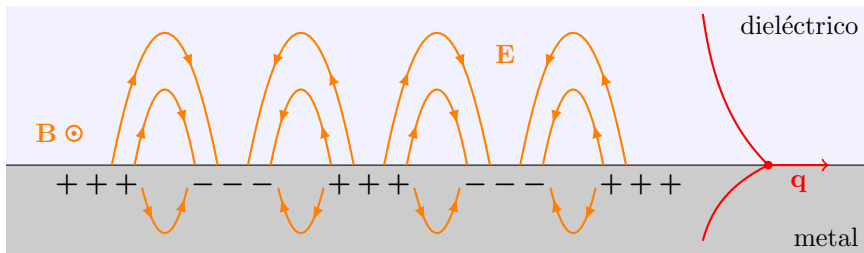


Figura 1.1: Representação esquemática do comportamento de um SPP na interface entre um dieléctrico e um metal.

As cargas livres à superfície reorganizam-se devido à interacção com um campo electromagnético, oscilando colectivamente com este. Este movimento colectivo propaga-se com um momento $\hbar\mathbf{q}$ na interface, e o campo eléctrico devido a este (perfil a vermelho, linhas de campo a laranja) decai rapidamente para longe da interface. Esquema baseado no original de O. Benson [24].

A nível quantitativo, estas ondas podem ser obtidas directamente como uma solução das equações de Maxwell [30, 31] para um sistema como o representado na figura 1.1. Realizando esse cálculo — como será feito no capítulo 3 para alguns casos particulares — obtém-se o comportamento dos campos eléctrico e magnético que descrevem o SPP. Dessa análise, chega-se ao resultado de que o seu campo magnético é transversal ao seu movimento, e está contido no plano da interface [25]. Por outro lado, o seu campo eléctrico é normal à superfície, bastante amplificado junto a esta (em relação ao campo incidente) e decai exponencialmente com o afastamento à mesma. A penetração deste campo no metal é muito menor do que a penetração no dieléctrico, devido ao efeito de blindagem das suas cargas livres. Esta natureza evanescente é particularmente importante, pois impede que a energia radie da superfície [25, 28, 32], e está na base de muitas aplicações interessantes deste fenómeno, como será discutido mais à frente.

Adicionalmente, a resolução das equações de Maxwell resulta em que a relação de dispersão típica dos SPP's seja obtida da equação [1, 25, 33]

$$q = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (1.1)$$

onde ε_1 e ε_2 são as permitividades dos meios vizinhos à interface considerada, e podem, em geral, ser dependentes da frequência (por exemplo, no caso dos metais). Esta expressão é muito interessante, pois permite retirar algumas informações importantes acerca dos comportamentos dos SPP's.

Em primeiro lugar, note-se que, se ε_1 e ε_2 são constantes (o que corresponde a meios dieléctricos não-dispersivos [30]), a relação de dispersão obtida corresponde essencialmente à da luz num meio com uma permitividade efectiva $\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2 / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}$, e os modos correspondentes não são plasmónicos, uma vez que não estão confinados à interface (podem reemitir-se para fora da mesma). Este resultado é apenas um reflexo do facto de não existirem cargas livres na interface entre dois dieléctricos, pelo que não poderão também existir SPP's.

Por outro lado, no caso em que pelo menos uma das permitividades é dependente da frequência, a equação (1.1) admite soluções sempre que a parte real da função dieléctrica muda de sinal através das interfaces [33, 34], de modo a que $\varepsilon_1\varepsilon_2 < 0$ e $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 < 0$. Este é o caso mais comum das interfaces dieléctrico/metal, visto que o primeiro meio é, geralmente, descrito por uma permitividade constante e positiva, enquanto que o segundo é descrito, segundo o modelo de Drude, por uma função da frequência da forma $\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$, onde ω_p é a sua frequência de plasma [1, 35, 36]. Fica claro que, nesta configuração, só são admitidas soluções plasmónicas para $\omega < \omega_p$. No regime oposto, a função dieléctrica do metal é positiva e este torna-se transparente à radiação.

De forma qualitativa, a necessidade de um metal para excitar plasmões de superfície pode justificar-se da seguinte maneira: para provocar este movimento oscilatório nos electrões livres da superfície do meio, a radiação tem que interagir localmente com os mesmos, ou seja, em regiões muito mais apertadas que o seu comprimento de onda; porém, existe um limite mínimo para o confinamento da radiação (i.e., o tamanho mínimo para o qual podemos focar um objecto, que corresponde a cerca de $\lambda/(2n)$, onde $n = \sqrt{\varepsilon}$ é o índice de refração do meio, e λ é o comprimento de onda da radiação), chamado “limite de difracção” da luz [37]. Este limite pode ser relacionado com o Princípio de Incerteza de Heisenberg, $\Delta p_x \Delta x \sim \hbar$ [38], observando que Δp_x está relacionado com o índice de refração da luz no meio, $\Delta p = 2\pi\hbar n/\lambda$. Porém, nos casos em que a constante dieléctrica ε tem uma parte real negativa, então n (e, conseqüentemente, Δp) tem um valor complexo, e o limite de difracção da luz deixa de ser verificado [34].

É por este motivo que os SPP’s surgem como a opção mais natural para interligar os componentes ópticos e electrónicos num só circuito: por um lado, estes conseguem interagir com a luz abaixo do seu limite de difracção (tipicamente, da ordem dos $\sim 100 - 1000$ nm), o que vai de encontro às escalas típicas dos componentes electrónicos actuais; por outro lado, a sua natureza híbrida entre radiação EM e superfícies de carga constitui uma ponte natural entre os dispositivos electrónicos actuais e os dispositivos plasmónicos desejados.

No entanto, a sua integração em circuitos integrados não é um passo trivial. O primeiro desafio da sua implementação corresponde à excitação dos SPP’s na interface desejada. Um outro resultado muito importante proveniente da equação (1.1) é o facto de o momento $q(\omega)$ de um SPP com uma determinada frequência ser maior do que o momento de um fotão com a mesma frequência ($q_0 = \omega/c$) [25, 28]. De facto, a dispersão obtida para os plasmões de superfície tem, qualitativamente, uma forma semelhante à representada na figura 1.2.¹

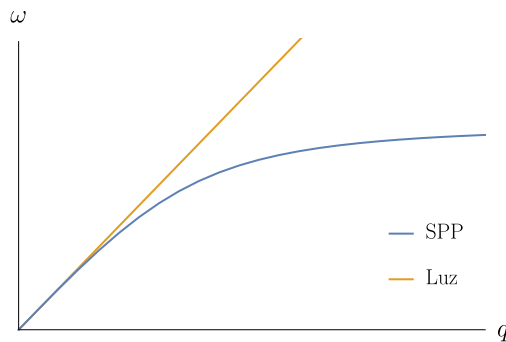


Figura 1.2: A azul está representada, de forma qualitativa, a relação de dispersão dos SPP’s, dada pela expressão (1.1); a laranja, está representada a relação de dispersão de um fotão, $\omega = cq$.

Esta diferença no momento está associado à ligação do SPP à superfície, sendo que uma maior frequência corresponde a um maior confinamento [28]. Esta diferença implica ainda que o SPP não pode radiar para o dieléctrico, o que explica porque é que o campo perpendicular à interface deve ser evanescente [23, 25, 28]. No entanto, esta desigualdade dos momentos resulta em que não seja possível criar um SPP directamente através da incidência de um fotão na superfície, pelo que, para

¹Esta é apenas uma representação qualitativa da dispersão, e só é válida para q não muito elevado. De facto, o limite assintótico quando q aumenta varia significativamente com a configuração considerada —podendo, por exemplo, tender para um valor constante ou continuar a aumentar indefinidamente. Este comportamento será estudado com algum detalhe no capítulo 3.

criar o SPP, esta diferença no momento que tem que ser compensada. Esta compensação pode ser feita de diversos modos. O mais comum envolve iluminar um filme fino metálico com recurso a reflexão interna total através de um prisma: a chamada configuração de Kretschmann-Raether [23, 25, 28, 32]. Métodos alternativos consistem em espalhamento através de defeitos topológicos na superfície, ou ainda a criação de componentes personalizados para esse fim, como sequências de lacunas, ondulação da superfície, ou inclusão de nanopartículas [25, 28].

O segundo desafio a ultrapassar está relacionado com o comprimento de propagação dos SPP's numa superfície. Quando a luz é convertida num SPP numa superfície metálica, este vai propagar-se mas, ao mesmo tempo, vai sofrer uma atenuação gradual, devida a perdas provenientes da absorção pelo metal. Esta absorção —relacionada com a parte imaginária da constante dieléctrica do metal— vai afectar directamente o comprimento de propagação do SPP [28]. Existem ainda outros processos menos significativos que se traduzem em perdas, como espalhamento em imperfeições na superfície ou nas fronteiras da mesma, e ainda devido ao aquecimento do metal devido a efeitos resistivos [22, 39]. A prata é o metal com as menores perdas no espectro visível, e permite que SPP's na sua superfície se possam propagar até 100 μm —podendo chegar a 1 mm na região quase-infravermelha (~ 1500 nm), frequência usada em telecomunicações [25].

Deste modo, o tamanho máximo do circuito está limitado pela distância de propagação dos SPP's, o que significa que os dispositivos presentes no circuito têm que ser necessariamente ainda mais pequenos, numa escala inferior ao limite de difracção da luz. Isto constitui um desafio importante, mas também traz vantagens, não só em termos de compactidade, como também no aumento das velocidades de operação e baixas latências e ainda nas baixas necessidades de potência óptica [21, 26]. Adicionalmente, é importante notar que quanto mais confinado está o SPP à superfície, mais forte será a absorção por parte do metal, e menor será o seu comprimento de propagação; no outro extremo, se o SPP não estiver suficientemente confinado, não ficará suficientemente “preso” à superfície, e poderá dissipar-se, por exemplo, na presença de um defeito [28]. É necessário então encontrar algum compromisso entre a propagação e o confinamento, de modo a fabricar circuitos robustos, mas nos quais a distância de propagação dos SPP's seja superior ao tamanho do circuito.

No passado, estas dificuldades eram de tal modo importantes que os SPP's não eram considerados viáveis para a construção de dispositivos fotónicos. Porém, nos últimos anos, já foi possível desenvolver componentes baseados em SPP's significativamente mais pequenos que a distância de propagação, desde guias (para controlar a propagação dos SPP's) até filtros de comprimento de onda, interruptores, moduladores ou *routers*, entre outros [22, 25, 28].

Por fim, importa referir que um efeito análogo ao anteriormente descrito pode ser observado em nanopartículas metálicas, ao invés de interfaces metal-dieléctrico. O exemplo mais comum consiste em nanopartículas de ouro ou prata —metais com a maior condutividade DC [34]— que devem ter dimensões mais pequenas que a distância de penetração do metal (~ 20 nm), mas maiores do que o chamado comprimento de não-localidade (~ 2 nm), que corresponde ao comprimento percorrido por um electrão com velocidade de Fermi ($v_F \sim 2 \times 10^6$ m/s) durante uma oscilação óptica [23]. Quando os electrões (em primeira aproximação, livres) pertencentes à superfície das nanopartículas metálicas sentem o campo devido à radiação EM, vão igualmente oscilar com a mesma, o que se traduz numa acumulação de cargas positivas num dos extremos da nanopartícula, e cargas negativas no extremo oposto. Cria-se então uma força de restauro contrária ao campo eléctrico da radiação. Assim, os electrões vão oscilar colectivamente com uma frequência que depende não só do balanço entre estas duas forças, como também da composição e forma da nanopartícula, e do material dieléctrico que a envolve [23].

O *quantum* destas oscilações corresponde igualmente a um SPP mas, ao contrário daqueles formados em interfaces, este não se propaga, pelo que se denomina SPP localizado. Ainda assim, estes SPP's apresentam algumas características comuns com os SPP's propagantes, como um campo eléctrico altamente amplificado e localizado [40, 41]. Este efeito é particularmente notável quando consideradas distribuições de nanopartículas. Nessas condições, esta amplificação é bastante complexa, sendo traduzida por uma distribuição não homogénea de campos eléctricos intensos e altamente localizados [23], que se caracterizam pela existência de pontos de maior amplificação denominados pontos quentes (*hot*

spots), e são devidos não só os factores de amplificação devido a cada nanopartícula, mas também a várias características do sistema, como a interferência construtiva de campos eléctricos de diferentes SPP's, e ainda morfologias específicas associadas à forma das nanopartículas, como zonas pontiagudas ou vales estreitos [23]. Estas características tornam estes SPP's muito úteis para diversas aplicações, como será discutido de seguida.

1.1.1 Aplicações de SPP's localizados

Como já discutido, o objectivo mais importante dos SPP's do ponto de vista deste trabalho corresponde à sua utilização em circuitos fotónicos. No entanto, para além das suas propriedades únicas até agora discutidas, estes apresentam ainda uma versatilidade notável, o que os torna ideais para as mais diversas aplicações tecnológicas —as mais importantes das quais serão brevemente apresentadas de seguida.

Estruturas fotónicas na Natureza e Arte A criação de estruturas capazes de tirar partido de determinadas propriedades ópticas é algo que já está otimizado há milhões de anos na Natureza. Muitas espécies animais e vegetais usam estas propriedades como vantagens evolutivas, muitas vezes alterando as suas propriedades ópticas como mecanismos de defesa contra predadores. As técnicas usadas nestas situações são muito variadas, desde estruturas de redes ou múltiplas camadas cristalinas (exemplo do reflexo prateado de alguns peixes, sendo a estrutura cristalina, neste caso, a guanina) a camadas com diferentes índices de refração (exemplo da coloração azul iridescente² de algumas espécies de borboletas —ver figura 1.3(a)—, sendo este efeito obtido através de camadas alternadas de cutícula e ar). Uma revisão extensiva destes fenómenos pode ser encontrada no artigo de Vukusic e Sambles [42].

Por outro lado, ainda antes de este fenómeno ser explicado, este já era usado, por exemplo, para a criação de arte, nomeadamente em vitrais coloridos. Esta aplicação propicia-se pelo facto de os SPP's localizados, quando em ressonância, absorverem e emitirem luz em frequências ópticas, visíveis a olho nu. Um exemplo desta aplicação é o *Lycurgus Cup* [ver figura 1.3(b)], datado do séc. XIV e exposto no *British Museum*. Esta taça tem a particularidade de que, quando iluminada por luz exterior à mesma (e que, portanto, chega ao observador reflectida na taça), apresenta uma cor verde mas, quando iluminada por luz interior à mesma (e, portanto, transmitida através da taça), apresenta uma cor vermelha. Este efeito é chamado de dicroísmo e ocorre devido ao facto de que a frequência de emissão dos SPP's em ressonância depende dos ângulos de incidência e de visualização [43] — neste caso em particular, os SPP's devem-se a uma liga de nanopartículas de ouro e prata na taça que constitui menos de 1% da sua constituição [44]. Em geral, devido a este efeito, um colóide com nanopartículas de prata transmite luz amarela, enquanto que se as partículas forem de ouro, a luz transmitida é vermelha [23]. Este comportamento levou a que estas nanopartículas fossem usadas para este fim desde a Idade Média. Outro exemplo deste efeito são os vitrais da Sainte Chappelle, em Paris, onde se pensa que as cores observadas são devidas a ressonâncias de SPP's em nanopartículas na sua constituição. A dependência da cor e intensidade da luz transmitida com os ângulos de incidência e de visualização foram usados artisticamente nestes vitrais [23], um exemplo dos quais pode ser visto na figura 1.3(c).

Técnicas de microscopia Uma das principais aplicações da amplificação do campo eléctrico na superfície de nanopartículas plasmónicas prende-se com o aumento da absorção ou emissão de moléculas na sua vizinhança, o que pode ser utilizado para o melhoramento de técnicas de espectroscopia. Alguns exemplos utilizam efeitos como o espalhamento Raman (*surface-enhanced Raman scattering*, SERS), a fluorescência (*surface-enhanced fluorescence*, SEF), a absorção no infravermelho (*surface-enhanced infrared absorption*, SEIRA) ou a actividade óptica (*surface-enhanced Raman optical activity*, SEROA) [47].

²Iridescência é uma propriedade de certos objectos cuja cor varia com a mudança do ângulo de observação.

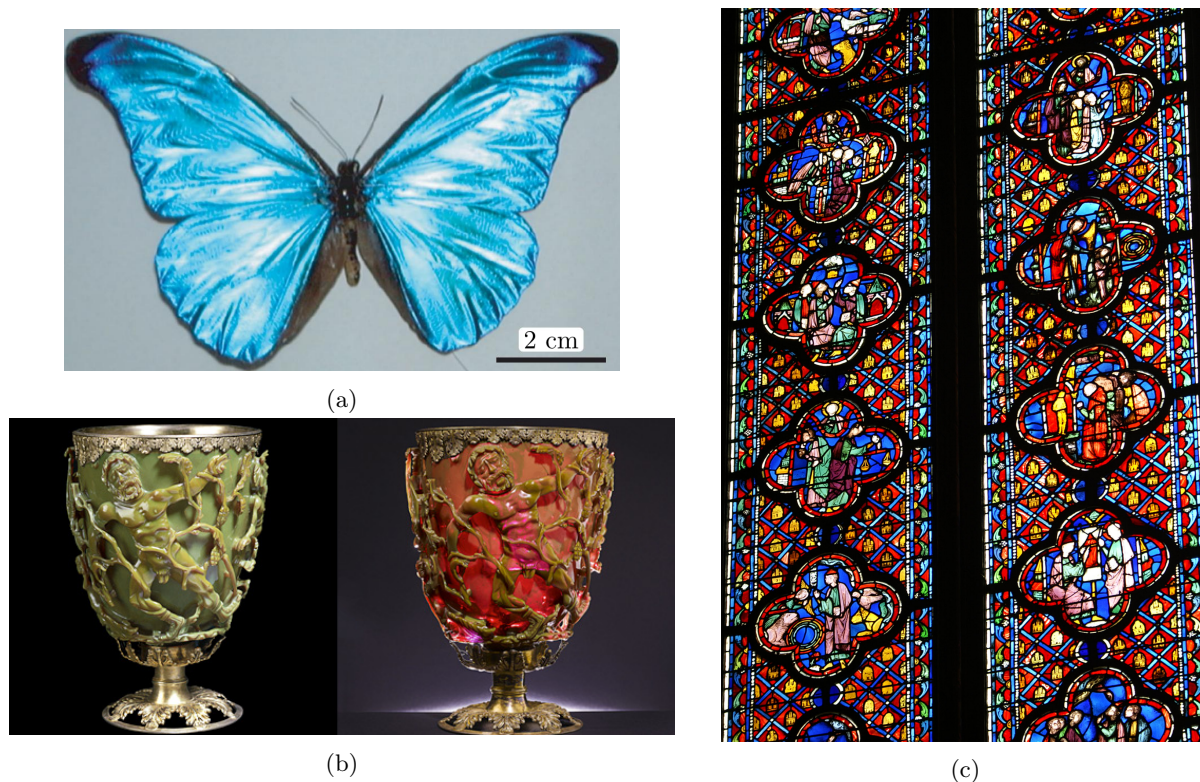


Figura 1.3: Exemplos de efeitos plasmônicos para fins naturais e artísticos. (a) Iridescência da borboleta *Morpho Rhetenor*. Fonte: [45] (adaptado). (b) *Lycurgus Cup*. À esquerda, sob iluminação exterior e, portanto, reflectida pela taça; à direita, sob iluminação interior, transmitida através da taça. Fonte: [44] (c) Exemplo de vitral da Sainte Chapelle, Paris. Fonte: [46].

Destes, aquele no qual o efeito dos SPP's é mais visível é o SERS. O espalhamento Raman (*Raman scattering*, RS) corresponde a um espalhamento inelástico entre a radiação e a matéria, no qual as moléculas, após absorverem um fóton (e , conseqüente, aumentarem a sua energia), transitam para um modo vibracional distinto, reemitindo o fóton com uma energia diferente. Dependendo se este fóton é emitido com menos ou mais energia, o espalhamento é chamado de Stokes ou anti-Stokes. Este efeito permite obter uma grande quantidade de informação acerca da matéria em estudo, através das suas características vibracionais, que constituem uma assinatura específica da mesma. Porém, o efeito Raman é muito fraco —a sua secção eficaz por molécula está na ordem de 10^{-30} cm², podendo chegar a 10^{-25} cm² sob certas condições de ressonância— o que limita a aplicabilidade desta técnica de espectroscopia [48].

Porém, incidindo um feixe laser numa superfície que, para além da amostra, contenha nanopartículas plasmônicas, estas vão amplificar o campo à sua volta, em particular o campo espalhado pelas moléculas, devido ao efeito Raman. Este aumento é particularmente forte quando o campo espalhado está em ressonância com o laser incidente e com a frequência de oscilação dos SPP's —para tal, nanopartículas de prata ou ouro são as mais indicadas, pois cumprem este requisito na região visível e quase-infravermelha do espectro EM, que é a região na qual operam os lasers mais comuns; para além disso, estes metais têm uma parte imaginária da constante dielétrica pequena, o que se traduz num amortecimento fraco durante a propagação na superfície. Para além deste efeito, a presença destas nanopartículas metálicas na superfície altera a polarizabilidade das mesmas, o que proporciona também, só por si, um aumento do efeito Raman [47]. Multiplicando estas duas contribuições, é possível obter secções eficazes por molécula até à ordem de 10^{-16} cm², o que corresponde a um aumento do efeito Raman em cerca de 14 ordens de grandeza [23, 47].

A maior contribuição para esta amplificação vem dos *hot spots*, apesar de estes comporem apenas uma pequena percentagem da amostra [49]. Assim, esta técnica pode ser aplicada a espectroscopia de

apenas uma molécula: esta poderá criar um sinal SERS suficientemente grande para ser visualizada, desde que esteja colocada sobre um *hot spot* [50]. Esta técnica é conhecida como *single molecule surface-enhanced Raman scattering* (SM-SERS), e funciona particularmente bem com a deposição de colóides de prata agregados aleatoriamente, com diferentes tamanhos e formas [51].

Por fim, um outro melhoramento do RS é chamado *tip-enhanced Raman scattering* (TERS), e também tira partido da alta amplificação do campo e do forte confinamento local que se verificam no SERS. Nesta técnica, uma pequena ponta metálica é colocada a alguns nanómetros do filme molecular, o que, por um lado, aumenta o sinal RS —verificando-se amplificações de 3 a 7 ordens de grandeza— e, por outro lado, permite ainda a obtenção de informação topológica da amostra [48], o que constitui uma vantagem adicional. Um exemplo da utilização desta técnica, onde se torna visível a sua utilidade, é apresentado na figura 1.4.

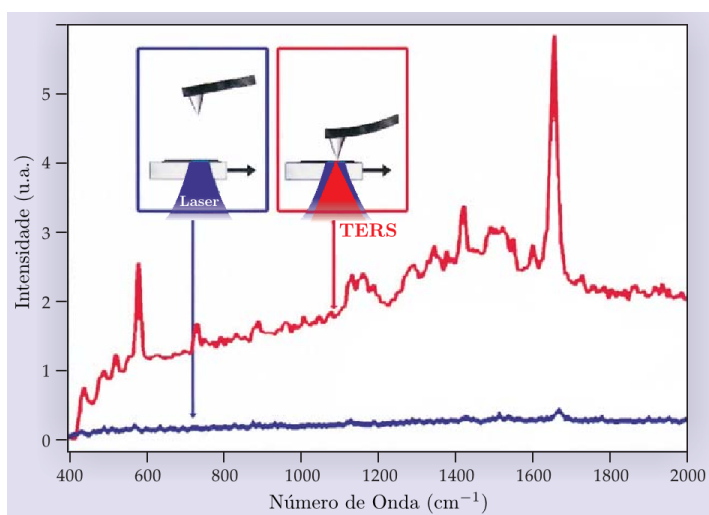


Figura 1.4: Comparação entre a *tip-enhanced Raman scattering* (TERS) com espectroscopia Raman “tradicional” de moléculas de *brilliant cresyl blue* (BCB) dispersas em vidro. A azul, a espectroscopia é realizada com a ponta de um microscópio de força atómica (*atomic force microscope*, AFM) relativamente afastada da superfície; a vermelho, é usada uma ponta metálica a alguns nanómetros da superfície. A presença da ponta metálica amplifica visivelmente o sinal Raman. Adaptado da referência [48]; figura original na referência [52].

Pinças Ópticas No que se refere ao estudo de moléculas individuais, conseguir prendê-las numa armadilha e manipulá-las constitui um procedimento experimental de grande interesse, pois tal método tem a capacidade de facilitar de forma evidente o estudo das suas propriedades. Nesse contexto, o primeiro dispositivo capaz de realizar tal procedimento foi desenvolvido em 1986, e denominado por pinça óptica (*optical tweezer*, OT)³ [54], que usa as forças produzidas por um feixe de luz fortemente focado para prender pequenos corpos. O seu funcionamento baseia-se no equilíbrio entre os gradientes de intensidade de campo eléctrico na direcção do foco gerados pelo feixe de luz, que mantém a partícula confinada, e a pressão da radiação exercida na partícula, que tende a “empurrá-la” para fora do foco [55]. Na situação em que as forças de gradiente dominam, a partícula fica efectivamente presa espacialmente.

Os OT’s tradicionais podem ser aplicados a partículas da ordem dos micrómetros [32]. Para partículas mais pequenas ainda (da ordem dos nanómetros, nomeadamente), este processo torna-se mais complicado, devido a dois efeitos adversos: por um lado (e assumindo que podemos considerar a partícula como sendo uma esfera de raio R), a intensidade das forças que prendem a partícula decrescem abruptamente (a profundidade do poço de potencial varia segundo uma lei proporcional a R^3), o que resulta numa armadilha mais fraca; por outro lado, a redução nas dimensões da partícula resulta numa diminuição do atrito no seu movimento devido às forças de arrasto viscoso, o que se traduz num aumento dos seus movimentos Brownianos. Na realidade, a energia das nanopartículas obedece a uma distribuição de Maxwell-Boltzmann, pelo que partículas com uma energia média de $k_B T$ (onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura da nanopartícula) podem atingir valores de energia muito mais elevados [32]. Assim, quando estes dois efeitos se tornam importantes, a própria

³Este desenvolvimento esteve na base da co-atribuição do Prémio Nobel da Física de 1997 a Steven Chu, “pelo desenvolvimento de métodos para arrefecer e prender átomos com luz laser” [53].

energia térmica das partículas, $k_B T$ pode ser suficiente para remover a partícula do poço [32,56]. Para compensar eventuais eventos de alta energia, Ashkin *et al.* sugeriram que, para uma armadilha eficaz, é necessário um poço da ordem de $10k_B T$ [54]. Para compensar estes efeitos, existem duas abordagens possíveis: aumentar o confinamento da armadilha, ou seja, aumentar a focagem do laser incidente (e assim diminuir a largura do poço) e/ou aumentar a profundidade do poço de potencial através do aumento da intensidade do laser. É neste sentido que os SPP's podem desempenhar um papel importante no desenvolvimento desta tecnologia.

Por um lado, os SPP's num filme fino metálico criam um campo óptico homogêneo [32], pelo que um padrão específico de SPP's —desenhado especificamente para um dado fim— pode criar um confinamento lateral otimizado do poço de potencial capaz de prender uma partícula. Por outro lado, a amplificação do campo na superfície dos SPP's contribui para que seja possível obter poços de potencial mais profundos recorrendo a intensidades da radiação emitida mais baixas [57]. Com uma intensidade do laser incidente de 10^7 W m^{-2} , foi possível obter armadilhamentos de várias horas —o que corresponde a uma diminuição de cerca de duas ordens de grandeza na intensidade necessária, relativamente a OT's tradicionais, para esferas do mesmo tamanho [56,57].

Um exemplo de um armadilhamento simples através deste processo está representado na figura 1.5, onde se observa uma esfera de poliestireno a ser capturada por um disco de ouro. Apesar deste exemplo usar discos de ouro da ordem dos micrómetros, estes não são ideais para armadilhar partículas ainda mais pequenas. Para tal, é preferível usar várias estruturas plasmónicas mais pequenas, e tirar partido do acoplamento entre os seus campos eléctricos. Para além do maior controlo topológico dos campos obtidos, a densidade metálica em cada disco pode ser diminuída, o que reduz o efeito do aquecimento do metal, e as consequentes forças térmicas que daí advém [56,57].

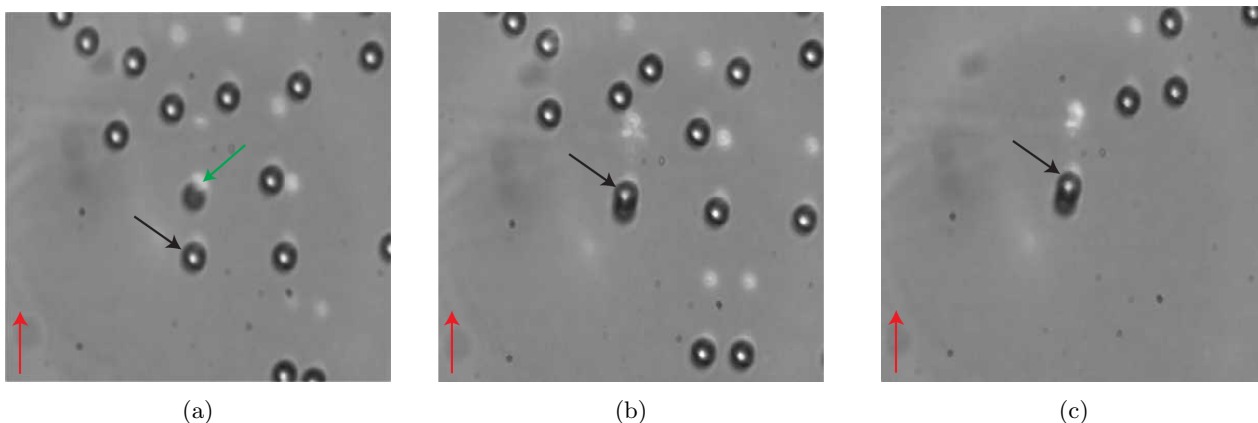


Figura 1.5: Na figura (a) está presente, assinalado a verde, um disco de ouro com diâmetro de $4.8 \mu\text{m}$ isolado, rodeado de esferas de poliestireno com diâmetro de $4.88 \mu\text{m}$. As imagens (b) e (c) representam a evolução temporal do esquema apresentado em (a). Apesar de existir um momento incidente (assinalado pela seta vermelha), uma das esferas fica presa sobre o disco de ouro, quando este é iluminado nas condições adequadas para excitar SPP's. Esta captura é mantida enquanto os discos de ouro estiverem a ser iluminados. Adaptado da referência [58].

Outras aplicações Neste breve resumo, o foco incidiu nas aplicações tradicionalmente mais ilustrativas da utilidade tecnológica (e até artística) dos SPP's. No entanto, estes têm muitas outras aplicações, desde nanopartículas para combate a tumores [59], até “opto-fluidotrónica”⁴ [60], LED's tão brilhantes como lâmpadas incandescentes [61,62] e LED's feitos de silício [63], “LASER's plasmónicos” (denominados SPASERS, *Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation*) [64] ou, inclusivamente, mantos de invisibilidade [65]. Uma revisão de muitas destas aplicações foi realizada por Harry Atwater e pode ser consultada na referência [66].

⁴*Fluidics* (fluidotrónica, numa tradução livre) corresponde a uma alternativa à electrónica baseada em correntes de fluídos. Opto-fluidotrónica corresponde à sua combinação com elementos ópticos —neste caso, plasmões de superfície— devido às suas propriedades térmicas [60].

1.2 Radiação Terahertz

No espectro electromagnético, a radiação terahertz localiza-se entre a radiação infravermelha média e a radiação microondas, numa gama de frequências⁵ tipicamente entre 0.1 e 30 THz [67, 68] (1 THz = 10^{12} Hz) —o que corresponde, em termos de comprimentos de onda, ao intervalo entre 10 μm e 3 mm.

Ao contrário das gamas vizinhas, a radiação terahertz foi, durante décadas, muito pouco explorada a nível tecnológico —criando-se o que alguns autores designam por um *gap* terahertz [69, 70]— principalmente devido à falta de materiais e aparelhos que respondessem de forma controlada a estímulos nesta frequência. [68]. De facto, hoje em dia ainda não existem comercialmente aparelhos que consigam criar, detectar ou manipular radiação terahertz de forma eficiente e controlada [70, 71], o que constitui um dos maiores desafios desta área. No entanto, nos últimos anos, os desenvolvimentos nas áreas da fotónica e da nanotecnologia têm permitido ultrapassar gradualmente alguns destes problemas [67]. Um exemplo importante destes avanços é o “*laser* de cascata quântica” (*quantum cascade laser*) [72], que permite gerar ondas contínuas na gama dos terahertz; outros desenvolvimentos têm sido alcançados ao nível de díodos [73, 74], de detectores [75] ou de fontes terahertz alternativas [76, 77]. No entanto, estes aparelhos, em geral, ainda não estão otimizados para a aplicação, pois têm usualmente tamanhos consideráveis, e muitas vezes apenas trabalham a temperaturas baixas [78]. Adicionalmente, a potência das fontes terahertz é, em geral, muito baixa, dificultando a sua manipulação e detecção [70, 78].

Ainda assim, esta gama de frequências é promissora para uma grande variedade de aplicações, o que tem atraído a atenção da comunidade científica nos últimos anos, e que se podem dividir em duas grandes áreas: sensoriamento e comunicação [67].

Começando pelas aplicações a nível de sensoriamento e técnicas de medição, uma das primeiras aplicações desta tecnologia ocorreu na astrofísica [79], concretamente para a observação do espectro de poeiras interestelares. No entanto, a principal aplicação da radiação terahertz a este nível corresponde à espectroscopia, uma vez que as vibrações inter-moleculares (principalmente de moléculas grandes, como proteínas ou DNA) têm tipicamente frequências nesta gama [80] —a espectroscopia terahertz funciona assim como um complemento à espectroscopia infravermelha que mede tipicamente vibrações intra-moleculares [67]. Por outro lado, esta radiação não é ionizante (ao contrário da radiação mais energética usualmente usada em medicina, como raios-X) e ainda assim permite obter imagens com uma resolução espacial maior do que a radiação de comprimento de onda maior (como a infravermelha), pelo que constitui um candidato ideal para imagiologia para aplicações biomédicas. Neste âmbito, tem sido estudada a utilização desta radiação em áreas que vão desde a medicina dentária [81] até à detecção de tecido cancerígeno [82–84]. Esta sensibilidade a vibrações moleculares torna a radiação terahertz também ideal em imagiologia no âmbito da segurança, nomeadamente para a detecção de drogas ou explosivos [67, 85]. Um exemplo está na figura 1.6(a), onde três substâncias diferentes (mas visualmente semelhantes) são facilmente distinguíveis através do seu espectro terahertz, visto que as moléculas que compõem cada uma das substâncias têm uma assinatura vibracional distinta. Adicionalmente, como o comprimento de penetração de radiação terahertz é superior à espessura típica de um envelope, esta técnica pode ser utilizada para analisar o seu conteúdo de forma não-destrutiva [86]. Por fim, esta radiação pode ainda ser usada para imagiologia em tempo real para a detecção de bens ilícitos [87] —nomeadamente em aeroportos e locais análogos. Visto que, em geral, as moléculas absorvem e emitem radiação terahertz com diferentes frequências [88], as imagens terahertz permitem detectar objectos com uma baixa percentagem de metal, como cerâmicas, o que não é possível com os raios-X tradicionais.

A outra grande área de aplicação da radiação terahertz diz respeito às comunicações. Em primeiro lugar, no que toca às comunicações sem fios, é importante referir que, de forma idêntica à Lei de

⁵Ao longo de todo o trabalho, e como habitual, a unidade Hz referir-se-á sempre a uma frequência linear, ou seja, aquela correspondente a $f = c/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda da radiação. Por conveniência, muitas vezes a frequência angular, $\omega = 2\pi f$, será expressa em Hz, mas o leitor deverá ter em consideração que este é um abuso de notação (equivalente a expressar ω em electrões-volt, por exemplo), e que, para obter a frequência angular (expressa em s^{-1}) é necessário multiplicar o valor indicado por um factor de 2π .

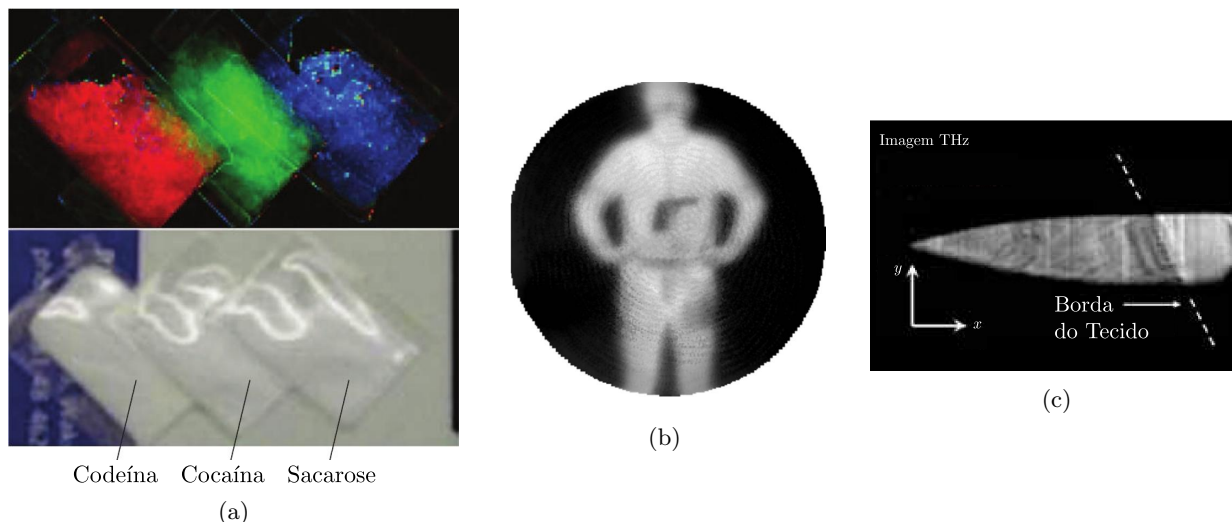


Figura 1.6: Exemplos de aplicação de radiação terahertz para imagiologia no âmbito da segurança. (a) Três amostras de 60 g de codeína, cocaína e sacarose quando vistas a olho nu (em baixo) e através do respectivo espectro na região terahertz (em cima). A cor é adicionada artificialmente. Fonte: [67] (adaptado). (b) Imagem terahertz de um ser humano com uma arma escondida sob roupa, captada a 8 m do alvo. Fonte: [89] (adaptado). (c) Imagem terahertz de uma faca cerâmica coberta por ganga escura (borda do tecido assinalada), objecto invisível aos raios-X. Fonte: [90] (adaptado).

Moore, a taxa de transmissão de informação duplica a cada 18 meses —esta é a chamada Lei de Edholm da Banda Larga [91, 92]. Extrapolando esta lei, é possível prever que, por volta de 2020, esta taxa chegue à ordem das dezenas de Gbit/s [92]; para satisfazer esta necessidade, tem vindo a ser estudada, com sucesso, a hipótese de utilizar para esse efeito a banda desocupada dos terahertz [93, 94], principalmente para comunicações de curto alcance, tirando partido do facto de esta gama ter uma maior largura de banda do que as frequências rádio ou microondas, e ser menos susceptível a efeitos de cintilação do que a radiação infravermelha [68, 95]. Por outro lado, a radiação terahertz tem também sido associada à opto-electrónica [68, 71, 96, 97] —o que constitui a mais importante aplicação desta do ponto de vista deste trabalho. A sua utilidade para essa finalidade pode ser motivada dada a sua posição no espectro EM: uma vez que esta se localiza entre a radiação infravermelha (associada à fotónica) e microondas (associada à electrónica), esta gama corresponde a uma ponte entre aparelhos fotónicos e electrónicos [78], o que a torna particularmente interessante para a aplicação em opto-electrónica. Neste sentido, os plasmões de superfície têm sido explorados para a criação de diversos elementos plasmónicos capazes de trabalhar eficazmente em frequências terahertz [96, 98–100].

Para este efeito, um dos materiais mais explorados nos últimos anos para a fabricação desse tipo de elementos tem sido o grafeno [68, 101], por diversos motivos —nomeadamente pelo facto de ser estruturalmente flexível, transferível e barato [68], introduzir perdas de inserção negligenciáveis [102] e os seus plasmões terem tipicamente frequências na gama dos terahertz [70]. O grafeno é um material bidimensional composto por átomos de carbono dispostos segundo uma estrutura cristalina do tipo “favo de mel” [103]. Apesar de este já ter uma longa história [104], apenas foi isolado experimentalmente em 2004 [105], o que valeu o Prémio Nobel da Física de 2010 a Andre Geim e Konstantin Novoselov [106]. A grande particularidade deste material corresponde ao facto de, nos chamados pontos de Dirac, as suas bandas de condução e valência serem degeneradas (pelo que o grafeno, efectivamente, tem um *gap* de energia nulo), e a relação de dispersão dos seus electrões ser linear⁶. Este comportamento resulta em que estes tenham uma massa efectiva nula (sendo chamados electrões de Dirac), e se movam com uma velocidade $v_F \simeq c/300$, chamada velocidade de Fermi [103, 107, 108]. Uma das mais importantes características do grafeno, do ponto de vista das suas propriedades electrónicas, é a sua energia de Fermi, E_F . No grafeno ideal, a energia de Fermi cruza o ponto de Dirac, pelo que, neste caso, a densi-

⁶As propriedades electrónicas do grafeno (e a sua relação de dispersão, em particular) serão exploradas com detalhe no capítulo 2.

dade de estados é nula e o grafeno é electricamente neutro [103, 109]. No entanto, a energia de Fermi do grafeno pode ser facilmente controlada, quer pela aplicação de uma voltagem [108], quer pela sua dopagem química [110], o que o torna um candidato ideal para aplicações tecnológicas, nomeadamente a nível de plasmónica.

1.3 Estrutura do Presente Trabalho

A discussão realizada até este ponto teve o objectivo de motivar e contextualizar o tema escolhido para este trabalho, tanto do ponto de vista da Física envolvida no mesmo, como no âmbito de futuras aplicações para as quais este trabalho visa contribuir. Finda esta discussão, será agora apresentada, de forma breve, a estrutura delineada para o mesmo.

Em primeiro lugar, e de modo a complementar e aprofundar alguns aspectos discutidos na introdução, os dois capítulos subsequentes têm uma índole mais introdutória, pretendendo apenas demonstrar algumas propriedades basilares que serão úteis ao longo do restante trabalho. Concretamente, no capítulo 2 são estudadas as principais propriedades electrónicas e ópticas do grafeno —sendo os resultados principais deste capítulo a sua estrutura de bandas e a sua condutividade. De seguida, e utilizando estes resultados, são estudados no capítulo 3 os modos plasmónicos permitidos em estruturas simples de grafeno, nomeadamente os casos de uma folha plana e de duas folhas paralelas deste material, ambas envolvidas por meios dieléctricos. Os resultados obtidos para estes dois casos serão de seguida generalizados para geometrias mais complexas, nomeadamente com a inclusão de metais.

Após este ponto, seguir-se-á a parte mais importante do trabalho, ou seja, aquela onde efectivamente se estudam nanoestruturas mais complexas à base de grafeno.

A primeira estrutura a ser considerada, no capítulo 4, será uma cunha infinita, metálica ou dieléctrica, envolvida por um meio dieléctrico. Primeiramente, esta cunha será estudada na sua forma mais simples, i.e., sem o grafeno, onde se determinarão os modos plasmónicos permitidos por essa configuração, e a condições necessárias para que estes existam. Seguidamente, será introduzido um revestimento de grafeno em toda a superfície da cunha, e serão estudados novamente os modos plasmónicos permitidos pela mesma, de modo a avaliar as diferenças entre os dois casos.

O problema seguinte a ser abordado, no capítulo 5, será o de uma superfície perfeitamente condutora. Em primeiro lugar, demonstrar-se-á que uma superfície lisa deste tipo não admite soluções plasmónicas, e que uma maneira de contornar este problema é o de introduzir ranhuras na mesma. Serão encontrados os modos plasmónicos permitidos pelo sistema, e será ainda calculada a sua reflectância para uma onda incidente arbitrária. De seguida, será igualmente introduzido grafeno no sistema, com uma determinada configuração, e será realizado um cálculo idêntico, quer para os modos plasmónicos admitidos, quer para a reflectância.

Por fim, no capítulo 6, serão estudadas estruturas ligeiramente diferentes, uma vez que, ao contrário das anteriores, serão exclusivamente compostas à base de tiras infinitas de grafeno. Em concreto, considerar-se-ão, em primeiro lugar, uma rede de difracção e, em segundo lugar, uma tira de grafeno isolada. Para ambos os casos, serão determinadas as propriedades ópticas do sistema através de um método analítico aproximado desenvolvido para este efeito, e cujos resultados são satisfatórios.

No final do trabalho, os principais resultados serão discutidos brevemente no capítulo 7, relativo às conclusões.

Propriedades Electrónicas e Ópticas do Grafeno

Uma vez que o objecto de estudo deste trabalho serão nanoestruturas à base de grafeno, o primeiro passo do seu desenvolvimento deverá ser o estudo das propriedades deste material isoladamente. Assim, neste capítulo serão, em primeiro lugar, analisadas as suas propriedades electrónicas —nomeadamente qual a sua estrutura de bandas— e, de seguida as suas propriedades ópticas —concretamente a sua condutividade. Os resultados derivados neste capítulo serão usados recorrentemente ao longo do restante trabalho.

2.1 Propriedades Electrónicas

Os átomos do carbono ${}_6\text{C}$ têm 4 electrões de valência, pelo que, isoladamente, apresentam uma configuração electrónica $[\text{C}] = 1s^2 2s^2 2p^2$. Porém, na estrutura do grafeno, os electrões das camadas $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ formam uma orbital híbrida sp^2 , que tem a forma de três lóbulos no plano xy (plano formado pelos átomos) separados entre si por 120° . Esta orbital pode formar ligações σ com a mesma orbital dos três átomos vizinhos, o que resulta na estrutura “favo de mel” planar representada na figura 2.1(a). O electrão de valência que sobra ocupa uma orbital p_z , perpendicular ao plano dos átomos de carbono. Na grafite, existem vários planos hexagonais de carbono empilhados verticalmente, ligados uns aos outros através de ligações π entre os átomos que populam a respectiva orbital p_z . Porém, no grafeno, estes electrões permanecem desemparelhados, o que resulta em propriedades electrónicas singulares [101, 103, 108].

A estrutura cristalográfica do grafeno pode ser descrita por uma rede triangular com base, ou, equivalentemente, como a sobreposição de duas sub-redes triangulares A e B semelhantes (descritas pelos mesmos vectores da base, \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2), deslocadas uma da outra por um vector $\boldsymbol{\delta}$. Esta estrutura está representada na figura 2.1(b). Estes três vectores descrevem totalmente a estrutura do grafeno, já que é possível obter a posição de qualquer átomo da rede através de combinações lineares de coeficientes inteiros destes três vectores, a partir da localização de um deles.

Dentro de uma mesma rede, todos os átomos são equivalentes entre si, ou seja, são indistinguíveis uns dos outros; contudo, os átomos das sub-redes A e B podem ser distinguidos através da direcção das suas ligações com os átomos vizinhos —assim, os átomos de sub-redes diferentes não são equivalentes, e por isso estão representados com recurso a cores diferentes na figura 2.1(a).

Com o recurso à figura 2.1(b), é simples determinar que, de acordo com a escolha efectuada,

$$\mathbf{a}_1 = a(1, 0), \quad \mathbf{a}_2 = a\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right), \quad \boldsymbol{\delta} = a_0(0, 1), \quad (2.1)$$

sendo $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a_0\sqrt{3} \approx 0.246 \text{ nm}$ [103] a constante da rede.

Verifica-se imediatamente do esquema da figura 2.1(b) que o grafeno tem dois átomos por célula unitária. Como habitual, é útil encontrar a rede recíproca desta, descrita pelos vectores da base \mathbf{b}_j tais que $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ ($i, j = 1, 2$). Encontra-se facilmente que estes devem ter coordenadas

$$\mathbf{b}_1 = b\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right), \quad \mathbf{b}_2 = b(0, 1), \quad b \equiv \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} = \frac{4\pi}{3a_0}, \quad (2.2)$$

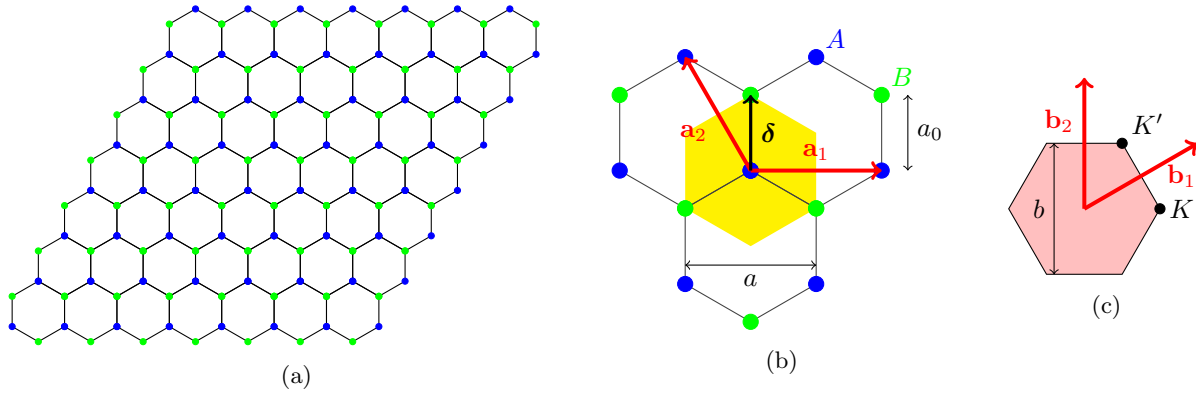


Figura 2.1: (a) Representação esquemática de parte de uma folha de grafeno. Os átomos das duas sub-redes A e B estão representados com cores diferentes, evidenciando que os mesmos não são equivalentes. (b) Representação esquemática dos vectores da base da estrutura triangular dos átomos da sub-rede A , \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , a vermelho; a célula unitária de Wigner-Seitz [35], a amarelo; o vector que relaciona as duas sub-redes, $\boldsymbol{\delta}$, a preto. (c) Representação esquemática dos vectores da base da rede recíproca do grafeno, \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , a vermelho; a célula unitária de Wigner-Seitz, que corresponde à 1ª Zona de Brillouin a rosa; estão ainda representados os pontos de Dirac K e K' , que serão estudados neste capítulo.

de onde se conclui que a rede recíproca do grafeno é também hexagonal, estando a sua primeira zona de Brillouin representada na figura 2.1(c).

De modo a encontrar as propriedades electrónicas do grafeno, é necessário compreender de que forma os seus átomos interagem entre si. Para tal, considere-se um átomo da sub-rede A na origem das coordenadas, que não interage com nenhum dos vizinhos. A orbital p_z deste átomo (responsável pelas interacções, pois está apenas meia cheia) pode ser descrita por uma função de onda $\phi(\mathbf{r})$, bem localizada em torno de \mathbf{r} . Este átomo é equivalente a todos os outros átomos da sub-rede A , ou seja, todos aqueles átomos que podem ser obtidos a partir da origem por uma translação segundo um vector da rede $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$ (n_1 e n_2 são quaisquer números inteiros). Assim, a orbital p_z de qualquer átomo da sub-rede A numa posição \mathbf{R}_n é dada por $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$. Do mesmo modo, e visto que, por um lado, os átomos das sub-redes A e B são quimicamente idênticos, e, por outro lado, qualquer átomo da sub-rede B pode ser obtido através de uma translação de $\boldsymbol{\delta}$ a partir de um átomo de A , então as orbitais p_z dos átomos da sub-rede B são descritas por funções $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \boldsymbol{\delta})$.

Até agora não foi considerada qualquer interacção entre os átomos, pelo que cada um destes constitui um sistema isolado, descrito pela sua própria função de onda. Porém, quando é “ligada” a interacção entre os diferentes átomos da rede, o sistema vai passar a ser constituído por todos os átomos, e vai passar a ser descrito por uma única função de onda. Se a interacção entre estes átomos é suficientemente fraca (correspondendo a longas distâncias interatómicas), pode ser considerado, em primeira aproximação, que a função de onda total é uma combinação das respectivas funções de onda de partícula única correspondentes às orbitais dos átomos não-interactivos $\phi(\mathbf{r})$. Este limite é chamado de aproximação dos electrões fortemente ligados (modelo *tight-binding*) [35,36], e determina que a função de onda total deve ter a forma

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n a_n \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) + \sum_n b_n \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \boldsymbol{\delta}) \quad (2.3)$$

Assim, em geral, se cada sub-rede A e B é composta por N átomos, a expansão da função de onda nesta base tem $2N$ coeficientes a_n e b_n que necessitam de ser determinados. Porém, os átomos de cada sub-rede estão relacionados por uma simetria de translação segundo um vector \mathbf{R}_n , pelo que a função de onda associada a cada uma delas tem que respeitar o Teorema de Bloch [35,36]. Esta simetria restringe os coeficientes a_n e b_n (à excepção de uma constante) de modo a que as funções de onda de cada rede tenham a forma

$$\psi_{\mathbf{k}}^A(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \quad \psi_{\mathbf{k}}^B(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \boldsymbol{\delta}), \quad (2.4)$$

o que significa que a função de onda global da rede total (composta pelas sub-redes A e B) tem a forma

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \alpha\psi_{\mathbf{k}}^A(\mathbf{r}) + \beta\psi_{\mathbf{k}}^B(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} [\alpha\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) + \beta\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \boldsymbol{\delta})]. \quad (2.6)$$

Esta simetria permite reduzir o número de parâmetros da combinação linear de $2N$ para apenas dois, α e β . O desafio é, como tal, encontrar a forma explícita destes estados (ou seja, determinar estas constantes), e ainda a sua energia, $E(\mathbf{k})$. Para tal, é necessário utilizar a equação de Schrödinger [111],

$$H\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

onde H é o Hamiltoniano do sistema. Fazendo o produto interno da equação anterior por $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$, obtém-se

$$\int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)H\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

ou, expandindo explicitamente $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ segundo a equação (2.6),

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \left[\alpha \int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)H\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) + \beta \int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)H\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \boldsymbol{\delta}) \right] = \\ & = E(\mathbf{k}) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \left[\alpha \int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) + \beta \int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \boldsymbol{\delta}) \right]. \end{aligned} \quad (2.9)$$

É necessário neste ponto resolver cada um dos quatro integrais da equação anterior. Começando pelo mais simples,

$$\int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \quad (2.10)$$

representa a sobreposição entre as funções de onda das orbitais centradas em \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 . Em particular, no caso em que $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, o valor deste integral é 1, considerando que as funções $\phi(\mathbf{r})$ estão normalizadas. Por outro lado, à medida que $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ aumenta (isto é, que as orbitais cuja sobreposição está a ser avaliada se afastam), o valor deste integral deve diminuir consideravelmente. Assim, em limite, pode ser considerado que não existe sobreposição entre orbitais centradas em átomos diferentes, pelo que o valor do integral acima apresentado é $\delta_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2}$. Em particular, no caso da equação (2.9),

$$\int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \delta_{\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_m}, \quad \int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \boldsymbol{\delta}) = 0. \quad (2.11)$$

Por outro lado, os integrais do tipo

$$\int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)H\phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \quad (2.12)$$

representam a interação produzida pelo Hamiltoniano entre as orbitais centradas em \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 . No caso particular em que $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, este integral corresponde à energia da orbital centrada nesse ponto, ϵ , que é igual em qualquer átomo da rede. Porém, existe a liberdade de redefinir a referência da escala da energia, pelo que pode ser considerado que, por simplicidade, $\epsilon \equiv 0$. Por outro lado, à medida que $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ aumenta, é igualmente esperado que o valor deste integral diminua rapidamente. Assim, em primeira ordem, pode ser considerado que existe interação apenas entre primeiros vizinhos, e que esta interação tem uma energia $-t$ (denominada energia de *hopping*). No caso da equação (2.9), os primeiros vizinhos a ser considerados no integral podem ser encontrados com o auxílio da figura 2.2(a), obtendo-se

$$\int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)H\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \equiv 0, \quad (2.13)$$

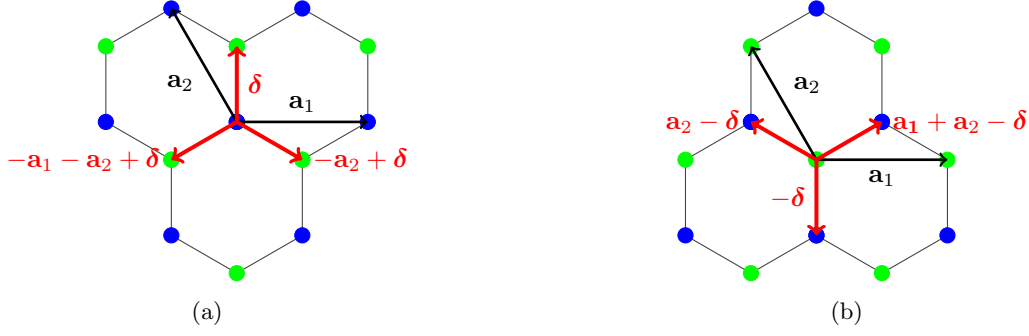


Figura 2.2: Primeiros vizinhos, assinalados a vermelho, de um átomo: (a) da sub-rede A; (b) da sub-rede B.

$$\int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) H \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \boldsymbol{\delta}) = -t[\delta_{\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_m} + \delta_{\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_m - \mathbf{a}_2} + \delta_{\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_m - \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2}]. \quad (2.14)$$

Utilizando os resultados (2.11), (2.13) e (2.14), a equação (2.9) toma a forma

$$\alpha E(\mathbf{k}) = -t\beta \left[1 + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} \right] \equiv -t\beta g(\mathbf{k}), \quad (2.15)$$

onde se define

$$g(\mathbf{k}) \equiv 1 + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)}. \quad (2.16)$$

Analogamente, fazendo o produto interno da equação (2.7) por $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m - \boldsymbol{\delta})$, e observando que os primeiros vizinhos de um átomo da sub-rede B podem ser obtidos da figura 2.2(b), segue do mesmo modo que

$$\beta E(\mathbf{k}) = -t\alpha \left[1 + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} \right] = -t\alpha g^*(\mathbf{k}). \quad (2.17)$$

Das equações (2.15) e (2.17), pode ser construído o sistema de equações

$$\begin{bmatrix} 0 & -tg(\mathbf{k}) \\ -tg^*(\mathbf{k}) & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = E(\mathbf{k}) \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}; \quad (2.18)$$

comparando este sistema com a equação de Schrödinger [equação (2.7)], obtém-se a representação matricial do Hamiltoniano no espaço dos momentos,

$$H = \begin{bmatrix} 0 & -tg(\mathbf{k}) \\ -tg^*(\mathbf{k}) & 0 \end{bmatrix}, \quad (2.19)$$

bem como a representação vectorial dos estados $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = [\alpha \ \beta]^T$, ambos escritos na base das funções de onda $\{\psi_{\mathbf{k}}^A(\mathbf{r}), \psi_{\mathbf{k}}^B(\mathbf{r})\}$. Por sua vez, como a matriz que representa o Hamiltoniano tem dimensão 2×2 , existem duas funções $E(\mathbf{k})$ que são solução da equação de Schrödinger —denominadas banda de valência, de menor energia, e banda de condução, de maior energia. Estas correspondem aos valores próprios do Hamiltoniano, dados por

$$E(\mathbf{k}) \equiv E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t|g(\mathbf{k})|. \quad (2.20)$$

Usando a forma explícita de $g(\mathbf{k})$, dada pela equação (2.16), juntamente com as expressões para os vectores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 [equação (2.1)], as relações de dispersão das bandas de condução (+) e de valência (−) são dadas por

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) + 2 \cos[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)]} \quad (2.21)$$

$$= \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(ak_x) + 4 \cos\left(\frac{a}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_y\right)}, \quad (2.22)$$

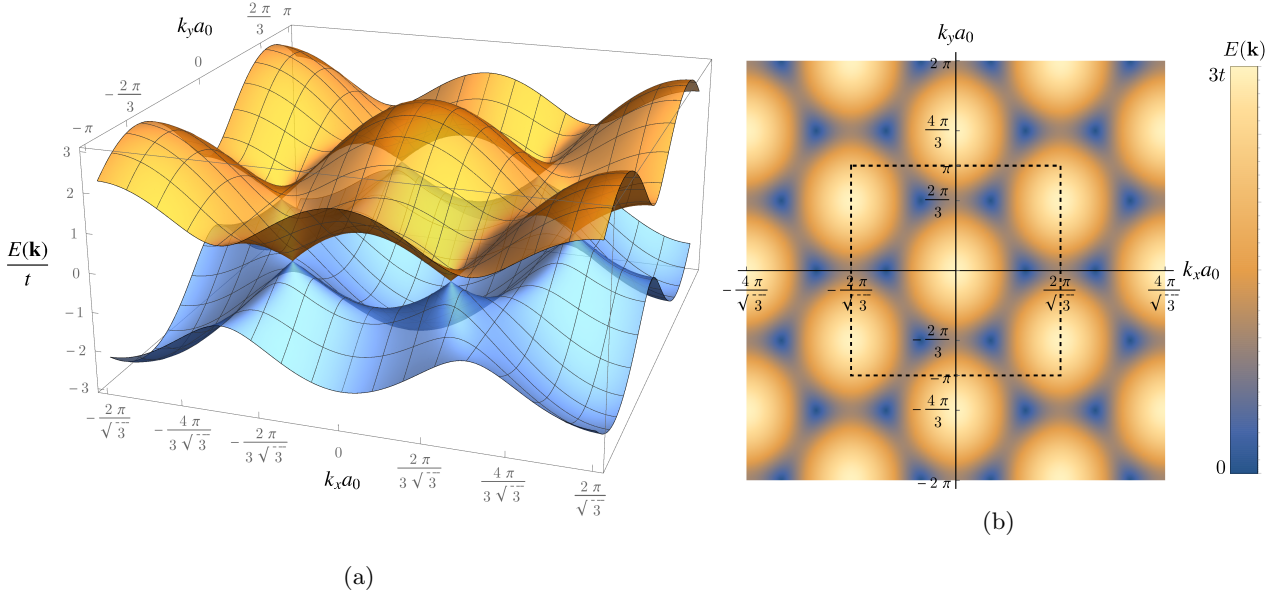


Figura 2.3: (a) Representação tridimensional das bandas de condução (laranja) e valência (azul) do grafeno, calculadas com base na equação (2.22), onde é possível ver que estas são degeneradas em pontos de alta simetria do espaço recíproco; (b) Representação de densidade da energia da banda de condução do grafeno [$E_+(\mathbf{k})$], onde é possível visualizar de forma clara a forma hexagonal da rede recíproca deste cristal; a tracejado está representada a região do espaço recíproco que delimita a representação tridimensional da figura (a).

onde $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$. Uma representação tridimensional das funções $E_{\pm}(\mathbf{k})$ está apresentada na figura 2.3.

Uma vez conhecida a relação de dispersão de cada uma das bandas, é possível encontrar os coeficientes α e β que descrevem a função de onda associada a cada uma. Das equações (2.18) e (2.20), vem que

$$-\beta t g(\mathbf{k}) = \pm t |g(\mathbf{k})| \alpha \quad \Rightarrow \quad \beta = \mp \alpha \sqrt{\frac{g^*(\mathbf{k})}{g(\mathbf{k})}}, \quad (2.23)$$

pelo que, após normalização, se obtém os estados

$$\begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \mp \sqrt{\frac{g^*(\mathbf{k})}{g(\mathbf{k})}} \end{bmatrix}, \quad (2.24)$$

ou, de outra maneira,

$$\Psi_{\mathbf{k}, \pm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \left[\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \mp \sqrt{\frac{g^*(\mathbf{k})}{g(\mathbf{k})}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \boldsymbol{\delta}) \right], \quad (2.25)$$

respectivamente para cada um dos casos \pm da equação (2.20). Uma derivação alternativa e mais elegante destes resultados, realizada com recurso ao formalismo de segunda quantização, está apresentada no Apêndice A.

Note-se agora que o comportamento da relação de dispersão é particularmente interessante perto de alguns pontos da rede recíproca, nomeadamente os pontos K e K' (denominados pontos de Dirac), representados na figura 2.1(c). No espaço recíproco, a sua posição é dada pelos vectores \mathbf{K} e \mathbf{K}' , dados por

$$\mathbf{K} = b \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 0 \right) = \frac{4\pi}{3a} (1, 0), \quad \mathbf{K}' = b \left(\frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{1}{2} \right) = \frac{4\pi}{3a} \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right). \quad (2.26)$$

Em primeiro lugar, verifica-se facilmente que $E_{\pm}(\mathbf{K}) = E_{\pm}(\mathbf{K}') = 0$. Assim, nestes pontos, as bandas de condução e de valência são degeneradas.

Em segundo lugar, considere-se um ponto $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$, na vizinhança do ponto K (ou seja, com $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$). Para encontrar a relação de dispersão na vizinhança deste ponto —que corresponde a uma dispersão de baixa energia—, é necessário determinar qual o valor da função $g(\mathbf{k}) = g(\mathbf{K} + \mathbf{q}) \equiv g_{\mathbf{K}}(\mathbf{q})$. Assim,

$$g_{\mathbf{K}}(\mathbf{q}) = 1 + e^{-i\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{K} + \mathbf{q})} + e^{-i(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \cdot (\mathbf{K} + \mathbf{q})} \quad (2.27)$$

$$\simeq 1 + e^{-i\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{K}} [1 - i\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{q}] + e^{-i(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{K}} [1 - i(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{q}], \quad (2.28)$$

onde, na última igualdade, foi usada uma expansão de Taylor de primeira ordem nas exponenciais lineares em \mathbf{q} , justificada pelo facto de $|\mathbf{q}|$ ser tão pequeno quanto necessário para esta ser uma boa aproximação.

Usando as coordenadas dos vectores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{K} [equações (2.1) e (2.26)], chega-se facilmente aos resultados

$$e^{-i\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{K}} = e^{i2\pi/3} = -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2}, \quad e^{-i(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{K}} = e^{-i2\pi/3} = -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2}. \quad (2.29)$$

Escrevendo ainda $\mathbf{q} = (q_x, q_y)$, obtém-se

$$g_{\mathbf{K}}(\mathbf{q}) = \frac{\sqrt{3}}{2} a(-q_x + iq_y). \quad (2.30)$$

Assim, o Hamiltoniano (2.19) de baixa energia, perto do ponto K , $H_{\mathbf{K}}$, é dado por

$$H_{\mathbf{K}}(\mathbf{q}) = -\frac{\sqrt{3}}{2} at \begin{bmatrix} 0 & -q_x + iq_y \\ -q_x - iq_y & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.31)$$

É usual definir a velocidade de Fermi [1],

$$v_F \equiv \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{at}{\hbar} \approx \frac{c}{300}, \quad (2.32)$$

e utilizar as matrizes de Pauli dadas por [112]

$$\sigma_x \equiv \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y \equiv \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad (2.33)$$

de modo a reescrever o Hamiltoniano (2.31) na forma

$$H_{\mathbf{K}}(\mathbf{p}) = v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \quad (2.34)$$

o qual está escrito agora em função do momento linear $\mathbf{p} \equiv \hbar \mathbf{q} = \hbar q_x \hat{\mathbf{x}} + \hbar q_y \hat{\mathbf{y}}$, com $\boldsymbol{\sigma} = \sigma_x \hat{\mathbf{x}} + \sigma_y \hat{\mathbf{y}}$. A relação de dispersão para as duas bandas na vizinhança do ponto K obtém-se do cálculo dos valores próprios da matriz anterior, de onde se obtém simplesmente

$$E_{\mathbf{K}, \pm}(\mathbf{p}) = \pm v_F p. \quad (2.35)$$

Repetindo este processo na vizinhança de K' , tem-se agora

$$g_{\mathbf{K}'}(\mathbf{q}) = \frac{\sqrt{3}}{2} a(q_x + iq_y), \quad (2.36)$$

o que leva ao Hamiltoniano de baixa energia

$$H_{\mathbf{K}'}(\mathbf{q}) = -\frac{\sqrt{3}}{2} at \begin{bmatrix} 0 & q_x + iq_y \\ q_x - iq_y & 0 \end{bmatrix} = -v_F \boldsymbol{\sigma}^* \cdot \mathbf{p}, \quad (2.37)$$

e, finalmente, às relações de dispersão

$$E_{\mathbf{K}',\pm}(\mathbf{p}) = \pm v_F p, \quad (2.38)$$

iguais às verificadas para o ponto K .

A representação tridimensional das bandas de energia perto destes pontos está apresentada na figura 2.4, bem como uma representação bidimensional de um corte destas bandas onde estão contidos um ponto K e um ponto K' , nos quais foi também sobreposto o gráfico correspondente à aproximação agora realizada para cada um deles. Da análise destas figuras, é possível concluir que a aproximação é válida perto dos pontos de Dirac.

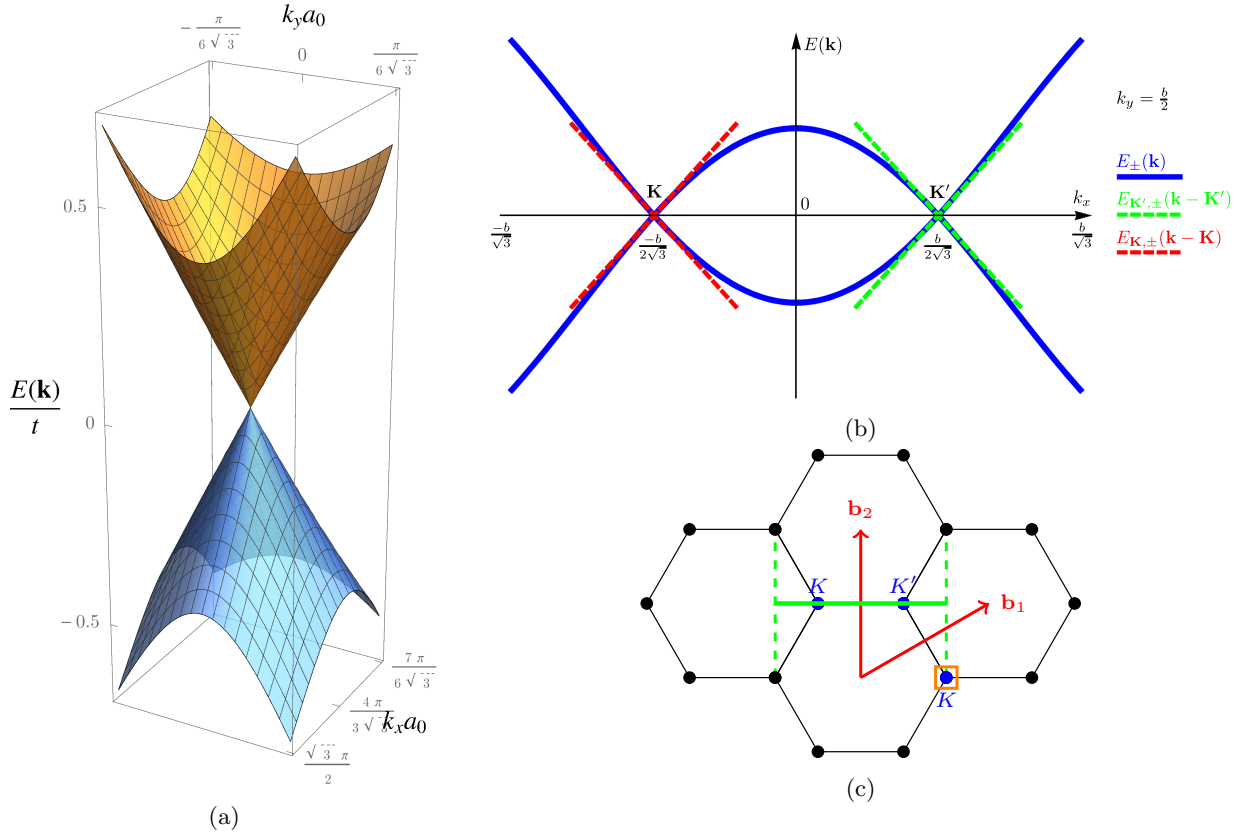


Figura 2.4: (a) Representação 3D das bandas de energia do grafeno na vizinhança de um ponto de Dirac, calculadas com base na expressão (2.22), onde se pode ver a sua forma cónica perto de um ponto K (a banda tem a mesma forma na vizinhança de um ponto K'). (b) A azul, corte da banda tridimensional do grafeno para o plano $k_y = b/2$, num domínio $k_x \in [-b/\sqrt{3}, b/\sqrt{3}]$ (este domínio contém um ponto K e um ponto K' , devidamente assinalados na figura); a verde (vermelho), a aproximação em primeira ordem em $|\mathbf{k} - \mathbf{K}'|$ ($|\mathbf{k} - \mathbf{K}|$) da relação de dispersão na vizinhança do ponto K' (K), calculada com base na expressão (2.38) [(2.35)]. (c) A verde, está assinalado, no plano $k_x k_y$, o domínio onde foi realizado o corte apresentado na figura (b); a laranja, está representada no mesmo plano, à escala, a região correspondente ao gráfico da figura (a).

A grande particularidade destes resultados é que, perto dos pontos K e K' , a energia dos electrões no grafeno é proporcional ao seu momento linear p , dando origem aos cones visíveis na figura 2.4(a). Esta dispersão é muito semelhante à obedecida pelos fótons, dada por $E = pc$; a semelhança entre estas duas dispersões, permite interpretar que, nesta região, os electrões se comportam como partículas sem massa¹, movendo-se com uma velocidade efectiva $v_F \approx c/300$. Este é um resultado muito importante e que está na base do grande interesse da comunidade científica por este material ao longo, principalmente, da última década [1, 103, 108].

¹De facto, os pontos K e K' do grafeno são denominados “pontos de Dirac” porque, perto destes pontos, os electrões são descritos pela equação de Dirac para partículas sem massa de *spin* 1/2 [103].

2.2 Propriedades Ópticas

Determinadas as bandas de energia do grafeno, que assumem uma importância fundamental nas suas propriedades electrónicas, o objectivo desta secção é estudar a condutividade óptica do grafeno, uma vez que esta tem uma importância fundamental nas propriedades plasmónicas deste material.

A condutividade σ de um material define-se como a relação entre o campo eléctrico \mathbf{E} aplicado num ponto e a densidade² de corrente \mathbf{K} produzida no mesmo, ou seja, [31]

$$\mathbf{K}(\mathbf{r}) = \sigma \mathbf{E}(\mathbf{r}). \quad (2.39)$$

A equação anterior denomina-se Lei de Ohm. Nesta equação, a condutividade é, em geral, um tensor, onde o elemento σ_{ij} simboliza a relação entre a corrente produzida na direcção i através de um campo eléctrico aplicado na direcção j ; no entanto, visto que o grafeno livre é isotrópico [1], será considerado que $\sigma_{ij} = \sigma \delta_{ij}$, simplificando assim o problema.

Torna-se agora claro que, de modo a encontrar uma expressão para a condutividade do grafeno, é necessário avaliar a densidade de corrente induzida na sua superfície aquando da incidência de um campo eléctrico na mesma. Considere-se, deste modo, um sistema composto por uma folha de grafeno e um campo eléctrico externo dependente do tempo, de frequência ω , dado por $\mathbf{E}(t) = E_0 \cos(\omega t) \hat{\mathbf{x}} \equiv E_x(t) \hat{\mathbf{x}}$, apontando arbitrariamente segundo x .

O Hamiltoniano H_0 do sistema livre (sem o campo eléctrico aplicado) é, perto do ponto K do grafeno, dado pela expressão (2.34). Por outro lado, o campo eléctrico aplicado introduz um termo adicional V com a forma de um dipolo eléctrico, que descreve a interacção entre os electrões do grafeno e o campo eléctrico. Somadas as duas contribuições, o Hamiltoniano total H tem a forma

$$H = H_0 + V, \quad (2.40)$$

onde se define

$$H_0 \equiv v_F \hbar \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad V \equiv \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t) = exE_x(t). \quad (2.41)$$

Naturalmente, a densidade de corrente induzida na superfície do grafeno será o valor médio do operador corrente \hat{j} avaliado nos estados próprios do Hamiltoniano H . Na direcção x , o operador corrente é dado por

$$\hat{j}_x = -ev_F \sigma_x, \quad (2.42)$$

tal como demonstrado no Apêndice B. De modo a encontrar o valor médio de \hat{j}_x , é apropriado introduzir neste ponto o formalismo de segunda quantificação, indicado para tratar problemas de muitos corpos [113]. Para tal, considere-se, em primeiro lugar, uma base de estados de partícula única $|\mathbf{k}\lambda\rangle$, caracterizada pelos números quânticos do problema — neste caso, estes são \mathbf{k} , que denota o vector de onda, e λ , que denota a banda. Uma escolha natural para esta base é a dos estados próprios de H_0 . Tal como discutido anteriormente, é simples verificar que o Hamiltoniano livre admite duas bandas de energia (denotadas, daqui em diante, por $\lambda = \pm 1$, onde o sinal ‘+’ se refere à banda de condução, e o sinal ‘-’ à banda de valência), com valores próprios $\epsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ e estados próprios $|\phi_{\mathbf{k}\lambda}\rangle$ dados respectivamente a partir das equações (2.35) e (2.24) por³

$$\epsilon_{\mathbf{k}\lambda} = \lambda v_F \hbar k, \quad |\phi_{\mathbf{k}\lambda}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2A}} \begin{bmatrix} e^{-i\theta_{\mathbf{k}}/2} \\ \lambda e^{i\theta_{\mathbf{k}}/2} \end{bmatrix}, \quad (2.43)$$

onde se define $k_x = k \cos(\theta_{\mathbf{k}})$ e $k_y = k \sin(\theta_{\mathbf{k}})$. Sendo $|0\rangle$ o estado de vácuo, admite-se que podem ser definidos operadores de criação e destruição $a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ e $a_{\mathbf{k}\lambda}$ fermiónicos tais que

$$a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger |0\rangle = |\mathbf{k}\lambda\rangle, \quad a_{\mathbf{k}\lambda} |\mathbf{k}\lambda\rangle = |0\rangle, \quad (2.44)$$

²Densidade superficial, no caso do grafeno, já que este é um material bidimensional.

³De modo a escrever $|\phi_{\mathbf{k}\lambda}\rangle$ na forma apresentada na equação (2.43), é preciso notar que, a partir da equação (2.30), a função $g_{\mathbf{K}}(\mathbf{q})$ pode ser escrita como $g_{\mathbf{K}}(\mathbf{q}) = (\sqrt{3}a/2)q \exp[-i\theta(\mathbf{q})]$, onde $q_x = q \cos[\theta(\mathbf{k})]$ e $q_y = q \sin[\theta(\mathbf{k})]$. Utilizando esta expressão na equação (2.24), obtém-se (à excepção de uma fase) a expressão apresentada nesta secção.

e que obedecem às relações canônicas de anticomutação⁴ [113],

$$\left\{ a_{\mathbf{k}\lambda}, a_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger \right\} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}, \quad \left\{ a_{\mathbf{k}\lambda}, a_{\mathbf{k}'\lambda'} \right\} = \left\{ a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger, a_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger \right\} = 0. \quad (2.45)$$

Deste modo, e tal como usualmente, o operador corrente \hat{j}_x passa a escrever-se, em segunda quantificação, da forma [113]

$$\hat{j}_x = -ev_F g_s g_v \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\lambda\lambda'} \langle \mathbf{k}'\lambda' | \sigma_x | \mathbf{k}\lambda \rangle a_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda}, \quad (2.46)$$

onde g_s é a degenerescência de *spin* das partículas —como se tratam de electrões, $g_s = 2$ — e g_v é a degenerescência de vale —no caso do grafeno, $g_v = 2$, pois as bandas de valência e de condução são degeneradas nos pontos K e K' [103].

Considerem-se agora os elementos de matriz $\langle \mathbf{k}'\lambda' | \sigma_x | \mathbf{k}\lambda \rangle$, que representam transições electrónicas na estrutura de bandas do grafeno. Admitindo que $|\mathbf{r}\rangle$ é uma base de partícula única no espaço real [tal que $\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$], então o operador unidade \mathbb{I} pode ser escrito como

$$\mathbb{I} = \int d^2\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|, \quad (2.47)$$

e, por definição,

$$\phi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}\lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2A}} \begin{bmatrix} e^{-i\theta_{\mathbf{k}}/2} \\ \lambda e^{i\theta_{\mathbf{k}}/2} \end{bmatrix} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.48)$$

Deste modo,

$$\langle \mathbf{k}'\lambda' | \sigma_x | \mathbf{k}\lambda \rangle = \int d^2\mathbf{r} \langle \mathbf{k}'\lambda' | \mathbf{r} \rangle \sigma_x \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}\lambda \rangle = \int d^2\mathbf{r} \phi_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger(\mathbf{r}) \sigma_x \phi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\lambda e^{i\theta_{\mathbf{k}}} + \lambda' e^{-i\theta_{\mathbf{k}}}}{2} \right) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (2.49)$$

onde, na última igualdade, se usaram as equações (2.33) e (2.48). É importante notar que este elemento de matriz só é não-nulo para $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$, o que simplifica a expressão (2.46). Por outro lado, este é, em geral, não-nulo para quaisquer combinações de λ e λ' , pelo que a corrente no grafeno pode ser dividida em duas contribuições: intrabanda, \hat{j}_x^{intra} , para $\lambda' = \lambda$, e interbanda, \hat{j}_x^{inter} , para $\lambda' \equiv \bar{\lambda} = -\lambda$, dadas por

$$\hat{j}_x^{\text{intra}} \equiv -ev_F g_s g_v \sum_{\mathbf{k}\lambda} \lambda \cos(\theta_{\mathbf{k}}) a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda}, \quad (2.50)$$

$$\hat{j}_x^{\text{inter}} \equiv -ev_F g_s g_v \sum_{\mathbf{k}\lambda} i\lambda \sin(\theta_{\mathbf{k}}) a_{\mathbf{k}\bar{\lambda}}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda}. \quad (2.51)$$

Do mesmo modo, o Hamiltoniano H escreve-se, em segunda quantificação, na forma

$$H = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \epsilon_{\mathbf{k}\lambda} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} + eE_x(t) \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\lambda\lambda'} \langle \mathbf{k}'\lambda' | x | \mathbf{k}\lambda \rangle a_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda}, \quad (2.52)$$

sendo agora necessário calcular o elemento de matriz $\langle \mathbf{k}'\lambda' | x | \mathbf{k}\lambda \rangle$. Procedendo como anteriormente,

$$\langle \mathbf{k}'\lambda' | x | \mathbf{k}\lambda \rangle = \int d^2\mathbf{r} \phi_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger(\mathbf{r}) x \phi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) \quad (2.53)$$

$$= \frac{1}{2A} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{i(k_x - k'_x)x} \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} dy e^{i(k_y - k'_y)y} \right] \begin{bmatrix} e^{i\theta_{\mathbf{k}'}/2} & \lambda' e^{-i\theta_{\mathbf{k}'}/2} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e^{-i\theta_{\mathbf{k}}/2} \\ \lambda e^{i\theta_{\mathbf{k}}/2} \end{bmatrix} \quad (2.54)$$

$$= \frac{1}{2A} \left[\frac{2\pi}{i} \frac{\partial}{\partial k_x} \delta(k_x - k'_x) \right] \left[2\pi \delta(k_y - k'_y) \right] \left[e^{-i(\theta_{\mathbf{k}} - \theta_{\mathbf{k}'})/2} + \lambda\lambda' e^{i(\theta_{\mathbf{k}} - \theta_{\mathbf{k}'})/2} \right] \quad (2.55)$$

$$= -i \frac{(2\pi)^2}{A} \left[\frac{e^{-i(\theta_{\mathbf{k}} - \theta_{\mathbf{k}'})/2} + \lambda\lambda' e^{i(\theta_{\mathbf{k}} - \theta_{\mathbf{k}'})/2}}{2} \right] \frac{\partial}{\partial k_x} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (2.56)$$

⁴Adoptando a notação convencional, $\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \equiv \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') (2\pi)^2 / A$, onde A é a área da folha de grafeno. De forma coerente, define-se $\sum_{\mathbf{k}} \equiv A / (2\pi)^2 \int d^2\mathbf{k}$.

De modo a evitar a derivada na função Delta de Dirac, é conveniente utilizar a regra da derivação do produto de modo a reescrever o elemento de matriz anterior na forma mais simples

$$\langle \mathbf{k}'\lambda' | x | \mathbf{k}\lambda \rangle = -i \frac{(2\pi)^2}{A} \left\{ \frac{\partial}{\partial k_x} \left[\left(\frac{e^{-i(\theta_{\mathbf{k}} - \theta_{\mathbf{k}'})/2} + \lambda\lambda' e^{i(\theta_{\mathbf{k}} - \theta_{\mathbf{k}'})/2}}{2} \right) \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \right] - \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \frac{\partial}{\partial k_x} \left[\frac{e^{-i(\theta_{\mathbf{k}} - \theta_{\mathbf{k}'})/2} + \lambda\lambda' e^{i(\theta_{\mathbf{k}} - \theta_{\mathbf{k}'})/2}}{2} \right] \right\} \quad (2.57)$$

$$= -i \frac{(2\pi)^2}{A} \left\{ \frac{\partial}{\partial k_x} \left[\left(\frac{1 + \lambda\lambda'}{2} \right) \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \right] + \frac{i}{2} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \left(\frac{1 - \lambda\lambda'}{2} \right) \frac{\partial \theta_{\mathbf{k}}}{\partial k_x} \right\}. \quad (2.58)$$

Considerando explicitamente os casos intra ($\lambda\lambda' = 1$) e interbanda ($\lambda\lambda' = -1$), e ainda o facto de que $\cos(\theta_{\mathbf{k}}) = k_x/k$, a expressão anterior simplifica para

$$\langle \mathbf{k}'\lambda' | x | \mathbf{k}\lambda \rangle \equiv F_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -i\delta_{\lambda\lambda'} \frac{\partial \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{\partial k_x} - \frac{\sin(\theta_{\mathbf{k}})}{2k} (1 - \delta_{\lambda\lambda'}) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (2.59)$$

ficando este elemento de matriz completamente determinado.

Fica agora claro o motivo pelo qual as duas componentes da corrente no grafeno foram denominadas intra e interbanda. Esta designação assenta no facto do elemento de matriz $\langle \mathbf{k}'\lambda' | x | \mathbf{k}\lambda \rangle$ corresponder à transição dipolar de um electrão do estado $|\mathbf{k}\lambda\rangle$ para o estado $|\mathbf{k}'\lambda'\rangle$. Assim, visto que λ é o número quântico identificativo da banda de energia, o primeiro termo da equação (2.59) descreve uma transição intrabanda, pois apenas é não-nulo quando $\lambda' = \lambda$. Esta transição não conserva o momento dos electrões (devido à derivada da função Delta de Dirac), pois, numa mesma banda, não existem dois estados com o mesmo momento \mathbf{k} , como pode ser compreendido no esquema da figura 2.5. Por outro lado, o segundo termo da referida equação corresponde a uma transição entre bandas diferentes, uma vez implica $\lambda' \neq \lambda$. Esta transição, por sua vez, conserva o momento dos electrões, pelo que, no diagrama da figura 2.5, corresponde a uma transição vertical.

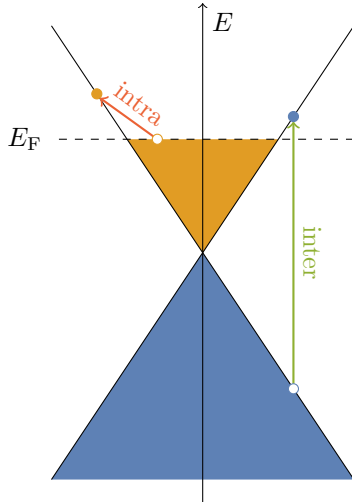


Figura 2.5: Representação esquemática das transições intrabanda (vermelho) e interbanda (verde) permitidas no grafeno. A azul está representada a banda de valência (cheia), e a laranja a banda de condução do grafeno (cheia até E_F), perto de um ponto de Dirac, onde as bandas são dadas por $E = \pm v_F k$. As transições intrabanda correspondem àquelas que ocorrem na mesma banda (neste caso, a de condução), e não conservam o momento. As transições interbanda correspondem a transições entre a banda de valência e a banda de condução, e conservam o momento. Figura baseada na original de Gonçalves e Peres [1].

Uma vez obtidas as representações, em segunda quantificação, dos operadores \hat{j}_x e H , é necessário avaliar a média térmica do primeiro nos estados próprios do segundo —obtendo-se, desse modo, a corrente induzida na folha de grafeno. A média térmica de um operador \hat{A} é dada por [112]

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{A} \hat{\rho}), \quad (2.60)$$

onde Tr representa o traço de um dado operador, dado por

$$\text{Tr}(\hat{A}) = \sum_{\nu} \langle \phi_{\nu} | \hat{A} | \phi_{\nu} \rangle, \quad (2.61)$$

sendo $\{|\phi_\nu\rangle\}$ uma qualquer base do espaço (o traço é independente da base escolhida); por outro lado, $\hat{\rho}$ denomina-se matriz densidade, e, para um sistema descrito por um Hamiltoniano H à temperatura T e com um potencial químico μ , é dada por [113]

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-(H-\mu\hat{N})/k_B T}}{Z}, \quad Z = \text{Tr} \left[e^{-(H-\mu\hat{N})/k_B T} \right], \quad (2.62)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, Z se denomina função de partição, e \hat{N} é o operador número de partículas, dado por

$$\hat{N} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda}. \quad (2.63)$$

Observando as equações (2.50) e (2.51), conclui-se que, para encontrar os valores $j_{\text{intra}} \equiv \langle \hat{j}_{\text{intra}} \rangle$ e $j_{\text{inter}} \equiv \langle \hat{j}_{\text{inter}} \rangle$, é necessário calcular a média térmica do operador $\hat{P}_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \equiv a_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda}$, o que será feito recorrendo ao método da equação de movimento.

Na representação de Heisenberg, a equação de movimento para o operador $\hat{P}_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ é [111]

$$i\hbar \frac{\partial \hat{P}_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k})}{\partial t} = \left[H, \hat{P}_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \right] \quad (2.64)$$

$$= \left[H_0, \hat{P}_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \right] + \left[V, \hat{P}_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \right]. \quad (2.65)$$

Observando a expressão, em segunda quantificação, dos operadores H_0 e V [a partir da equação (2.52)], obtém-se

$$\left[H_0, \hat{P}_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \right] = \sum_{\mathbf{q}\nu} \epsilon_{\mathbf{q}\nu} \left[a_{\mathbf{q}\nu}^\dagger a_{\mathbf{q}\nu}, a_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} \right] = (\epsilon_{\mathbf{k}'\lambda'} - \epsilon_{\mathbf{k}\lambda}) \hat{P}_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}), \quad (2.66)$$

$$\left[V, \hat{P}_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \right] = eE_x(t) \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \sum_{\nu\nu'} F_{\nu'\nu}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \left[a_{\mathbf{q}'\nu'}^\dagger a_{\mathbf{q}\nu}, a_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} \right] \quad (2.67)$$

$$= eE_x(t) \sum_{\mathbf{q}\nu} \left[F_{\nu\lambda'}(\mathbf{q}, \mathbf{k}') \hat{P}_{\nu\lambda}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) - F_{\lambda\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \hat{P}_{\lambda'\nu}(\mathbf{k}', \mathbf{q}) \right], \quad (2.68)$$

onde, para resolver os comutadores entre os operadores de criação e destruição, se usaram as relações de anticomutação canónicas presentes na equação (2.45). Denominando a média térmica de $\hat{P}_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ como $P_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k})$, a média térmica da equação (2.65) tem a forma

$$i\hbar \frac{\partial P_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k})}{\partial t} = (\epsilon_{\mathbf{k}'\lambda'} - \epsilon_{\mathbf{k}\lambda}) P_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) + eE_x(t) \sum_{\mathbf{q}\nu} F_{\nu\lambda'}(\mathbf{q}, \mathbf{k}') P_{\nu\lambda}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) + \\ - eE_x(t) \sum_{\mathbf{q}\nu} F_{\lambda\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) P_{\lambda'\nu}(\mathbf{k}', \mathbf{q}). \quad (2.69)$$

Note-se agora que a Lei de Ohm [equação (2.39)] é linear no campo eléctrico, pelo que o interesse deste cálculo é igualmente encontrar a resposta linear da corrente ao campo eléctrico. Visto que os últimos dois termos do lado direito da equação anterior são já proporcionais a $E_x(t)$, a respectiva média térmica deve ser calculada nos estados próprios do Hamiltoniano livre H_0 . Nesta base, a função de partição e matriz densidade livres são dados por

$$Z_0 = \text{Tr} \left[e^{-(H_0 - \mu\hat{N})/k_B T} \right], \quad \hat{\rho}_0 = \frac{e^{-(H_0 - \mu\hat{N})/k_B T}}{Z_0}, \quad (2.70)$$

e, portanto,

$$P_{\lambda'\lambda}^0(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{q}\nu} \langle \mathbf{q}\nu | a_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} \frac{e^{-(H_0 - \mu \hat{N})/k_B T}}{Z_0} | \mathbf{q}\nu \rangle \quad (2.71)$$

$$= \sum_{\mathbf{q}\nu} \frac{e^{-(\epsilon_{\mathbf{q}\nu} - \mu)/k_B T}}{Z_0} \underbrace{\langle \mathbf{q}\nu | a_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} | \mathbf{q}\nu \rangle}_{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\lambda\nu}} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\lambda\lambda'} N_\lambda(\mathbf{k}), \quad (2.72)$$

onde $N_\lambda(\mathbf{k})$ é a distribuição de Fermi-Dirac da banda λ , e cuja forma, deduzida no Apêndice C, é

$$N_\lambda(\mathbf{k}) \equiv \langle a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_{\mathbf{k}\lambda} - E_F)/k_B T}}. \quad (2.73)$$

Deste modo, a equação (2.69) reescreve-se como

$$\frac{\partial P_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k})}{\partial t} = \left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}'\lambda'} - \epsilon_{\mathbf{k}\lambda}}{i\hbar} \right) P_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) + \frac{eE_x(t)}{i\hbar} \sum_{\mathbf{q}\mu} [F_{\mu\lambda'}(\mathbf{q}, \mathbf{k}') P_{\mu\lambda}^0(\mathbf{q}, \mathbf{k}) - F_{\lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) P_{\lambda'\mu}^0(\mathbf{k}', \mathbf{q})] \quad (2.74)$$

$$= -i\omega_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) P_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) - i \frac{eE_0}{\hbar} \cos(t) F_{\lambda\lambda'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [N_\lambda(\mathbf{k}) - N_{\lambda'}(\mathbf{k}')], \quad (2.75)$$

onde se definiu

$$\omega_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \equiv \frac{1}{\hbar} (\epsilon_{\mathbf{k}'\lambda'} - \epsilon_{\mathbf{k}\lambda}). \quad (2.76)$$

Esta é agora uma simples equação diferencial ordinária de primeira ordem, de simples resolução. Introduzindo, por conveniência, um termo de relaxação $-\gamma P_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ no lado direito da equação anterior —onde γ se denomina frequência de amortecimento, e tem unidades de frequência angular—, a solução da equação (2.75) é

$$P_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = i \frac{eE_0}{2\hbar} \Lambda_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}, t) F_{\lambda\lambda'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [N_\lambda(\mathbf{k}) - N_{\lambda'}(\mathbf{k}')], \quad (2.77)$$

onde

$$\Lambda_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}, t) \equiv \frac{e^{i\omega t}}{\gamma + i[\omega - \omega_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k})]} + \frac{e^{-i\omega t}}{\gamma - i[\omega + \omega_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k})]}. \quad (2.78)$$

A equação (2.77) corresponde à evolução temporal da média térmica do operador $\hat{P}_{\lambda'\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k})$, a qual, juntamente com as equações (2.59) e (2.73), permite determinar a corrente induzida na folha de grafeno. Este cálculo será agora realizado individualmente para as componente intra ($\lambda' = \lambda$) e interbanda ($\lambda' = -\lambda$) da condutividade. Começando pelo primeiro caso,

$$P_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = i \frac{eE_0}{2\hbar} \Lambda_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}, t) (-i) \frac{\partial \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}}{\partial k_x} [N_\lambda(\mathbf{k}) - N_\lambda(\mathbf{k}')], \quad (2.79)$$

$$= \frac{eE_0}{2\hbar} \Lambda_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}, t) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{\partial}{\partial k_x} [N_\lambda(\mathbf{k}) - N_\lambda(\mathbf{k}')] \quad (2.80)$$

$$= \frac{eE_0}{2\hbar} G(t) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{\partial N_\lambda(\mathbf{k})}{\partial k_x}, \quad (2.81)$$

onde, para passar da primeira para a segunda linha, se usou a regra da derivação do produto, e, na terceira linha, se definiu

$$G(t) \equiv \Lambda_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}, t) = \frac{e^{i\omega t}}{\gamma + i\omega} + \frac{e^{-i\omega t}}{\gamma - i\omega}. \quad (2.82)$$

A equação (2.50) permite finalmente obter a corrente intrabanda dependente do tempo

$$j_x^{\text{intra}}(t) = -ev_{\text{F}}g_{\text{s}}g_{\text{v}}\frac{eE_0}{2\hbar}G(t)\sum_{\mathbf{k}\lambda}\lambda\cos(\theta_{\mathbf{k}})\frac{\partial N_{\lambda}(\mathbf{k})}{\partial k_x} \quad (2.83)$$

$$= -ev_{\text{F}}g_{\text{s}}g_{\text{v}}\frac{eE_0}{2\hbar}G(t)\sum_{\mathbf{k}}\frac{\partial}{\partial k}[N_{\text{c}}(\mathbf{k}) - N_{\text{v}}(\mathbf{k})], \quad (2.84)$$

onde, na segunda linha, se usou a relação $\cos(\theta_{\mathbf{k}})\partial/\partial k_x = \partial/\partial k$, e os índices ‘c’ e ‘v’ significam, respectivamente, “condução” ($\lambda = 1$) e “valência” ($\lambda = -1$).

Considere-se agora a dependência temporal da equação anterior, contida no factor $G(t)$. Este factor pode ser decomposto em duas componentes, proporcionais a $e^{i\omega t}$ e $e^{-i\omega t}$, que podem ser interpretadas, respectivamente, como a emissão e absorção de radiação pela folha de grafeno. Neste caso, o objecto de interesse é a corrente induzida na folha pelo campo eléctrico, pelo que apenas o segundo termo deve ser considerado. Por outro lado, é pretendida a variação espectral desta grandeza, pelo que são apenas necessários os respectivos coeficientes de Fourier. Deste modo, obtém-se, em função da frequência,

$$j_x^{\text{intra}}(\omega) = -ev_{\text{F}}g_{\text{s}}g_{\text{v}}\frac{eE_0}{2\hbar}\left(\frac{1}{\gamma - i\omega}\right)\frac{A}{(2\pi)^2}\int_0^{2\pi}d\theta_{\mathbf{k}}\sin^2(\theta_{\mathbf{k}})\int_0^{\infty}dk\,k\frac{\partial}{\partial k}[N_{\text{c}}(\mathbf{k}) - N_{\text{v}}(\mathbf{k})]. \quad (2.85)$$

Usando o resultado (2.73), os integrais anteriores podem ser facilmente resolvidos, obtendo-se a corrente intrabanda $j_x^{\text{intra}}(\omega)$. Por sua vez, a densidade de corrente respectiva é dada por $K_x^{\text{intra}}(\omega) \equiv j_x^{\text{intra}}(\omega)/A$ e, através da Lei de Ohm, $K_x^{\text{intra}}(\omega) = \sigma(\omega)E_0$, pelo que, finalmente,

$$\sigma_{\text{intra}}(\omega) = \frac{e^2}{\pi\hbar}\left(\frac{1}{\Gamma - i\hbar\omega}\right)\left[E_{\text{F}} + 2k_{\text{B}}T\ln\left(1 + e^{-E_{\text{F}}/k_{\text{B}}T}\right)\right], \quad (2.86)$$

onde se definiu $\Gamma \equiv \hbar\gamma$, e se explicitou que $g_{\text{s}} = g_{\text{v}} = 2$. Está assim determinada a condutividade intrabanda.

No caso da condutividade interbanda (ou seja, $\lambda' \equiv \bar{\lambda} = -\lambda$), a evolução temporal do operador $P_{\bar{\lambda}\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ tem a forma

$$P_{\bar{\lambda}\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -i\frac{eE_0}{2\hbar}\Lambda_{\bar{\lambda}\lambda}(\mathbf{k}, t)\frac{\sin(\theta_{\mathbf{k}})}{2k}\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}[N_{\lambda}(\mathbf{k}) - N_{\bar{\lambda}}(\mathbf{k})], \quad (2.87)$$

onde se definiu $\Lambda_{\bar{\lambda}\lambda}(\mathbf{k}, t) \equiv \Lambda_{\bar{\lambda}\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}, t)$.

Combinando a equação anterior com a equação (2.51), obtém-se

$$j^{\text{inter}}(t) = \frac{e^2v_{\text{F}}g_{\text{s}}g_{\text{v}}E_0}{4\hbar}\sum_{\mathbf{k}}\frac{1}{k}[\Lambda_{\text{vc}}(\mathbf{k}, t) + \Lambda_{\text{cv}}(\mathbf{k}, t)][N_{\text{v}}(\mathbf{k}) - N_{\text{c}}(\mathbf{k})]. \quad (2.88)$$

É conveniente agora definir $\epsilon \equiv \hbar v_{\text{F}}k$, de modo a escrever

$$N_{\text{v}}(\mathbf{k}) - N_{\text{c}}(\mathbf{k}) = \frac{\sinh\left(\frac{\epsilon}{k_{\text{B}}T}\right)}{\cosh\left(\frac{E_{\text{F}}}{k_{\text{B}}T}\right) + \cosh\left(\frac{\epsilon}{k_{\text{B}}T}\right)} \equiv G(\epsilon) \quad (2.89)$$

e ainda

$$\Lambda_{\text{vc}}(\mathbf{k}, t) + \Lambda_{\text{cv}}(\mathbf{k}, t) = \frac{2(\gamma + i\omega)e^{i\omega t}}{(\gamma + i\omega)^2 + 4(\epsilon/\hbar)^2} + \frac{2(\gamma - i\omega)e^{-i\omega t}}{(\gamma - i\omega)^2 + 4(\epsilon/\hbar)^2}. \quad (2.90)$$

Escolhendo novamente apenas a componente de Fourier adequada, observando novamente que $\sigma_{\text{inter}}(\omega) = j_x^{\text{inter}}(\omega)/(AE_0)$, e reescrevendo o integral em \mathbf{k} (escondido no somatório em \mathbf{k}) na variável ϵ , chega-se ao resultado

$$\sigma_{\text{inter}}(\omega) = \frac{e^2}{\pi\hbar}(\Gamma - i\hbar\omega)\int_0^{\infty}d\epsilon\frac{G(\epsilon)}{(\Gamma - i\hbar\omega)^2 + 4\epsilon^2}, \quad (2.91)$$

onde o integral anterior não tem solução analítica, mas pode ser resolvido numericamente. Está, assim, totalmente determinada a condutividade para o caso interbanda.

No limite da baixa temperatura, as expressões (2.86) e (2.91) simplificam para

$$\sigma_{\text{intra}}^{T \rightarrow 0}(\omega) = \frac{e^2}{\pi\hbar} \left(\frac{E_F}{\Gamma - i\hbar\omega} \right), \quad \sigma_{\text{inter}}^{T \rightarrow 0}(\omega) = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \arctan\left(\frac{2E_F}{\Gamma - i\hbar\omega} \right). \quad (2.92)$$

Na figura 2.6(a) estão representadas as partes real e imaginária da condutividade do grafeno, dividida nas suas componentes intra e interbanda, na região $\hbar\omega \leq 3E_F$, à temperatura ambiente ($T = 300$ K). Por outro lado, na figura 2.6(b) estão representadas as partes real e imaginária da condutividade intrabanda para as temperaturas $T = 300$ K e $T = 0$ K.

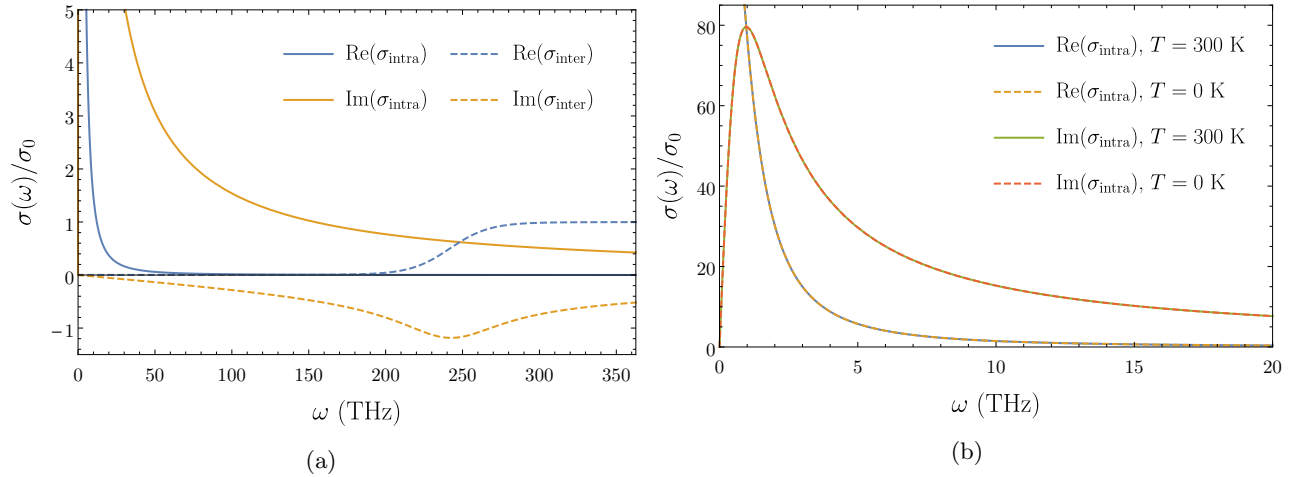


Figura 2.6: (a) Partes real e imaginária das condutividades intra e interbanda do grafeno, para $T = 300$ K (temperatura ambiente), na região $\hbar\omega \leq 3E_F$. (b) Comparação entre as partes real e imaginária da condutividade intrabanda do grafeno para a temperatura ambiente $T = 300$ K e o limite $T = 0$ K, na região dos terahertz. Em ambos os gráficos, as condutividades estão normalizadas a $\sigma_0 \equiv e^2/(4\hbar)$, e foram usados os parâmetros $E_F = 0.5$ eV e $\Gamma = 4$ meV.

Observando o gráfico da figura 2.6(a), verifica-se que, na região de interesse ($\omega \lesssim 20$ THz), e à temperatura ambiente, as componentes intrabanda são significativamente maiores do que as correspondentes interbanda, pelo que as últimas podem ser desprezadas. Por outro lado, a figura 2.6(b) permite concluir que, nesta região, a condutividade à temperatura ambiente é equivalente à condutividade no limite da temperatura muito baixa. Este último resultado não é surpreendente, pois o limite $T \rightarrow 0$ é equivalente ao limite $E_F \gg k_B T$, o que, para uma energia de Fermi relativamente baixa (da ordem de 0.1 eV), corresponde ao regime $T \ll 1000$ K (amplamente válido à temperatura ambiente). Assim, é uma muito boa aproximação escrever a condutividade do grafeno como

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2}{\pi\hbar} \left(\frac{E_F}{\Gamma - i\hbar\omega} \right). \quad (2.93)$$

Esta expressão é semelhante à obtida para a condutividade de um metal segundo o modelo de Drude [cf. equação (E.6), no Apêndice E], e é por isso usualmente chamada condutividade de Drude do grafeno. Será esta a expressão que será utilizada ao longo deste trabalho.

Plasmões de Superfície em Grafeno

No capítulo anterior, foram determinadas as propriedades electrónicas e ópticas do grafeno que serão necessárias para o desenvolvimento do restante trabalho. Utilizando esses resultados, serão agora estudadas brevemente as propriedades plasmónicas de algumas estruturas simples baseadas nesse material. Apesar de os sistemas estudados nos próximos capítulos serem significativamente mais complexos, esta análise provar-se-á muito importante, por dois motivos principais: em primeiro lugar, irá permitir a realização de uma análise mais detalhada acerca do conceito e características dos plasmões polaritões de superfície; por outro lado, muitos efeitos plasmónicos que se observarão nas estruturas mais complexas poderão ser relacionados com as que serão estudadas neste capítulo.

Deste modo, será estudado, em primeiro lugar, o caso mais simples de uma única folha de grafeno, plana e infinita. De seguida, será estudado o caso ligeiramente mais complexo correspondente a duas folhas de grafeno paralelas. Ambos estes sistemas estão apresentados nos esquemas da figura 3.1. Com base nos resultados obtidos para estes problemas, será feito um paralelismo com outras estruturas, nomeadamente substituindo um dos dieléctricos por metais e/ou retirando a(s) folha(s) de grafeno. Os resultados obtidos ao longo deste capítulo serão posteriormente relacionados com aqueles observados nas nanoestruturas mais complexas que serão estudadas nos capítulos subsequentes.

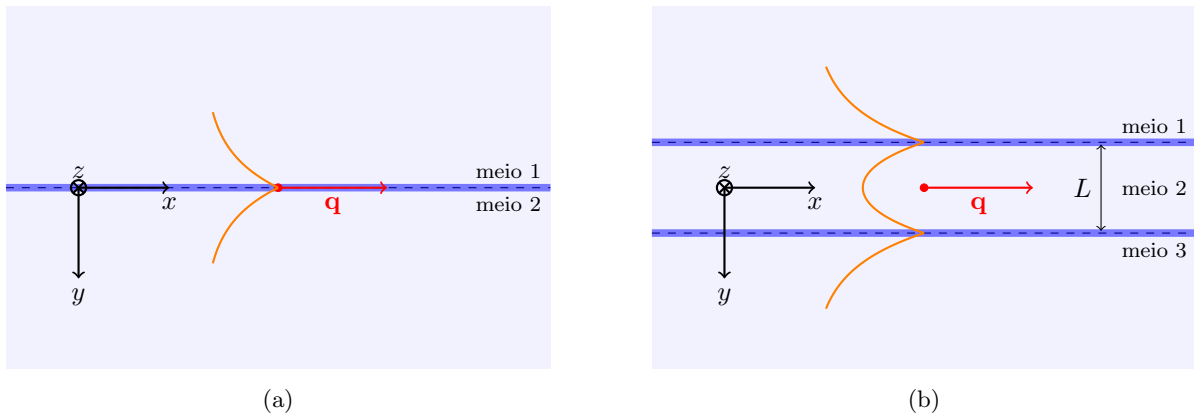


Figura 3.1: Representação esquemática dos sistemas (a) dieléctrico/grafeno/dieléctrico e (b) dieléctrico/grafeno/dieléctrico/grafeno/dieléctrico, que serão estudados neste capítulo. Em ambas as representações, o grafeno surge representado a azul. Por sua vez, o vector \mathbf{q} , a vermelho, representa o momento dos plasmões no plano, e as curvas a laranja ilustram o decaimento do campo eléctrico característico dos plasmões na direcção perpendicular à superfície, destacando que, no caso da dupla camada, o campo devido a cada uma das folhas interage no interior das mesmas.

3.1 Uma folha de grafeno isolada

Considere-se uma folha de grafeno infinita, colocada no plano $y = 0$, e que separa dois meios dieléctricos, 1 e 2. Considere-se que estes meios são respectivamente descritos por permitividades relativas ε_1 e ε_2 , e estão localizados em $y < 0$ e $y > 0$, tal como representado na figura 3.1(a).

O objectivo desta secção será determinar os modos plasmónicos permitidos na superfície do grafeno. Comece por se considerar que o campo magnético tem uma polarização TM, apontada segundo z , e que varia harmonicamente no tempo com um factor $e^{-i\omega t}$. Nestas condições, este pode ser escrito na

região j como

$$\mathbf{B}_j(\mathbf{r}, t) = B_j(\mathbf{r})e^{-i\omega t}\hat{\mathbf{z}}. \quad (3.1)$$

Como é imposto pelas equações de Maxwell (ver Apêndice D), este deve oscilar como uma onda através da equação (D.14),

$$\left[\nabla^2 - \frac{\varepsilon_j}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \mathbf{B}_j(\mathbf{r}, t) \Rightarrow \left[\nabla^2 + \frac{\varepsilon_j \omega^2}{c^2} \right] B_j(\mathbf{r}) = 0. \quad (3.2)$$

Separando a função $B_j(\mathbf{r})$ nas suas variáveis, definindo $B_j(x, y, z) \equiv W_j(x, z)Y_j(y)$, obtém-se da equação de onda anterior as relações independentes

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) W_j(x, z) = -q^2 W_j(x, z), & (3.3a) \\ \frac{\partial^2 Y_j(y)}{\partial y^2} = \left(q^2 - \frac{\varepsilon_j \omega^2}{c^2} \right) Y_j(y) \equiv \kappa_j^2 Y_j(y), & (3.3b) \end{cases}$$

onde q é o parâmetro resultante da separação de variáveis, e tem que ser determinado. A primeira equação corresponde a uma onda bidimensional no plano xz , e descreve a propagação dos plasmões neste plano. A solução desta equação é trivialmente

$$W_j(x, z) = e^{i(q_x x + q_z z)}, \quad q^2 = q_x^2 + q_z^2. \quad (3.4)$$

Quanto à segunda equação, a sua solução depende da relação entre q e o factor $\sqrt{\varepsilon}\omega/c$, através da qual κ_j será real ou imaginário. Visto que o objectivo desta secção é descrever os modos plasmónicos, então estes devem decair na direcção perpendicular à superfície do grafeno, pelo que se deve considerar que $q > \sqrt{\varepsilon}\omega/c$, e, deste modo,

$$Y_j(y) = e^{-\kappa_j |y|}, \quad \kappa_j = \sqrt{q^2 - \frac{\varepsilon_j \omega^2}{c^2}}, \quad (3.5)$$

onde a equação anterior foi escrita antecipando desde logo que o campo não pode divergir para $y \rightarrow \pm\infty$. Deste modo, o campo magnético é dado por

$$\mathbf{B}_j(\mathbf{r}, t) = B_j^z e^{i(q_x x + q_z z - \omega t)} e^{-\kappa_j |y|} \hat{\mathbf{z}}. \quad (3.6)$$

Por sua vez, e como demonstrado no Apêndice D, o campo eléctrico obtém-se do respectivo campo magnético pela relação (D.10),

$$\mathbf{E}_j(\mathbf{r}, t) = \frac{ic^2}{\omega \varepsilon_j} \nabla \times \mathbf{B}_j = \left(E_j^x \hat{\mathbf{x}} + E_j^y \hat{\mathbf{y}} \right) e^{i(q_x x + q_z z - \omega t)} e^{-\kappa_j |y|}, \quad (3.7)$$

onde

$$E_j^x = -i \frac{c^2 \kappa_j}{\omega \varepsilon_j} s(j) B_j^z, \quad E_j^y = \frac{c^2 q}{\omega \varepsilon_j} B_j^z, \quad (3.8)$$

sendo $s(j)$ o sinal de y no meio j ,

$$s(j) \equiv \text{sgn}(y) = \begin{cases} -1, & j = 1, \\ +1, & j = 2. \end{cases} \quad (3.9a)$$

$$(3.9b)$$

Visto que a folha de grafeno corresponde à interface entre os meios 1 e 2, os campos nestas duas regiões estão relacionados pelas condições de fronteira impostas pelas equações de Maxwell demonstradas no apêndice D.2, nomeadamente [equações (D.36) e (D.37)]

$$(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_2) \cdot \hat{\mathbf{x}}|_{y=0} = 0, \quad (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_2) \times \hat{\mathbf{y}}|_{y=0} = \mu_0 \mathbf{K}, \quad (3.10)$$

onde \mathbf{K} é a densidade de corrente superficial na superfície do grafeno ($y = 0$).

A primeira condição fronteira é satisfeita para

$$E_1^x = E_2^x. \quad (3.11)$$

Combinando esta relação com a relação (3.8), obtém-se que

$$B_2^z = -\frac{\varepsilon_2 \kappa_1}{\varepsilon_1 \kappa_2} B_1^z. \quad (3.12)$$

Por outro lado, a segunda condição fronteira indica que só existe corrente superficial na direcção x (ou seja, $\mathbf{K} = K_x \hat{\mathbf{x}}$), e ainda que

$$(B_1^z - B_2^z) e^{i(q_x x + q_z z)} = \mu_0 K_x. \quad (3.13)$$

Através da Lei de Ohm [equação (2.39)], $K_x = \sigma(\omega) E_x|_{y=0}$, sendo $E_x = \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{x}}$, e $\sigma(\omega)$ a condutividade do grafeno, calculada na secção 2.2. Através destas considerações, a segunda condição fronteira imposta pelas equações de Maxwell resulta em

$$(B_1^z - B_2^z) e^{i(q_x x + q_z z)} = \mu_0 \sigma(\omega) E_1^x e^{i(q_x x + q_z z)}. \quad (3.14)$$

Conjugando esta equação com as equações (3.8) e (3.12), é possível eliminar as amplitudes B_1^z , B_2^z e E_1^x da equação, obtendo a expressão

$$\frac{\varepsilon_1}{\kappa_1(q, \omega)} + \frac{\varepsilon_2}{\kappa_2(q, \omega)} + i \frac{\sigma(\omega)}{\omega \varepsilon_0} = 0. \quad (3.15)$$

Esta é a expressão central desta secção, pois é aquela que permite obter a relação de dispersão dos plasmões na superfície do grafeno. Para tal, é preciso resolver esta equação para ω , o que, em geral, não é possível fazer analiticamente. Utilizando a forma de Drude para a condutividade do grafeno [equação (2.93)],

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2}{\pi \hbar} \left(\frac{E_F}{\Gamma - i \hbar \omega} \right), \quad (3.16)$$

foi representada a forma da solução $\omega(q)$ para diferentes combinações de parâmetros, tal como se ilustra na figura 3.2.

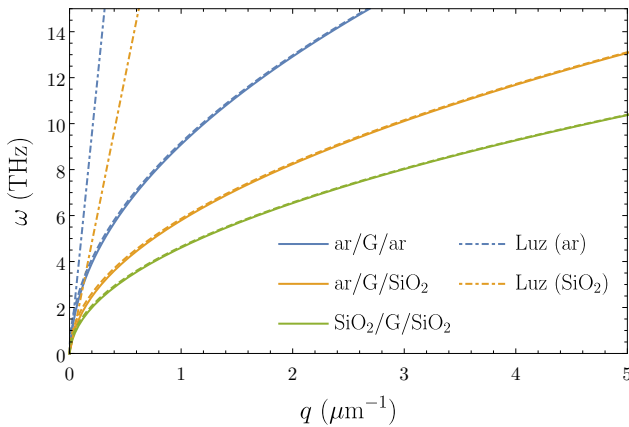


Figura 3.2: A cheio, estão representadas as relações de dispersão $\omega(q)$ para uma folha de grafeno envolvida por ar ($\varepsilon = 1$), SiO_2 ($\varepsilon = 3.9$ [114]), e ainda entre ar e SiO_2 . A tracejado, estão representadas as mesmas relações no limite electrostático ($c \rightarrow \infty$). A traço-ponto, está ainda representada a dispersão da luz em ar e SiO_2 , que, num meio dieléctrico com permitividade ε , é dada por $\omega(q) = cq/\sqrt{\varepsilon}$. Restantes parâmetros, relativos ao grafeno: $E_F = 0.5$ eV e $\Gamma = 3$ meV.

Note-se agora que, quando $q \gg \sqrt{\varepsilon} \omega/c$, as funções κ_1 e κ_2 podem ser aproximadas a q , o que significa que a equação (3.15) passa a ter uma solução analítica, com a forma

$$q = \frac{\pi(\hbar\omega)^2 \varepsilon_0 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{e^2 E_F} + i \frac{\pi(\hbar\omega) \Gamma \varepsilon_0 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{e^2 E_F} \equiv q' + iq''. \quad (3.17)$$

Apesar de esta solução (chamada de limite electrostático, já que é equivalente a fazer $c \rightarrow \infty$) ser apenas válida longe da dispersão da luz, constitui, em geral, uma boa aproximação da dispersão dos

plasmões (como se pode ver na figura 3.2), e permite ainda ganhar uma maior intuição física acerca do comportamento da mesma.

Em primeiro lugar observa-se que, se $\Gamma > 0$, q é um número complexo. Esta observação decorre do facto de a equação (3.15) ser complexa e ter sido resolvida obrigando que ω fosse real. A partir da sua parte real, é agora possível obter uma expressão para a frequência $\omega(q')$, dada por

$$\omega(q') = \sqrt{\frac{e^2 E_F q'}{\pi \hbar^2 \varepsilon_0 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}}. \quad (3.18)$$

Esta expressão indica que, no limite electrostático, a dispersão assume o comportamento $\omega(q') \propto \sqrt{q'}$, o que é uma consequência da bidimensionalidade do grafeno [115]. Contudo, neste material, a concentração de portadores de carga, n_e , relaciona-se com a sua energia de Fermi através de [1]

$$E_F = \hbar v_F \sqrt{\pi n_e}, \quad (3.19)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi. Então, uma vez que $\omega(q) \propto \sqrt{E_F}$, obtém-se a relação mais importante

$$\omega(q) \propto n_e^{1/4}, \quad (3.20)$$

a qual é uma característica particular do grafeno, constituindo, experimentalmente, uma assinatura da relação de dispersão electrónica neste material [116, 117]. Em contraste, um gás de electrões bidimensional apresenta um comportamento $\omega \propto n_e^{1/2}$ [1, 4].

Por fim é importante notar que o factor $e^{-\kappa_j |y|}$ presente na equação (3.7) representa um decaimento do campo eléctrico para o meio j na direcção perpendicular à superfície, o que é uma das mais importantes características plasmónicas. Assim, κ representa uma medida desse decaimento, ou penetração, para os meios envolventes. É usual definir-se um comprimento de penetração ζ_j , correspondente à distância para a qual a energia associada ao campo eléctrico decai um factor $1/e$ no meio j , e é dado por

$$\zeta_j \equiv \frac{1}{2\text{Re}(\kappa_j)}. \quad (3.21)$$

Por outro lado, admitindo que q pode ter uma parte imaginária, então o factor resultante $e^{-\text{Im}(q)x}$ vai introduzir um decaimento das ondas na direcção de propagação, pelo que é possível definir analogamente um comprimento de propagação L_P dado por

$$L_P \equiv \frac{1}{2\text{Im}(q)}. \quad (3.22)$$

De seguida, serão discutidas as implicações da existência, ou não, de Γ finito, o que trará consequências no comportamento dos plasmões.

$\Gamma = 0$ Começando pelo caso sem amortecimento, q é um número real dado por

$$q = \frac{\pi(\hbar\omega)^2 \varepsilon_0 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{e^2 E_F}. \quad (3.23)$$

Neste caso, a evolução da onda segundo x , através do factor e^{iqx} , não sofre nenhuma atenuação, pelo que o comprimento de propagação é infinito, em concordância com definição (3.22). Por outro lado, visto que κ , quando $\Gamma = 0$, é também um número real, então o comprimento de penetração (3.21) é simplesmente $\zeta_j = 1/(2\kappa_j)$, ou, no limite electrostático,

$$\zeta = \frac{1}{2q} = \frac{e^2 E_F}{2\pi(\hbar\omega)^2 \varepsilon_0 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}. \quad (3.24)$$

Assim, ζ vai ser tanto menor quanto maior for a energia dos plasmões. Para parâmetros típicos $\omega = 5$ THz e $E_F = 0.5$ eV, no vácuo, obtém-se que $\zeta \sim 1.7 \mu\text{m}$.

$\Gamma > 0$ Considere-se agora o caso em que existe um amortecimento finito. Em primeiro lugar, é interessante verificar a influência de Γ na forma da dispersão. Segundo a equação (3.18), esta não deverá ser influenciada por este parâmetro no regime electrostático, ou seja, para valores elevados de q , devendo influenciar apenas a região $q \sim \sqrt{\epsilon}\omega/c$. Para verificar este comportamento, foi realizado o gráfico da figura 3.3, para diversos valores de Γ , onde se concluiu que este parâmetro não influencia significativamente a dispersão.

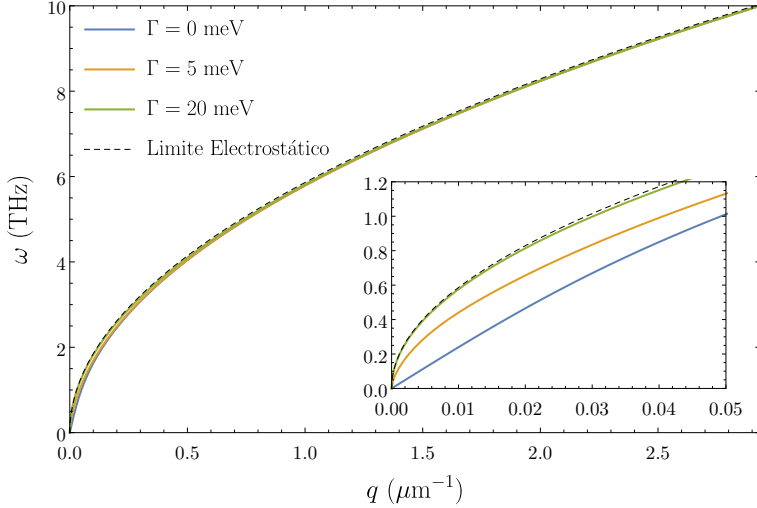


Figura 3.3: Relações de dispersão $\omega(q)$ para uma folha de grafeno colocada entre ar ($\epsilon_1 = 1$) e SiO_2 ($\epsilon_2 = 3.9$ [114]), para $E_F = 0.5$ eV e vários valores de Γ . A tracejado está representada a dispersão obtida pela aproximação electrostática (que não depende de Γ). No canto inferior direito, foi realizada uma aproximação na escala de valores de q muito baixos, para evidenciar que apenas nesta região existe uma influência significativa de Γ em $\omega(q)$.

No entanto, a existência de um Γ finito vai trazer outras consequências a nível do comportamento plasmónico, como será agora descrito. Em primeiro lugar, e como se observa na equação (3.17), a parte real de q , q' , não sofre alterações devido à presença de Γ ; contudo, surge agora uma parte imaginária, q'' , com a forma

$$q'' = \frac{\pi(\hbar\omega)\Gamma\epsilon_0(\epsilon_1 + \epsilon_2)}{e^2 E_F}. \quad (3.25)$$

A primeira consequência da existência de uma parte imaginária de q observa-se no comprimento de propagação, o qual, como se depreende da equação (3.22), deixa de ser infinito, passando a escrever-se como

$$L_p \equiv \frac{1}{2q''} = \frac{e^2 E_F}{2\pi(\hbar\omega)\Gamma\epsilon_0(\epsilon_1 + \epsilon_2)}. \quad (3.26)$$

Tal como esperado, o comprimento de propagação é inversamente proporcional ao amortecimento, pelo que $L_p \rightarrow \infty$ quando $\Gamma \rightarrow 0$, enquanto que $L_p \rightarrow 0$ quando $\Gamma \rightarrow \infty$. Note-se ainda que o comprimento de propagação também é inversamente proporcional a ω , ou seja, plasmões mais energéticos vão ser mais atenuados. Para uns parâmetros típicos $\omega = 5$ THz, $E_F = 0.5$ eV e $\Gamma = 3$ meV, no vácuo, obtém-se que $L_p \sim 11 \mu\text{m}$.

Por outro lado, Γ não altera o comprimento de penetração (3.21) nos meios envolventes, já que este parâmetro não tem influência na parte real de κ , no limite electrostático [como se depreende da equação (3.17)]. Contudo, o facto de este introduzir uma parte imaginária em q , q'' , resulta num factor $e^{-iq''|y|}$ associado aos campos plasmónicos, que se traduz na radiação de energia para os meios envolventes. No entanto, em geral, $q'' \ll q'$, pelo que esta radiação é bastante menos importante do que a propagação longitudinal dos plasmões.

De modo a facilitar a comparação das escalas de q' e q'' , bem como de ζ e de L_p , e a sua evolução com ω , foram realizadas as suas representações gráficas, representadas na figura 3.4. Esta figura permite confirmar que, em geral, $q'' \ll q'$, principalmente para frequências maiores; por outro lado, é igualmente visível que o comprimento de propagação é maior do que o comprimento de penetração, sendo este resultado mais evidente para frequências menores.

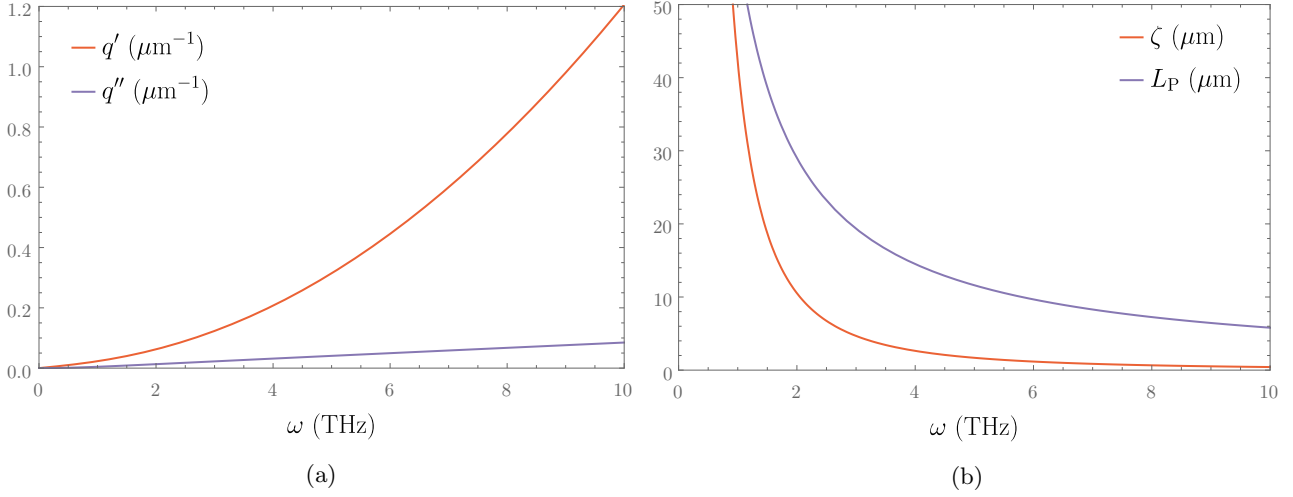


Figura 3.4: Representação gráfica das (a) partes real e imaginária de q , denotadas q' e q'' , e (b) dos comprimentos de penetração, ζ , e de propagação, L_p , em função da frequência dos plasmões no grafeno, ω , para os parâmetros $E_F = 0.5$ eV, $\Gamma = 3$ meV, no vácuo ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 1$). As curvas foram obtidas a partir das expressões (3.23), (3.25), (3.24) e (3.26), respectivamente. Note-se que os parâmetros representados estão relacionados por $\zeta = 1/(2q')$ (no limite electrostático) e $L_p = 1/(2q'')$ [equações (3.24) e (3.26)].

3.2 Duas folhas de grafeno paralelas

Considere-se agora o caso de duas folhas de grafeno paralelas, colocadas nos planos $y = \pm L/2$, tal como representado na figura 3.1(b). Estas folhas dividem o espaço em três regiões: região 1, de permitividade ε_1 , para $y < -L/2$; região 2, de permitividade ε_2 , para $-L/2 < y < L/2$; região 3, de permitividade ε_3 , em $y > L/2$. Todas as permitividades podem, em geral, ser funções da frequência.

O primeiro passo para a resolução do problema é encontrar as soluções permitidas para o campo magnético para cada região. A diferença ocorre apenas na componente $Y_j(y)$ onde, agora,

$$Y_1(y) = A_1 e^{\kappa_1 y}, \quad Y_2(y) = A_2 e^{\kappa_2 y} + C_2 e^{-\kappa_2 y}, \quad Y_3(y) = A_3 e^{-\kappa_3 y}, \quad (3.27)$$

mantendo-se válida a definição de κ_j na equação (3.5) (podendo agora j ser 1, 2 ou 3).

Neste ponto, é apenas necessário utilizar as mesmas condições fronteira que anteriormente, mas agora nos planos $y = \pm L/2$. A resolução detalhada não será apresentada¹ (por sair do âmbito do deste trabalho, e por, conceptualmente, ser semelhante ao caso da camada única de grafeno), mas obtém-se que a relação de dispersão dos plasmões neste sistema sai da resolução da equação

$$e^{\kappa_2 L} \left(\frac{\varepsilon_1}{\kappa_1} + \frac{\varepsilon_2}{\kappa_2} + i \frac{\sigma_{12}}{\varepsilon_0 \omega} \right) \left(\frac{\varepsilon_3}{\kappa_3} + \frac{\varepsilon_2}{\kappa_2} + i \frac{\sigma_{23}}{\varepsilon_0 \omega} \right) = e^{-\kappa_2 L} \left(\frac{\varepsilon_1}{\kappa_1} - \frac{\varepsilon_2}{\kappa_2} + i \frac{\sigma_{12}}{\varepsilon_0 \omega} \right) \left(\frac{\varepsilon_3}{\kappa_3} - \frac{\varepsilon_2}{\kappa_2} + i \frac{\sigma_{23}}{\varepsilon_0 \omega} \right), \quad (3.28)$$

onde σ_{ij} é a condutividade da folha de grafeno colocada entre os meios i e j . Esta equação admite duas soluções independentes, as quais estão representadas no gráfico da figura 3.5, para valores de L diferentes.

No limite em que as folhas de grafeno estão suficientemente afastadas ($L \rightarrow \infty$), obtém-se que as duas soluções do problema são dadas por

$$\frac{\varepsilon_1}{\kappa_2} + \frac{\varepsilon_2}{\kappa_2} + i \frac{\sigma_{12}}{\varepsilon_0 \omega} = 0, \quad \frac{\varepsilon_3}{\kappa_3} + \frac{\varepsilon_2}{\kappa_2} + i \frac{\sigma_{23}}{\varepsilon_0 \omega} = 0, \quad (3.29)$$

o que corresponde à relação de dispersão de duas folhas de grafeno desacopladas [cf. equação (3.15)] —caso representado a tracejado na figura 3.5. Conclui-se assim que a aproximação das folhas entre si facilita uma interacção entre as mesmas que as acopla, o que altera os níveis de energia do sistema.

¹Uma demonstração deste resultado, derivado por Gonçalves e Peres, pode ser consultada na referência [1].

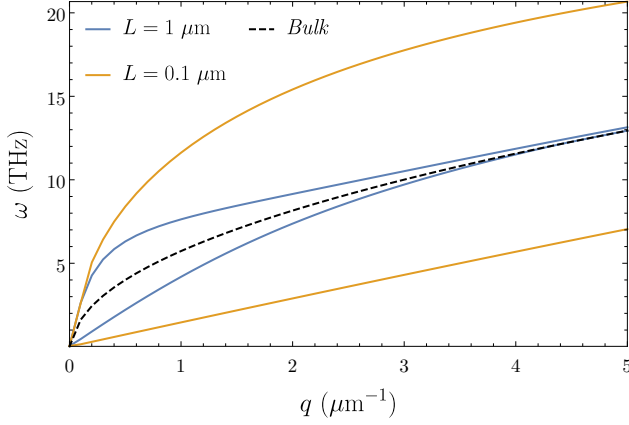


Figura 3.5: Representação gráfica da relação de dispersão para plasmões de superfície num sistema com duas folhas de grafeno paralelas, da forma ar/grafeno/SiO₂/grafeno/ar. Foram utilizados como parâmetros: $\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = 1$, $\varepsilon_2 = 3.9$ [114], e, para ambas as folhas de grafeno, $E_F = 0.5$ eV e $\Gamma = 0$. Os valores de L usados estão indicados na figura. A tracejada, está representada a dispersão do sistema ar/grafeno/ar. As duas linhas da mesma cor referem-se aos dois modos permitidos para a dispersão.

A maior interacção (e diferença de energia) para valores menores de q , observada na figura 3.5, é explicada pela forma da componente $Y_2(y)$ do campo magnético (válida entre as duas folhas), presente na equação (3.27). A forma deste campo corresponde à sobreposição de duas ondas evanescentes, onde κ_1 e κ_2 são os parâmetros que controlam o seu decaimento (quanto maiores estes valores —ou, equivalentemente, quanto maior q — mais rapidamente a onda evanesce). Assim, quanto menor q , maior vai ser a sobreposição entre as duas ondas, e maior a sua interacção; no limite oposto, quando q é muito grande (de facto, quando $q \gg 1/L$), recuperam-se as equações (3.28).

3.3 Paralelismo com outras estruturas

Nas secções anteriores, foram obtidas expressões que permitem encontrar a relação de dispersão de uma e duas folhas de grafeno, respectivamente através das equações (3.15) e (3.28). No entanto, analisando o procedimento adoptado para o cálculo das mesmas, conclui-se que nunca foi explicitamente considerado que as interfaces tenham que corresponder a este material; de facto, toda a derivação é válida para quaisquer superfícies com uma condutividade $\sigma(\omega)$, sendo inclusivamente válidas para o caso $\sigma(\omega) = 0$. Por outro lado, também as permitividades em qualquer região não têm sequer que ser constantes, podendo ser funções da frequência, como acontece com os metais no modelo de Drude (ver Apêndice E). Assim, conclui-se que as equações (3.15) e (3.28) são mais gerais do que para os sistemas para os quais foram deduzidas, e serão agora aplicadas a sistemas distintos, para ilustrar a sua utilidade.

3.3.1 Sistema com uma interface

Considere-se, em primeiro lugar, um sistema equivalente ao da figura 3.1, mas onde não existe uma folha de grafeno [e, portanto, $\sigma(\omega) = 0$] e o meio 2 corresponde a um metal descrito, segundo Drude, por uma permitividade da forma deduzida no Apêndice E [equação (E.10)],

$$\varepsilon_2 \equiv \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2}, \quad (3.30)$$

onde ω_P é a frequência de plasma do metal. Para grande parte dos metais, a frequência de plasma encontra-se na gama ultravioleta [118, 119], pelo que estes não são indicados para a excitação de plasmões na frequência terahertz. Alternativamente, nos exemplos deste capítulo, será considerado silício altamente dopado do tipo-p na vez do metal, uma vez que este pode ser aproximadamente descrito pelo modelo de Drude [120], tal como discutido no Apêndice E. Por simplicidade, não será considerado o seu amortecimento, para reproduzir mais fielmente o comportamento intrinsecamente metálico.

Nestas condições, a relação de dispersão deve ser obtida a partir da equação

$$\frac{\varepsilon_1}{\kappa_1(q, \omega)} + \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\kappa_2(q, \omega)} = 0. \quad (3.31)$$

Esta equação não tem solução analítica, mas pode ser resolvida numericamente, obtendo-se a dispersão representada na figura 3.6(a).

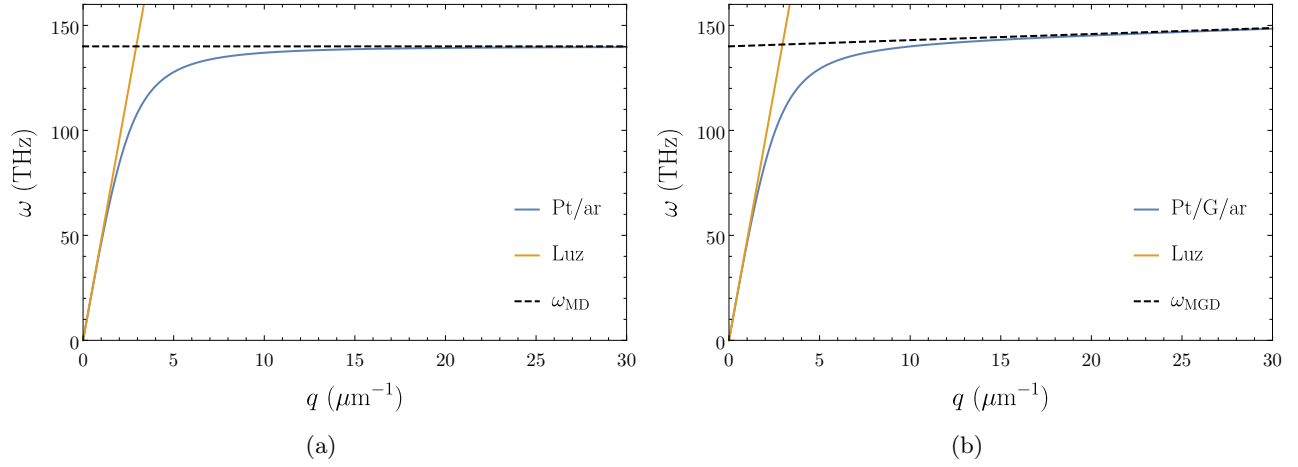


Figura 3.6: Representação gráfica da relação de dispersão para plasmões de superfície nos sistemas (a) silício/ar (b) silício/grafeno/ar, a azul. Foram utilizados como parâmetros: para o ar, $\epsilon_{\text{ar}} = 1$; para o silício [Si(p+), indicando que é fortemente dopado por fósforo], $\epsilon_{\infty} = 11.20$ e $\omega_{\text{P}} = 156.0$ THz [120]; para o grafeno (G), $E_{\text{F}} = 0.5$ eV, $\Gamma = 0$. Em ambos os gráficos, está ainda representado o respectivo limite electrostático [ω_{MD} e ω_{MGD} , equações (3.32) e (3.34)] a tracejado negro, e ainda a dispersão da luz no ar, a laranja.

Do gráfico da figura 3.6(a), observa-se que, no limite electrostático $q \gg \sqrt{\epsilon}\omega/c$, a energia dos plasmões tende para um valor constante. Tomando esse limite na equação (3.31) (ou seja, fazendo $\kappa_j \rightarrow q$ em ambas as regiões), a equação passa a ter uma solução analítica dada por

$$\omega_{\text{MD}} = \frac{\omega_{\text{P}}}{\sqrt{\epsilon_{\infty} + \epsilon_1}}. \quad (3.32)$$

Em segundo lugar, um caso ainda mais geral corresponde a um sistema como o da figura 3.1 onde se mantém o grafeno na interface, mas se considera que o meio 2 é um metal descrito pela permitividade da equação (3.30). Nesse caso, a relação de dispersão obtém-se da resolução da equação

$$\frac{\epsilon_1}{\kappa_1(q, \omega)} + \frac{\epsilon_2(\omega)}{\kappa_2(q, \omega)} + i \frac{\sigma(\omega)}{\omega \epsilon_0} = 0, \quad (3.33)$$

cuja representação gráfica, obtida numericamente, está apresentada na figura 3.6(b). Neste caso, no limite electrostático, a frequência não tende para um valor constante, nem varia como \sqrt{q} , verificando-se um regime intermédio entre os dois, dado por (considerando $\Gamma = 0$)

$$\omega_{\text{MGD}} = \sqrt{\left(\frac{1}{\epsilon_{\infty} + \epsilon_1}\right) \left(\frac{qe^2 E_{\text{F}}}{\pi \epsilon_0 \hbar^2} + \omega_{\text{P}}^2\right)}. \quad (3.34)$$

Esta solução é muito interessante, pois permite recuperar os dois resultados obtidos anteriormente: quando $\omega_{\text{P}} = 0$, recupera-se o sistema do sistema entre os dieléctricos ϵ_1 e ϵ_{∞} , e obtém-se novamente a equação (3.18), com o comportamento $\omega \propto \sqrt{q}$; quando $E_{\text{F}} = 0$, recupera-se o sistema metal/dieléctrico sem grafeno, e a equação (3.34) tende para a equação (3.32), como esperado.

3.3.2 Sistema com duas interfaces

Por sua vez, considere-se agora um caso equivalente ao estudado na secção 3.2, mas onde o meio 2 corresponde a um metal com uma permitividade $\epsilon_2(\omega)$ da forma da equação (3.30), e onde não existe grafeno —um sistema da forma dieléctrico/metal/dieléctrico. Considerando o caso simétrico em que

$\varepsilon_3 = \varepsilon_1$, então, com base na equação (3.28), as relações de dispersão para este modo são obtidas da resolução da equação

$$e^{\kappa_2(q,\omega)L} \left[\frac{\varepsilon_1}{\kappa_1(q,\omega)} + \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\kappa_2(q,\omega)} \right]^2 = e^{-\kappa_2(q,\omega)L} \left[\frac{\varepsilon_1}{\kappa_1(q,\omega)} - \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\kappa_2(q,\omega)} \right]^2, \quad (3.35)$$

e estão representadas no gráfico da figura 3.7(a).

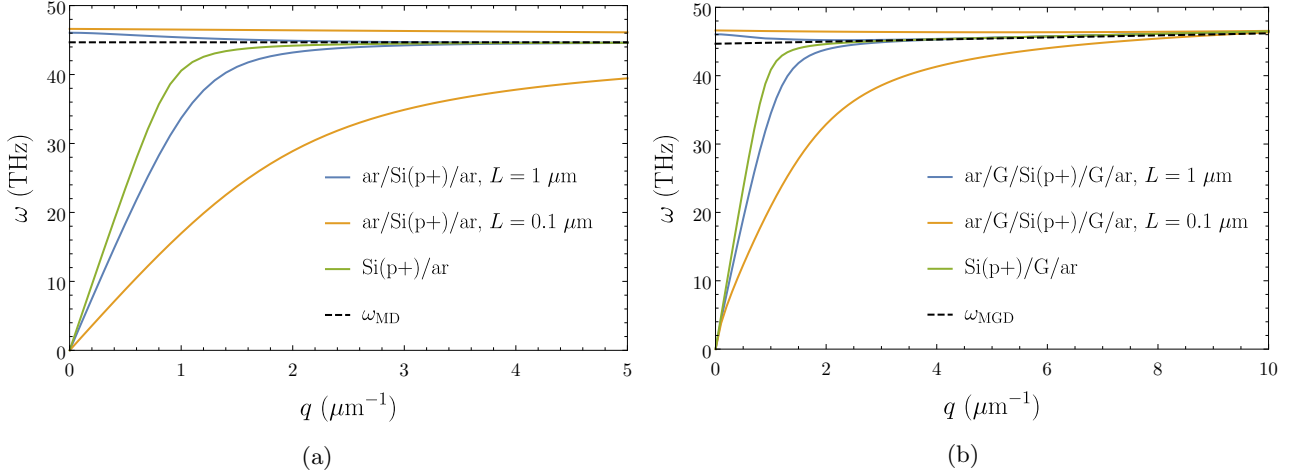


Figura 3.7: Representação gráfica da relação de dispersão para plasmões de superfície nos sistemas (a) ar/silício/ar (azul) e silício/ar (laranja), (b) ar/grafeno/silício/grafeno/ar (azul) e silício/grafeno/ar (laranja). Foram utilizados como parâmetros: para o ar, $\varepsilon_{\text{ar}} = 1$; para o silício [Si(p+), indicando que é fortemente dopado por fósforo], $\varepsilon_{\infty} = 11.20$ e $\omega_{\text{P}} = 156.0$ THz [120]; para o grafeno (G) $E_{\text{F}} = 0.5$ eV, $\Gamma = 0$. Em ambos os gráficos, está ainda representado o respectivo limite electrostático [ω_{MD} e ω_{MGD} , equações (3.32) e (3.34)] a tracejado negro.

Tal como no caso das duas folhas de grafeno paralelas, os dois modos permitidos neste sistema têm uma diferença de energia elevada para valores pequenos de q , mas tornam-se degenerados para $q \gg 1/L$. Neste limite, verifica-se que ambos tendem para a dispersão do sistema dielétrico/metal estudado anteriormente (ou seja, as interfaces desacoplam-se), obtendo-se o mesmo limite assintótico verificado na equação (3.32), ω_{MD} . Por sua vez, quando L é menor, a interacção entre as duas interfaces é, em geral, maior, o que se traduz na maior diferença de energia observada entre os dois modos.

Por fim, pode ainda ser considerado o caso mais geral dielétrico/grafeno/metal/grafeno/dielétrico, considerando novamente $\varepsilon_3 = \varepsilon_1$, e ainda $\sigma_{12} = \sigma_{23} = \sigma(\omega)$, onde $\sigma(\omega)$ é a condutividade do grafeno. Nesse caso (também simétrico), é necessário resolver a equação

$$e^{\kappa_2(q,\omega)L} \left[\frac{\varepsilon_1}{\kappa_1(q,\omega)} + \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\kappa_2(q,\omega)} + i \frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} \right]^2 = e^{-\kappa_2(q,\omega)L} \left[\frac{\varepsilon_1}{\kappa_1(q,\omega)} - \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\kappa_2(q,\omega)} + i \frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} \right]^2, \quad (3.36)$$

cujas soluções estão representadas na figura 3.7(b). A análise desta figura permite observar que, apesar de a introdução do grafeno alterar ligeiramente a forma das dispersões, as características gerais das mesmas são semelhantes às do caso anterior, observando-se agora o mesmo comportamento assintótico do caso metal/grafeno/dielétrico, ω_{MGD} , dado pela equação (3.34).

A comparação entre os casos das secções 3.3.1 e 3.3.2 permite extrapolar o seguinte comportamento: quando duas configurações iguais e isoladas (ambas da forma A/B), de dispersão $\omega_0(q)$, são acopladas através de uma interacção (por exemplo, através de uma configuração A/B/A ou B/A/B), a dispersão $\omega_0(q)$ vai desdobrar-se em dois modos distintos, $\omega_+(q)$ e $\omega_-(q)$, tais que $\omega_+(q) > \omega_0(q) > \omega_-(q)$. Adicionalmente, a diferença entre os modos resultantes é tanto maior quanto maior for a interacção entre os sistemas.

Este comportamento pode ser relacionado com aquele verificado em muitos outros sistemas, como por exemplo nos níveis de energia de uma molécula de hidrogénio H_2 , por comparação com os respectivos níveis do átomo H isolado. Nesse sistema, a interacção entre as duas orbitais atómicas do

estado fundamental $1s$ dos átomos de H dá origem a um desdobramento em duas orbitais moleculares, denominadas ligante (σ_{1s}) e anti-ligante (σ_{1s}^*), respectivamente menos e mais energéticas do que a respectiva orbital atômica [121]. Um comportamento semelhante a este vai ser verificado em alguns dos problemas que irão ser estudados neste trabalho.

Polaritões Plasmónicos numa Cunha

Até este ponto do trabalho, foram estudadas as principais propriedades electrónicas e ópticas do grafeno, que foram posteriormente usadas para estudar as características dos modos plasmónicos suportados por este material. Realizada esta análise, são já conhecidas todas as ferramentas necessárias para o estudo de efeitos plasmónicos em estruturas mais complexas, o qual será desenvolvido ao longo dos próximos três capítulos.

Neste capítulo, será estudada a primeira destas estruturas, correspondente a uma cunha infinita. Começar-se-á por estudar este problema na ausência de grafeno, onde será demonstrado que apenas serão suportados plasmões de superfície na cunha se esta for metálica. Para este caso, serão determinados os modos permitidos no limite electrostático. Posteriormente, a cunha será integralmente revestida por uma folha de grafeno, e estudar-se-ão novamente os modos plasmónicos permitidos. Concluir-se-á que, no caso da cunha metálica, é possível recuperar a solução obtida no caso anterior e que, no caso na cunha dieléctrica, existirão agora modos que suportam plasmões de superfície.

4.1 Cunha sem Revestimento

Considere-se um sistema com a forma geométrica de uma cunha infinita na direcção z e na direcção radial. Admite-se que, no plano perpendicular a \hat{z} , esta ocupa uma secção angular que compreende um ângulo de 2β , com $0 < \beta < \pi$. Assim, em coordenadas cilíndricas, a cunha corresponde ao espaço

$$0 < r < +\infty, \quad -\beta < \theta < \beta, \quad -\infty < z < +\infty, \quad (4.1)$$

tal como representado na figura 4.1.

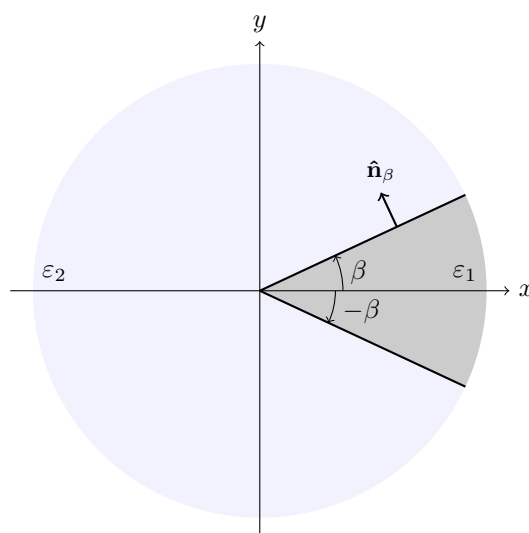


Figura 4.1: Representação esquemática da cunha estudada, no caso em que esta não contém nenhum revestimento. Note-se que a direcção z é perpendicular ao plano da figura (com o sentido convencional) e, nesta direcção, a cunha é infinita.

O meio 1 poderá ser um metal ou um dieléctrico, enquanto que se considerará que o meio 2 será sempre um dieléctrico. Por simplicidade, será ainda considerado que $\beta < \pi/2$ —o caso complementar,

$\beta > \pi/2$, corresponde a uma guia de ondas, e é completamente análogo ao caso que será estudado. O caso intermédio, $\beta = \pi/2$, corresponde simplesmente a uma interface plana, equivalente às estudadas no capítulo 3.

No limite electrostático (ou seja, $q \gg \sqrt{\varepsilon}\omega/c$), e visto que não existem cargas livres, o potencial em todo o espaço deve obedecer à equação de Laplace [31],

$$\nabla^2 \varphi(r, \theta, z) = 0, \quad (4.2)$$

onde ∇^2 é o operador Laplaciano em coordenadas cilíndricas [122]. Para resolver esta equação, é usual utilizar a técnica de separação de variáveis [123], escrevendo $\varphi(r, \theta, z) = R(r)\Theta(\theta)Z(z)$, de modo a que

$$\nabla^2 \varphi(r, \theta, z) = \Theta(\theta)Z(z) \left[\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right] + \frac{R(r)Z(z)}{r^2} \frac{\partial^2 \Theta(\theta)}{\partial \theta^2} + R(r)\Theta(\theta) \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} = 0, \quad (4.3)$$

ou, dividindo tudo por $\varphi(r, \theta, z)$,

$$\frac{1}{R(r)} \left[\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2 \Theta(\theta)} \frac{\partial^2 \Theta(\theta)}{\partial \theta^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} = 0. \quad (4.4)$$

Visto que o último termo do lado esquerdo da equação anterior só depende da variável z , ao contrário dos restantes termos que só dependem das variáveis r e θ , então este termo tem que ser uma constante, pelo que

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} = -q^2, \end{array} \right. \quad (4.5a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{R(r)} \left[\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2 \Theta(\theta)} \frac{\partial^2 \Theta(\theta)}{\partial \theta^2} = q^2. \end{array} \right. \quad (4.5b)$$

A solução da equação (4.5a) é simplesmente

$$Z(z) = Ae^{iqz} + Be^{-iqz}, \quad (4.6)$$

onde fica clara a razão pela qual foi escolhida uma constante negativa para a equação (4.5a): caso tivesse sido realizada a escolha oposta, obter-se-iam, na solução da equação diferencial, exponenciais de argumento real, que não respeitariam a simetria de translação segundo z do problema. Por outro lado, visto que a cunha é infinita nesta direcção, então é suficiente considerar um dos sentidos de propagação das ondas (estas não vão ser reflectidas), pelo que se pode definir $B \equiv 0$, e obter

$$Z(z) \equiv e^{iqz}. \quad (4.7)$$

No que respeita à equação (4.5b), esta pode ser multiplicada por r^2 de ambos os lados, obtendo-se

$$\frac{1}{R(r)} \left[r^2 \frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + r \frac{\partial R(r)}{\partial r} - q^2 r^2 R(r) \right] + \frac{1}{\Theta(\theta)} \frac{\partial^2 \Theta(\theta)}{\partial \theta^2} = 0. \quad (4.8)$$

Mais uma vez, obtém-se dois termos separáveis, que devem ser iguais à mesma constante. Neste caso, escolhe-se

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\Theta(\theta)} \frac{\partial^2 \Theta(\theta)}{\partial \theta^2} = \mu^2, \end{array} \right. \quad (4.9a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{R(r)} \left[r^2 \frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + r \frac{\partial R(r)}{\partial r} - q^2 r^2 R(r) \right] = -\mu^2. \end{array} \right. \quad (4.9b)$$

A solução da equação (4.9a) é, simplesmente,

$$\Theta(\theta) = C \sinh(\mu\theta) + D \cosh(\mu\theta). \quad (4.10)$$

Dada a forma da equação (4.10), compreende-se o motivo da escolha da constante de separação de variáveis: se tivesse sido escolhida uma constante de sinal oposto, a solução para a função $\Theta(\theta)$ poderia ser escrita como uma sobreposição de funções trigonométricas oscilatórias em θ . Esta solução não é fisicamente aceitável, pois o potencial deve decair para pontos mais afastados da superfície da cunha, tanto na direção do meio 2, como para o interior da mesma, como é característico dos plasmões de superfície.

Finalmente, a equação (4.9b) pode ser escrita como

$$r^2 \frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + r \frac{\partial R(r)}{\partial r} - (q^2 r^2 - \mu^2) R(r) = 0, \quad (4.11)$$

o que corresponde a uma equação de Bessel modificada de ordem puramente imaginária [123]. A solução geral desta equação é uma combinação de funções de Bessel modificadas de primeiro e segundo tipo, de ordem $i\mu$,

$$R(r) = EI_{i\mu}(qr) + FK_{i\mu}(qr). \quad (4.12)$$

Contudo, visto que a função $I_{i\mu}(qr)$ diverge quando $r \rightarrow \infty$, esta solução não é fisicamente aceitável para o problema em questão. Pelo contrário, a função $K_{i\mu}(qr)$ diverge no ponto $r = 0$ (o que é aceitável, já que este ponto corresponde a uma singularidade), mas decai quando r aumenta, descrevendo um potencial que é máximo na ponta da cunha e diminui ao longo das superfícies da mesma. Assim, pode ser escolhido $E \equiv 0$, obtendo-se

$$R(r) \equiv K_{i\mu}(qr). \quad (4.13)$$

Por fim, combinando as equações (4.7), (4.10) e (4.13), chega-se à expressão geral para o potencial,

$$\varphi(r, \theta, z) = [C \sinh(\mu\theta) + D \cosh(\mu\theta)] K_{i\mu}(qr) e^{iqz}. \quad (4.14)$$

Esta expressão para o potencial é válida em ambos os meios, pelo que, em cada um, terão que ser encontrados valores distintos para C e D . Estes deverão ser determinados pelas condições fronteira em cada uma das interfaces. Contudo, antes de utilizar estas condições, é conveniente considerar a simetria do problema, nomeadamente o facto de os meios 1 e 2 serem simétricos respectivamente através os planos $\theta = 0$ e $\theta = \pi$. Escrevendo o potencial em coordenadas que explicitem esta simetria¹ devem ser obtidas duas classes de soluções — pares e ímpares —, como é bem conhecido para problemas com simetria bem definida [112]. Denotando o potencial no meio i por $\varphi_i(\mathbf{r})$ ($i = 1, 2$), segue imediatamente da equação (4.14) que as soluções par e ímpar do potencial devem ter a forma, para o modo μ ,

$$\varphi_{\mu}^{(e)}(r, \theta, z) = \begin{cases} \varphi_{1,\mu}^{(e)}(r, \theta, z) = A_{\mu}^{(e)} \cosh(\mu\theta) K_{i\mu}(qr) e^{iqz}, & -\beta \leq \theta \leq \beta, \\ \varphi_{2,\mu}^{(e)}(r, \theta, z) = B_{\mu}^{(e)} \cosh[\mu(\theta - \pi)] K_{i\mu}(qr) e^{iqz}, & \beta \leq \theta \leq 2\pi - \beta, \end{cases} \quad (4.15a)$$

$$\varphi_{\mu}^{(o)}(r, \theta, z) = \begin{cases} \varphi_{1,\mu}^{(o)}(r, \theta, z) = A_{\mu}^{(o)} \sinh(\mu\theta) K_{i\mu}(qr) e^{iqz}, & -\beta \leq \theta \leq \beta, \\ \varphi_{2,\mu}^{(o)}(r, \theta, z) = B_{\mu}^{(o)} \sinh[\mu(\theta - \pi)] K_{i\mu}(qr) e^{iqz}, & \beta \leq \theta \leq 2\pi - \beta. \end{cases} \quad (4.16a)$$

A vantagem deste procedimento é que agora basta impor as condições fronteira numa das interfaces, ficando estas automaticamente satisfeitas na outra interface, devido à simetrização das equações. Isto reduz o problema a apenas duas condições fronteira para cada classe de soluções — o que, como existem duas classes, perfaz as quatro condições necessárias, que permitem determinar as quatro constantes $A_{\mu}^{(e)}$, $B_{\mu}^{(e)}$, $A_{\mu}^{(o)}$ e $B_{\mu}^{(o)}$.

Antes de prosseguir, é conveniente tirar partido da semelhança formal entre modos pares e ímpares, introduzindo uma notação adequada que permita tratar ambos os casos em simultâneo. Defina-se, para tal,

$$\text{hyp}_{\lambda}(x) \equiv \begin{cases} \cosh(x), & \lambda = e, \\ \sinh(x), & \lambda = o, \end{cases} \quad \bar{\lambda} \equiv \begin{cases} o, & \lambda = e, \\ e, & \lambda = o, \end{cases} \quad (4.17)$$

¹No meio 1, o potencial (4.14) já apresenta esta simetria; no meio 2, basta fazer a mudança de variável $\theta \rightarrow \theta - \pi$.

onde a função $\text{hyp}_\lambda(x)$ deve obedecer às propriedades

$$\text{hyp}_\lambda(-x) = (1 - 2\delta_{\lambda,0}) \text{hyp}_\lambda(x), \quad \frac{d \text{hyp}_\lambda(x)}{dx} = \text{hyp}_{\bar{\lambda}}(x). \quad (4.18)$$

Nesta notação, o potencial, para cada região, e para a paridade $\lambda = \{e, o\}$, toma a forma mais compacta

$$\varphi_{1,\mu}^{(\lambda)}(r, \theta, z) = A_\mu^{(\lambda)} \text{hyp}_\lambda(\mu\theta) K_{i\mu}(qr) e^{iqz}, \quad (4.19)$$

$$\varphi_{2,\mu}^{(\lambda)}(r, \theta, z) = B_\mu^{(\lambda)} \text{hyp}_\lambda[\mu(\theta - \pi)] K_{i\mu}(qr) e^{iqz}. \quad (4.20)$$

Por este motivo, serão estas expressões que serão usadas a partir deste ponto.

Considerem-se agora as condições fronteira electromagnéticas, derivadas no apêndice D.2. Segundo as equações (D.30) e (D.36), o campo eléctrico nos meios 1 e 2 deve obedecer às condições

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{n}} \times (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) = \mathbf{0}, & (4.21a) \\ \hat{\mathbf{n}} \cdot [\varepsilon_2 \mathbf{E}_2 - \varepsilon_1(\omega) \mathbf{E}_1] = \frac{\sigma_S}{\varepsilon_0}, & (4.21b) \end{cases}$$

onde $\hat{\mathbf{n}}$ um versor normal à superfície que aponta do meio 1 para o meio 2, e σ_S é a densidade superficial de cargas na interface. Estas equações podem ser interpretadas como a continuidade da componente do campo eléctrico paralela à superfície, e a descontinuidade (proporcional a σ_S) da componente do deslocamento eléctrico perpendicular à superfície. Esta última componente é contínua no caso particular em que $\sigma_S = 0$. Estas equações devem ser impostas num dos planos de equação $\theta = \pm\beta$ —sem perda de generalidade, escolher-se-á o plano de equação $\theta = \beta$. Como tal, o versor $\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{n}}_\beta$ (ver figura 4.1) vai corresponder a

$$\hat{\mathbf{n}}_\beta = -\sin(\beta)\hat{\mathbf{x}} + \cos(\beta)\hat{\mathbf{y}} = \hat{\boldsymbol{\theta}} \Big|_{\theta=\beta}. \quad (4.22)$$

Por outro lado, o campo eléctrico de modo μ e paridade λ no meio i é obtido do potencial pela relação [30]

$$\mathbf{E}_{i,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi_{i,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = -\frac{\partial\varphi_{i,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial r}\hat{\mathbf{r}} - \frac{1}{r}\frac{\partial\varphi_{i,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial\theta}\hat{\boldsymbol{\theta}} - \frac{\partial\varphi_{i,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial z}\hat{\mathbf{z}}. \quad (4.23)$$

Como, neste caso, está a ser considerado que a cunha não tem revestimento, então não existem cargas na superfície do metal (ou seja, $\sigma_S = 0$). Nestas condições, e fazendo as operações algébricas necessárias, as condições de fronteira do sistema (4.21) tomam a forma (em $\theta = \beta$)

$$\begin{cases} \left[\frac{\partial\varphi_{2,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial r} - \frac{\partial\varphi_{1,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial r} \right] \hat{\mathbf{z}} - \left[\frac{\partial\varphi_{2,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial z} - \frac{\partial\varphi_{1,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial z} \right] \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{0}, & (4.24a) \\ -\frac{\varepsilon_0}{r} \left[\varepsilon_2 \frac{\partial\varphi_{2,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial\theta} - \varepsilon_1(\omega) \frac{\partial\varphi_{1,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial\theta} \right] = 0. & (4.24b) \end{cases}$$

Da equação (4.24), surgem as relações (válidas em $\theta = \beta$)

$$\frac{\partial\varphi_{2,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial r} = \frac{\partial\varphi_{1,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial r}, \quad (4.25a)$$

$$\frac{\partial\varphi_{2,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial z} = \frac{\partial\varphi_{1,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial z}, \quad (4.25b)$$

$$\varepsilon_2 \frac{\partial\varphi_{2,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial\theta} = \varepsilon_1(\omega) \frac{\partial\varphi_{1,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial\theta}. \quad (4.25c)$$

Uma vez que apenas a componente angular do potencial difere nas duas regiões, então as primeiras duas equações deste sistema são redundantes. Definindo, por conveniência,

$$\Theta_{1\mu}^{(\lambda)}(\theta) = A_\mu^{(\lambda)} \text{hyp}_\lambda(\mu\theta), \quad \Theta_{2\mu}^{(\lambda)}(\theta) = B_\mu^{(\lambda)} \text{hyp}_\lambda[\mu(\theta - \pi)], \quad (4.26)$$

estas podem ser ambas reescritas como $\Theta_{1,\mu}^{(\lambda)}(\theta) = \Theta_{2,\mu}^{(\lambda)}(\theta)$, $\lambda = \{e, o\}$, e explicitam apenas a continuidade angular do potencial na fronteira. Desta relação resultam as equações

$$\begin{cases} B_{\mu}^{(e)} \cosh[\mu(\pi - \beta)] = A_{\mu}^{(e)} \cosh(\mu\beta), & \text{modos pares,} \\ B_{\mu}^{(o)} \sinh[\mu(\pi - \beta)] = -A_{\mu}^{(o)} \sinh(\mu\beta), & \text{modos ímpares.} \end{cases} \quad (4.27a)$$

$$\quad (4.27b)$$

A partir das expressões anteriores é encontrado o comportamento angular do potencial do modo μ para ambas as paridades, tal como apresentado na figura 4.2 (mais à frente, esta figura será discutida com mais detalhe).

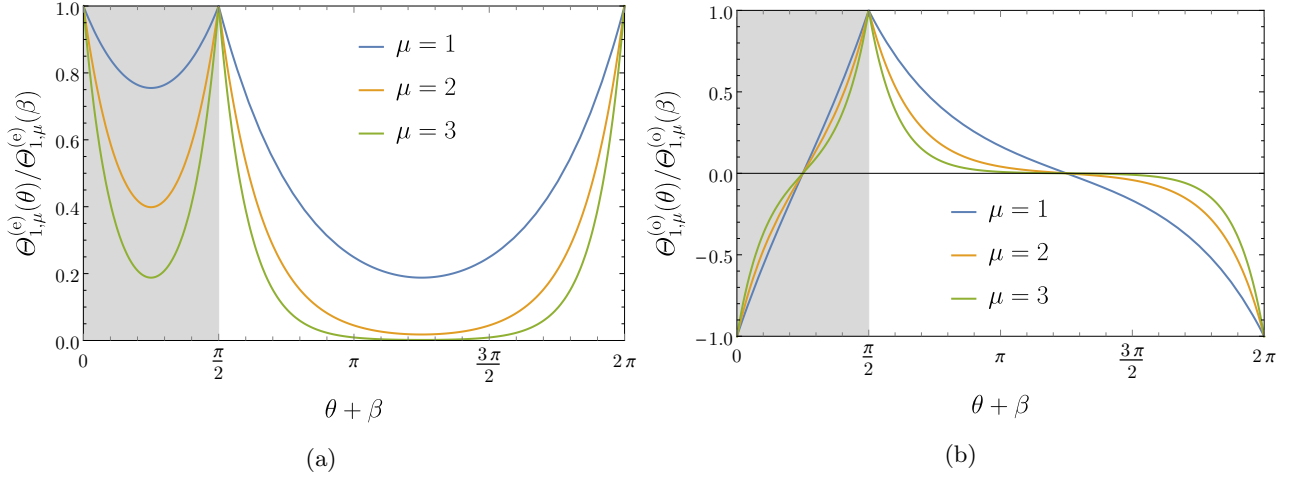


Figura 4.2: Representação gráfica da dependência azimutal do potencial, no caso $\beta = \pi/4$, e para cada um dos modos (a) pares e (b) ímpares. A parte angular correspondente ao metal está sombreada a cinza.

Por fim, da equação (4.25c), obtém-se

$$\varepsilon_2 \frac{\partial \Theta_{2,\mu}^{(\lambda)}(\theta)}{\partial \theta} = \varepsilon_1(\omega) \frac{\partial \Theta_{1,\mu}^{(\lambda)}(\theta)}{\partial \theta}, \quad (4.28)$$

de onde resultam as condições

$$\begin{cases} \varepsilon_2 B_{\mu}^{(e)} \sinh[\mu(\pi - \beta)] = -A_{\mu}^{(e)} \varepsilon_1(\omega) \sinh(\mu\beta), & \text{modos pares,} \\ \varepsilon_2 B_{\mu}^{(o)} \cosh[\mu(\pi - \beta)] = A_{\mu}^{(o)} \varepsilon_1(\omega) \cosh(\mu\beta), & \text{modos ímpares.} \end{cases} \quad (4.29a)$$

$$\quad (4.29b)$$

As equações escritas nos sistemas (4.27) e (4.29) podem ser combinadas num sistema como

$$\begin{cases} \begin{bmatrix} \cosh(\mu\beta) & -\cosh[\mu(\pi - \beta)] \\ \varepsilon_1(\omega) \sinh(\mu\beta) & \varepsilon_2 \sinh[\mu(\pi - \beta)] \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_{\mu}^{(e)} \\ B_{\mu}^{(e)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, & \text{modos pares,} \\ \begin{bmatrix} \sinh(\mu\beta) & \sinh[\mu(\pi - \beta)] \\ \varepsilon_1(\omega) \cosh(\mu\beta) & -\varepsilon_2 \cosh[\mu(\pi - \beta)] \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_{\mu}^{(o)} \\ B_{\mu}^{(o)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, & \text{modos ímpares.} \end{cases} \quad (4.30a)$$

$$\quad (4.30b)$$

De modo a que existam soluções não triviais dos sistemas anteriores, é necessário que o determinante da respectiva matriz seja igual a zero, de onde se retiram as relações

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) = -\frac{\tanh[\mu(\pi - \beta)]}{\tanh(\mu\beta)} \varepsilon_2 \equiv -\gamma(\mu) \varepsilon_2, & \text{modos pares,} \\ \varepsilon_1(\omega) = -\frac{\tanh(\mu\beta)}{\tanh[\mu(\pi - \beta)]} \varepsilon_2 \equiv -\frac{\varepsilon_2}{\gamma(\mu)}, & \text{modos ímpares,} \end{cases} \quad (4.31a)$$

$$\quad (4.31b)$$

onde foi definido

$$\gamma(\mu) \equiv \frac{\tanh[\mu(\pi - \beta)]}{\tanh(\mu\beta)}. \quad (4.32)$$

Fica agora clara a razão pela qual uma cunha dieléctrica não suporta modos de propagação de plasmões de superfície: no caso da cunha ser dieléctrica², então a sua função dieléctrica é independente de ω , sendo simplesmente $\varepsilon_1(\omega) \equiv \varepsilon_1 > 0$. Contudo, como $\gamma(\mu) > 0$ e $\varepsilon_2 > 0$, conclui-se que ε_1 teria que ser negativo, para o sistema anterior admitir soluções não triviais. Como o dieléctrico está a ser descrito por uma constante dieléctrica positiva, conclui-se que estes modos não são permitidos no caso da cunha dieléctrica.

Por outro lado, admita-se que a cunha é metálica e que a sua função dieléctrica é dada pelo modelo de Drude [equação (E.10)], tal como deduzida no Apêndice E,

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2}, \quad (4.33)$$

onde ω_P é a frequência de plasma do metal. Usando o resultado (4.33) nas equações do sistema (4.31), podem ser obtidas as relações de dispersão para cada um dos modos, em função do parâmetro μ , dadas por

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega^{(e)}(\mu) = \omega_P \left[\frac{1}{\varepsilon_\infty + \varepsilon_2 \gamma(\mu)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \text{modos pares,} \\ \omega^{(o)}(\mu) = \omega_P \left[\frac{\gamma(\mu)}{\varepsilon_\infty \gamma(\mu) + \varepsilon_2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \text{modos ímpares.} \end{array} \right. \quad (4.34a)$$

$$\left. \right\} \quad (4.34b)$$

Note-se que estas relações são independentes do parâmetro q , sendo ω totalmente determinado pela geometria da cunha e pelo parâmetro μ . Este resultado é uma consequência da aproximação electrostática, tendo sido também observado na equação (3.32) para o sistema dieléctrico/metal/dieléctrico, quando tomado o limite $q \gg \omega/c$ (ou $c \rightarrow \infty$). Esta limitação da aproximação electrostática pode ser justificada da seguinte maneira: observe-se que q aparece no potencial apenas como qr e qz [cf. equações (4.15) e (4.16)], pelo que pode ser interpretado como o parâmetro que vai definir a escala de comprimentos do problema. No entanto, a aproximação electrostática retira a única escala natural de comprimentos — a velocidade da luz, c — já que a cunha é infinita e ε_0 simplifica aquando da equação (4.25). Assim, como não existe uma escala para q , esta não pode ser uma variável da solução — o argumento mais intuitivo para justificar esta afirmação é que, sem uma escala de comprimentos, não é possível construir uma expressão com unidades de ω que envolva q . Pelo contrário, existe uma escala de energia (ou frequência), imposta pela energia de plasma ($E_P = \hbar\omega_P$), e que permite definir a escala para ω [cf. equação (4.34)]³.

Uma representação das relações de dispersão (4.34) em função de μ é feita na figura 4.3, para alguns valores de β representativos, e considerando que o meio 2 é o vácuo ($\varepsilon_2 = 1$) e ainda $\varepsilon_\infty = 1$.

Comparando o gráfico da figura 4.3 com o gráfico da figura 3.6(a), nota-se uma semelhança significativa entre os dois, a qual não é uma coincidência. De facto, o problema da cunha metálica sem grafeno pode ser visto como uma versão “angular” do problema dieléctrico/metal/dieléctrico, onde a “largura” do metal é β e o parâmetro que controla a evanescência do potencial no interior do metal

²Aqui está implícito que se estão a tratar dieléctricos não dispersivos, descritos simplesmente por uma constante dieléctrica. Na realidade, pode dar-se o caso de a cunha, sendo dieléctrica, ser descrita por uma função dieléctrica dependente da frequência (por exemplo, meios dieléctricos dispersivos, descritos pelo modelo de Lorentz [124]), podendo ser negativa em alguma região do espectro — como ocorre, por exemplo, na presença de fonões [35]. Nessas condições, a equação (4.31) tem soluções mesmo quando $\varepsilon_1(\omega) < 0$, mas os modos excitados não são plasmónicos, denominando-se antes polaritões fonónicos [125].

³Uma nota interessante é que, no caso da cunha dieléctrica, não existe também esta escala, o que é directamente responsável por que não sejam permitidas soluções nessas condições. Acerca deste comentário, importa ressaltar que o facto de não existir uma escala de comprimentos (via c) que determine q decorre de uma aproximação realizada, enquanto que a inexistência de uma escala de energias na cunha dieléctrica que determine ω é uma propriedade exacta e inultrapassável do problema.

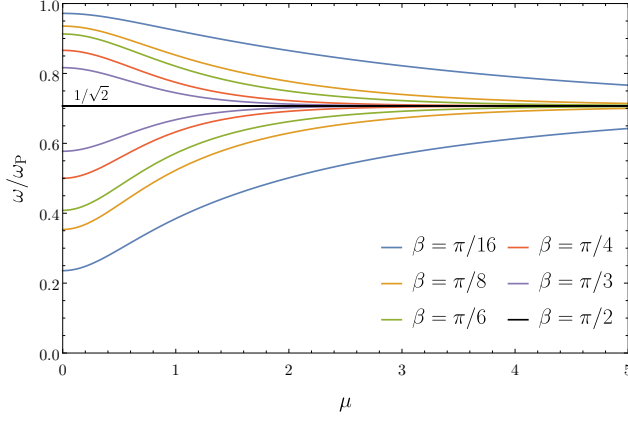


Figura 4.3: Representação gráfica das relações de dispersão dos modos plasmónicos permitidos na cunha sem revestimento, em função do parâmetro μ , para os modos pares (abaixo da linha negra) e ímpares (acima da linha negra); a linha negra representa o caso em que a cunha ocupa todo um semiplano, tal como representado na figura 4.1, ou seja, $\beta = \pi/2$. Neste caso particular, a relação de dispersão torna-se independente de μ , e é igual tanto para os modos pares, como para os modos ímpares. Todos os gráficos para $\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty = 1$.

é μ , ao invés de L e q (ver secção 3.3.2). Esta semelhança é sustentada pela comparação entre as equações (4.10) e (3.27) (no limite electrostático). Neste caso, os parâmetros de acoplamento são $1/\mu$ e $|\beta - \pi/2|$, pelo que, quando estes são nulos, não existe interacção entre as superfícies da cunha, e obtém-se o limite das duas interfaces desacopladas, que são, nesse ponto, equivalentes a uma interface metal/dieléctrico. Assim, não constitui nenhuma surpresa que, neste limite,

$$\lim_{\mu \rightarrow \infty} \omega^{(\lambda)}(\mu) = \lim_{\beta \rightarrow \pi/2} \omega^{(\lambda)}(\mu) = \frac{\omega_P}{\sqrt{\varepsilon_\infty + \varepsilon_2}} = \omega_{MD}, \quad (4.35)$$

tal como obtido na equação (3.32) —até porque, quando $\beta = \pi/2$, o sistema é, de facto, uma interface metal/dieléctrico. Por outro lado, quando o acoplamento se torna finito, a degenerescência entre os dois modos é quebrada⁴ e, à medida que os parâmetros de acoplamento aumentam, verifica-se uma maior interacção entre as duas interfaces da cunha, e uma maior diferença de energia entre os dois modos permitidos.

Finda esta discussão, resta analisar o comportamento da expressão obtida para o potencial electrostático em ambas as regiões do espaço, bem como do campo eléctrico associado. O primeiro fica completamente descrito através das equações (4.15), (4.16) e (4.27), as quais permitem avaliar o potencial em qualquer ponto do espaço. Para analisar este comportamento, esta função foi representada ao longo da superfície da cunha ($\theta = \beta$), e o respectivo resultado está representado na figura 4.4.

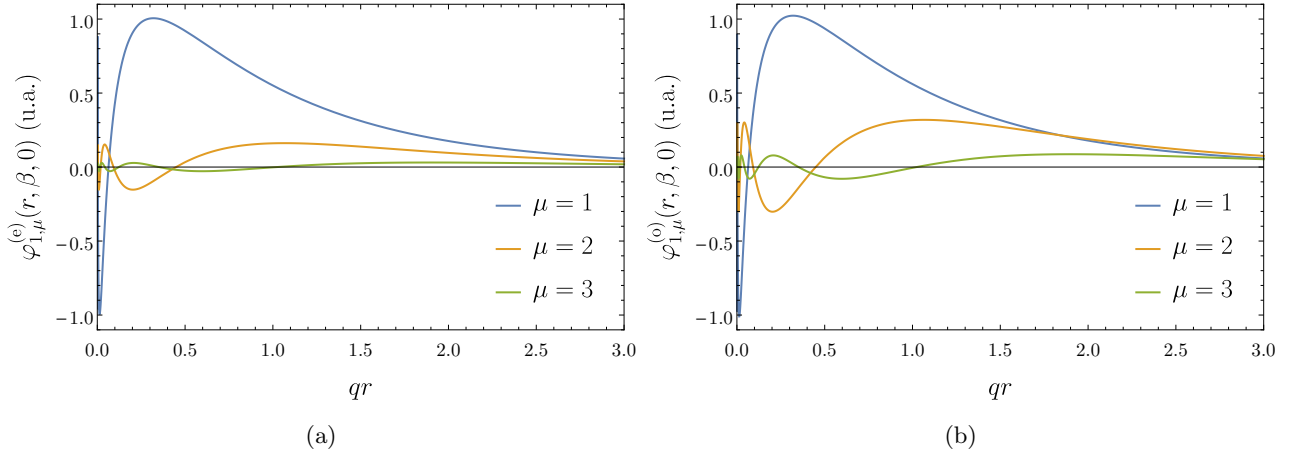


Figura 4.4: Representação gráfica da dependência do potencial em r na superfície de uma cunha ($\theta = \beta$, $z = 0$), para cada um dos modos (a) pares e (b) ímpares, para vários valores de μ . Os parâmetros utilizados foram: $\beta = 10^\circ$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty = 1$.

Para um dado ângulo θ , a evolução radial corresponde apenas à da função de Bessel de ordem $i\mu$ afectada de um factor numérico dependente de μ e θ , razão pela qual os potenciais par e ímpar

⁴Note-se que um dos modos é mais energético e o outro é menos energético em relação ao limite degenerado, como antecipado no final da secção 3.3.

para um mesmo μ têm formas tão semelhantes, nos gráficos da figura 4.4. Por outro lado, a variação angular é aquela já apresentada na figura 4.2, que se caracteriza por aumentar fortemente, em módulo, perto das superfícies da cunha. Para tornar claro este comportamento, a representação bidimensional do potencial para o plano $z = 0$ e para um dado modo μ (neste caso, $\mu = 2$) está apresentado na figura 4.5.

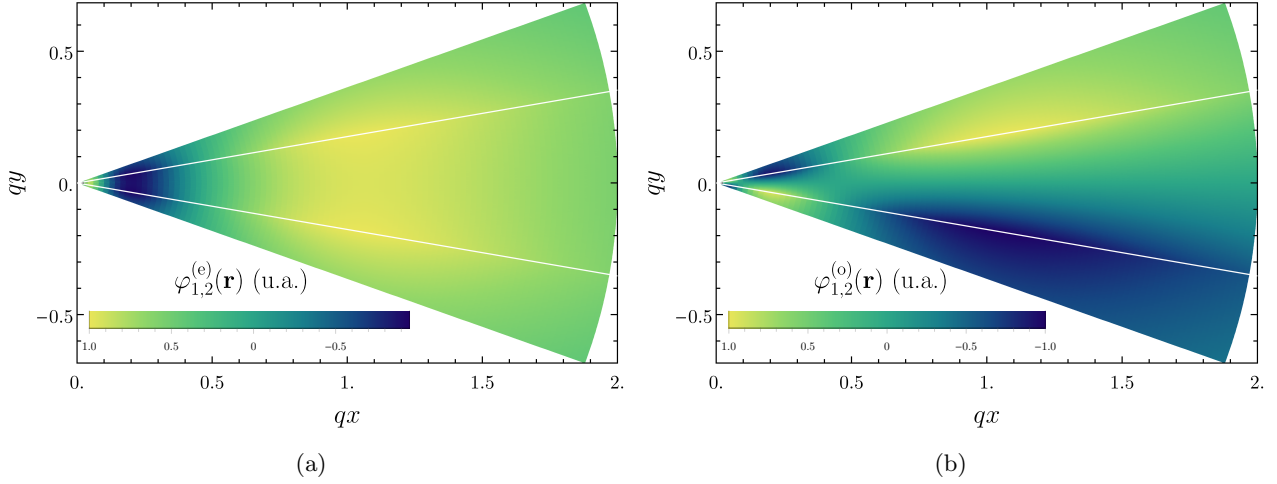


Figura 4.5: Representação gráfica do potencial na cunha e na sua vizinhança no plano $z = 0$, concretamente (a) o modo $\mu = 2$, par, e o modo (b) $\mu = 2$, ímpar. A região onde o potencial está representado varre o espaço correspondente a $|\theta| < 2\beta$, com $\beta = 10^\circ$. A linha branca representa o limite da cunha, ou seja, $\theta = \pm\beta$.

Nos gráficos da figura 4.5, é possível visualizar algumas das propriedades já mencionadas: nota-se claramente que o potencial é contínuo através das superfícies da cunha [como imposto na condição (4.27)], mais elevado perto das mesmas (como fica claro na figura 4.2) e tem uma variação angular que depende de μ via as funções de Bessel (como verificado na figura 4.4). Adicionalmente [e como já era evidente a partir das equações (4.15) e (4.16)] o potencial é par ou ímpar através de $y = 0$.

Finalmente, resta apenas estudar os campos eléctricos decorrentes dos potenciais obtidos. Estes têm a forma⁵

$$\mathbf{E}_{i,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = E_{r,1\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})\hat{\mathbf{r}} + E_{\theta,1\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})\hat{\boldsymbol{\theta}}, \quad (4.36)$$

onde as suas componentes, obtidas a partir da expressão (4.23), têm a forma

$$E_{r,1\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = -\frac{\partial\varphi_{1,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial r} = qA_{\mu}^{(\lambda)} \text{hyp}_{\lambda}(\mu\theta) \left[\frac{K_{i\mu-1}(qr) + K_{i\mu+1}(qr)}{2} \right] e^{iqz}, \quad (4.37)$$

$$E_{\theta,1\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{r} \frac{\partial\varphi_{1,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{\partial\theta} = -\frac{A_{\mu}^{(\lambda)}}{r} \mu \text{hyp}_{\lambda}(\mu\theta) K_{i\mu}(qr) e^{iqz}, \quad (4.38)$$

e idem para a região 2, fazendo simplesmente $A_{\mu}^{(\lambda)} \rightarrow B_{\mu}^{(\lambda)}$ e $\theta \rightarrow \theta - \pi$. Desta forma, a sua norma é dada por

$$E_{1,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \equiv \left| \mathbf{E}_{i,\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \right| = \sqrt{\left[E_{r,1\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \right]^2 + \left[E_{\theta,1\mu}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \right]^2}. \quad (4.39)$$

Estes campos estão representados na figura 4.6 para o interior da cunha e para uma vizinhança da mesma, permitindo visualizar o comportamento destas em ambos os meios e na interface entre eles.

A análise da figura 4.6 permite retirar algumas conclusões interessantes acerca da distribuição dos campos eléctricos. A primeira é que, como é imposto pelas condições fronteira electromagnéticas, apenas a componente do campo eléctrico tangente à interface entre os meios (ou seja, a componente

⁵Por simplicidade, a componente z não vai ser considerada, visto que a dependência do potencial nesta coordenada é trivial.

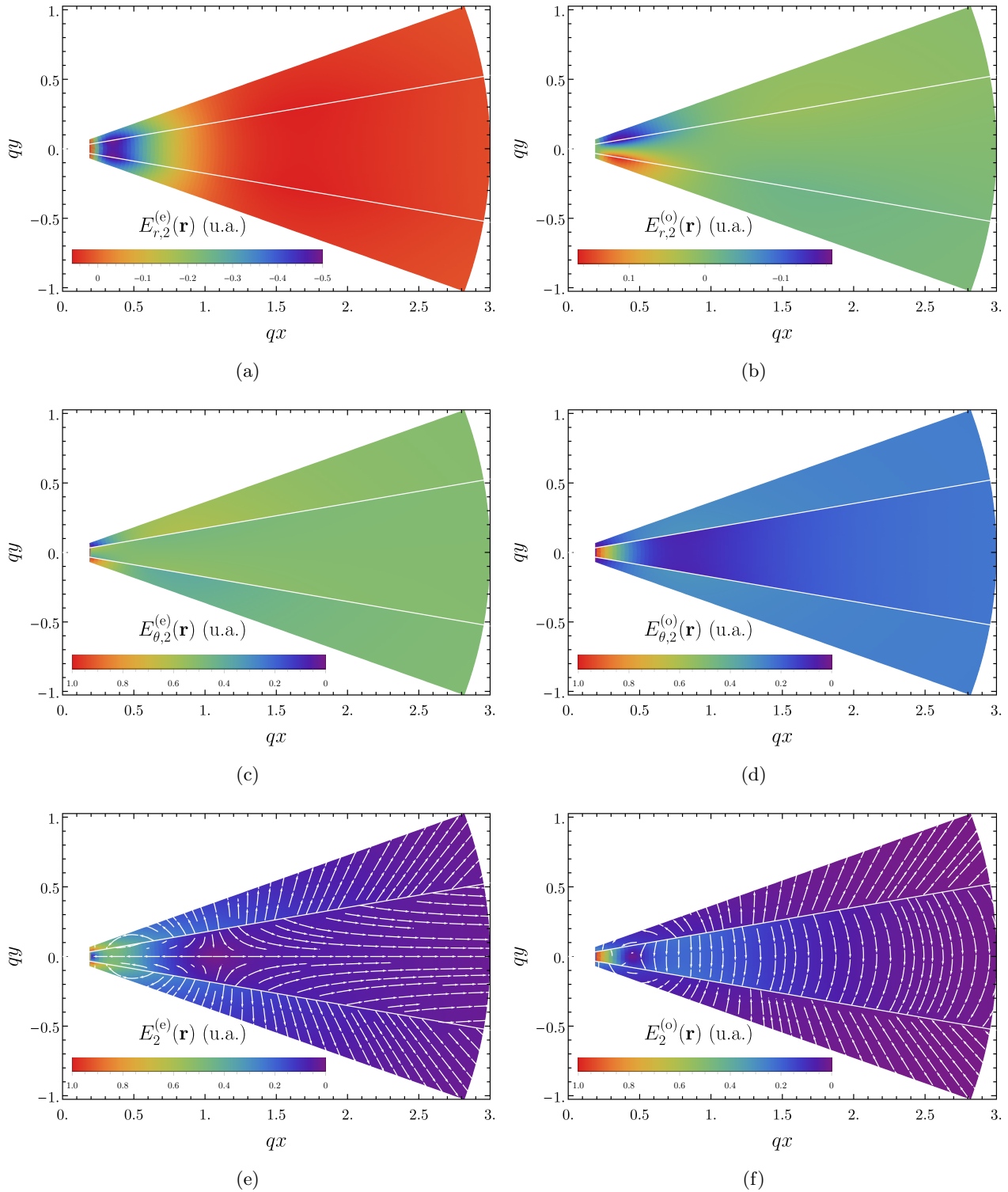


Figura 4.6: Representação gráfica do (a) campo eléctrico radial par e (b) ímpar, (c) campo eléctrico angular par e (d) ímpar, e (e) intensidade total do campo eléctrico par e (f) ímpar (e respectivas linhas de campo), para o modo $\mu = 2$, no interior da cunha e na sua vizinhança. As componentes radial, angular e a norma do campo eléctrico foram calculadas respectivamente através das expressões (4.37), (4.38) e (4.39). A região onde os campos estão representados varre o espaço correspondente a $|\theta| < 2\beta$, com $\beta = 10^\circ$. A linha branca representa o limite da cunha, ou seja, $\theta = \pm\beta$. Os parâmetros utilizados foram $\beta = 10^\circ$, $\varepsilon_2 = 1$, $\varepsilon_\infty = 1$. Todos os campos foram normalizados ao máximo (em módulo) da intensidade da respectiva paridade [figuras (e) e (f)].

radial) é contínua através da mesma; pelo contrário, a componente normal (angular) apresenta uma descontinuidade bem visível nos gráficos apresentados, que se estende, por essa via, também à norma do campo. Apesar de não existirem cargas livres nas interfaces, existe uma mudança de meio (ou seja, uma mudança da função dieléctrica de cada lado da interface), que introduz a descontinuidade observada.

A segunda conclusão é que, ao contrário dos potenciais e da componente radial, a componente angular do campo eléctrico tem uma paridade oposta à do respectivo potencial. Este facto não é problemático (uma vez que as restrições de simetria aplicam-se somente ao potencial) e decorre directamente da derivada em θ presente na equação (4.38).

Por fim, é interessante notar que o campo eléctrico, em qualquer componente, aumenta fortemente perto do vértice da cunha (daí a representação gráfica estar truncada nesta região). Este comportamento é comum na vizinhança de superfícies pontiagudas, como é o caso das antenas [30].

Esta análise dá por terminada a resolução do problema da cunha sem revestimento. Ao longo da presente secção, foi possível determinar os modos plasmónicos permitidos suportados pelo sistema estudado, e a respectiva relação de dispersão. Determinaram-se ainda o potencial electrostático e o campo eléctrico em ambas as regiões. O passo seguinte será revestir a cunha com uma folha de grafeno (o que, como se verá, alterará completamente a abordagem ao problema), e perceber quais as principais alterações entre os dois casos.

4.2 Cunha revestida por grafeno

Considere-se agora o caso em que uma cunha equivalente à estudada no problema anterior é revestida por uma folha de grafeno em toda a sua superfície, tal como representado na figura 4.7(a).

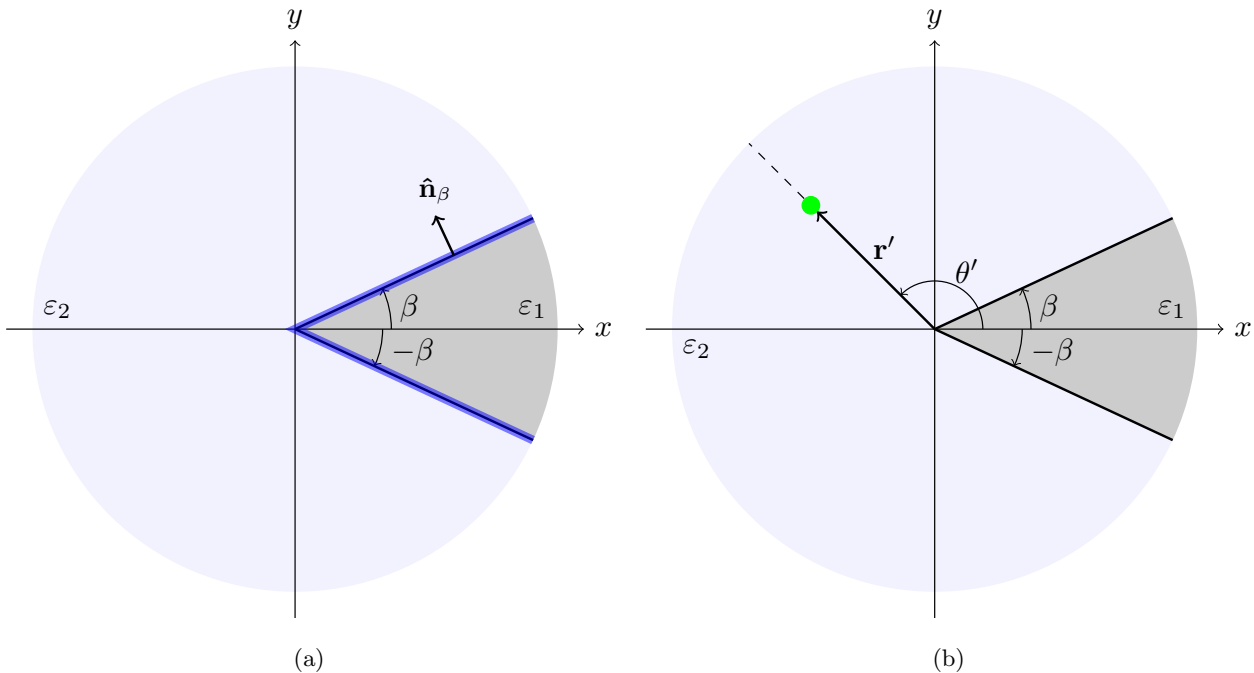


Figura 4.7: (a) Representação esquemática da cunha estudada, no caso em que esta é revestida em toda a sua superfície por uma folha de grafeno. A cunha é igual à considerada na secção anterior. O grafeno está representado a azul, e a espessura da folha não está representada à escala correcta. (b) Representação esquemática do problema virtual que se obtém após a introdução das funções de Green, em que a densidade de carga espalhada sobre a cunha é representada por uma única carga pontual virtual, representada a verde.

Na ausência do grafeno, o problema foi descrito através da equação de Laplace, uma vez que não existiam cargas livres em nenhum ponto do espaço. No entanto, no grafeno existem electrões livres (como discutido na secção 2.1), o que dá origem a densidades superficiais de cargas (σ_S) e correntes (\mathbf{K})

na interface entre os meios 1 e 2. Deste modo, a equação de Laplace deixa de descrever correctamente o problema, devendo, na sua vez, ser considerada, no meio i , a equação de Poisson [31],

$$\nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\varepsilon_i \varepsilon_0}, \quad (4.40)$$

na qual $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade volúmica de cargas e pode ser escrita como

$$\rho(\mathbf{r}) = \sigma_S(r, \theta, z) \left[\frac{\delta(\theta - \beta) + \delta(\theta + \beta)}{r} \right], \quad (4.41)$$

onde $\sigma_S(r, \theta, z)$ é a densidade superficial de cargas na folha de grafeno, e $\delta(x)$ representa a função Delta de Dirac [38]. A solução da equação de Poisson é mais facilmente encontrada definindo a função de Green $G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

$$\nabla^2 G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{\varepsilon_i \varepsilon_0} \left[\frac{\delta(r - r') \delta(\theta - \theta') \delta(z - z')}{r} \right]. \quad (4.42)$$

Assim, e como de costume, usando o método das funções de Green [123], o potencial em qualquer ponto do espaço é dado por

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \int d^3 \mathbf{r}' G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'). \quad (4.43)$$

Comparando a equação (4.42) com a equação de Poisson, conclui-se que a função de Green pode ser interpretada como o equivalente ao potencial sentido no ponto \mathbf{r} devido a uma “carga unitária adimensional” colocada no ponto $\mathbf{r}' = (r', \theta', z')$, como representado na figura 4.7(b).

Antes de prosseguir, é útil observar que, como o sistema tem simetria de translação em z , então a função de Green deve obedecer à propriedade [113]

$$G_i(r, \theta, z; r', \theta', z') \equiv G_i(r, \theta; r', \theta'; z - z'). \quad (4.44)$$

Fazendo uma transformada de Fourier [123] do potencial $\varphi_i(r, \theta, z)$ em z , e introduzindo um vector polar $\tilde{\mathbf{r}} = (r, \theta)$ e $d^3 \mathbf{r} = d^2 \tilde{\mathbf{r}} dz$, obtém-se

$$\varphi_i(\tilde{\mathbf{r}}, q) = \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-iqz} \varphi_i(\tilde{\mathbf{r}}, z) \quad (4.45)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-iqz} \int d^3 \mathbf{r}' G_i(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', z - z') \rho(\tilde{\mathbf{r}}', z') \quad (4.46)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-iqz} \int d^3 \mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq'}{2\pi} e^{iq'(z-z')} G_i(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q') \rho(\tilde{\mathbf{r}}', z') \quad (4.47)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq'}{2\pi} \int d^2 \tilde{\mathbf{r}}' G_i(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q') \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-i(q-q')z}}_{2\pi \delta(q-q')} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dz' e^{-iq'z'} \rho(\tilde{\mathbf{r}}', z')}_{\rho(\tilde{\mathbf{r}}', q')} \quad (4.48)$$

$$= \int d^2 \tilde{\mathbf{r}}' G_i(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) \rho(\tilde{\mathbf{r}}', q). \quad (4.49)$$

Esta demonstração permite concluir que, trabalhando no espaço de Fourier, é possível encontrar o potencial de um modo inteiramente análogo ao espaço real [comparar equações (4.43) e (4.49)] mas baixando uma dimensão ao problema, o que constitui uma enorme simplificação. Assim, nesta representação, a função de Green é a solução da equação

$$\left[\tilde{\nabla}^2 - q^2 \right] G_i(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) = -\frac{1}{\varepsilon_i \varepsilon_0} \left[\frac{\delta(r - r') \delta(\theta - \theta')}{r} \right], \quad (4.50)$$

onde $\tilde{\nabla}^2$ é, agora, o Laplaciano em coordenadas polares (em vez de cilíndricas) [122].

Note-se que, para $\theta \neq \theta'$, a equação (4.50) corresponde à equação de Laplace. Separando as variáveis da função $G_i(r, \theta, \tilde{\mathbf{r}}', q) \equiv R(r, \tilde{\mathbf{r}}', q)\Theta(\theta, \tilde{\mathbf{r}}', q)$, a equação (4.50) corresponde à equação (4.5b), a qual já foi resolvida na secção anterior, e que admite a solução geral dada pela equação (4.14) (à parte da componente em z que agora não existe). Contudo, neste caso, o sistema não exibe nenhuma simetria, o que dificulta não só a sua análise, como a comparação com os resultados da secção anterior. Para ultrapassar este obstáculo, é conveniente dividir a solução da função de Green em cada região, $G_i(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)$, em duas componentes par e ímpar, tais que [126]

$$G_i(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) = \frac{1}{2} \left[G_i^{(e)}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) + G_i^{(o)}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) \right]. \quad (4.51)$$

Estas componentes seguem directamente da interpretação da carga em (r', θ') como a sobreposição de duas cargas (com metade da intensidade) iguais ou simétricas colocadas em (r', θ') e $(r', 2\pi - \theta')$, tal como apresentado na figura 4.8 (onde se admitiu, convenientemente, que $2\beta < \theta' < 2\pi$, ou seja, que esta carga virtual está posicionada no dieléctrico⁶). A vantagem deste procedimento é que, ao contrário do problema original, os sistemas representados no lado direito da “equação” presente na figura 4.8 têm, respectivamente, simetria e anti-simetria em relação ao plano $y = 0$ (serão doravante designados sistemas simétrico e anti-simétrico). Como consequência, as funções de Green nas regiões $-\beta < \theta < \beta$ e $\theta' < \theta < 2\pi - \theta'$ devem ter a mesma paridade do respectivo sistema, pois exibem a mesma simetria que este⁷. Por outro lado, a função de Green na região $\beta < \theta < \theta'$ não obedece a nenhuma propriedade de simetria, bem como na região $2\pi - \theta' < \theta < 2\pi - \beta$ (a qual não é necessário considerar, pois é, por construção, igual ou simétrica à anterior).

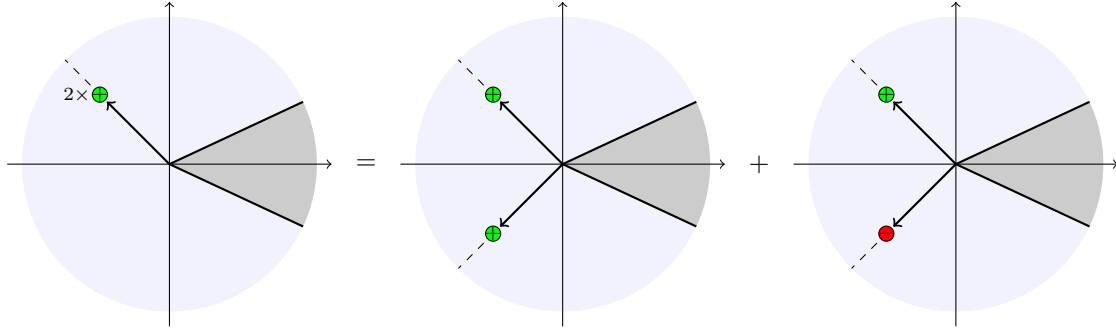


Figura 4.8: Representação esquemática que pretende ilustrar a divisão do problema nas suas componentes simétrica e anti-simétrica. Segundo o princípio da sobreposição [31], o potencial gerado pelo sistema do lado esquerdo da equação anterior deve ser equivalente àquele obtido pela sobreposição dos potenciais devidos aos dois sistemas do lado direito.

Figura original da autoria de R. W. Scharstein [126].

Após estas considerações, conclui-se que as funções de Green de paridade $\lambda = \{e, o\}$ devem ser dadas por

$$\begin{cases} G_{1\lambda}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) = \int_0^\infty d\mu a_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \text{hyp}_\lambda(\mu\theta) K_{i\mu}(qr), & -\beta < \theta < \beta, \quad (4.52a) \\ G_{2\lambda}^-(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) = \int_0^\infty d\mu \{ b_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \text{hyp}_\lambda(\mu\theta) + c_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \text{hyp}_\lambda^-(\mu\theta) \} K_{i\mu}(qr), & \beta < \theta < \theta', \quad (4.52b) \\ G_{2\lambda}^+(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) = \int_0^\infty d\mu d_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \text{hyp}_\lambda[\mu(\pi - \theta)] K_{i\mu}(qr), & \theta' < \theta < 2\pi - \beta, \quad (4.52c) \end{cases}$$

⁶Esta consideração não retira nenhuma generalidade ao problema, já que a alternativa seria a carga estar na cunha, e a resolução seria inteiramente análoga.

⁷Note-se que, em geral, a (anti-)simetria de um sistema apenas garante que as soluções devem ser pares ou ímpares (mas devem existir ambas) [112]. Contudo, neste caso, verifica-se trivialmente que as funções de Green nas regiões referidas têm necessariamente que ter a mesma paridade que o sistema, pois, caso contrário, não seria respeitada a simetria entre as regiões $\beta < \theta < \theta'$ e $2\pi - \theta' < \theta < 2\pi - \beta$. Uma maneira mais intuitiva de chegar a esta conclusão é imaginar a superfície da cunha como duas placas ligadas à terra; nesse caso, a presença das cargas pontuais vai provocar uma acumulação de cargas nas placas que tem necessariamente a mesma simetria destas (por exemplo, se as cargas são iguais, a acumulação de cargas deve ser igual nas duas placas, e vice-versa para o caso das cargas simétricas).

onde se utilizou novamente a definição (4.17).

Existem, portanto, 4 coeficientes $a(\mu, \tilde{\mathbf{r}}'), \dots, d(\mu, \tilde{\mathbf{r}}')$ a determinar, com recurso às condições fronteira do problema (apesar de não estar explicitado, por uma questão de simplicidade, é importante notar que estes parâmetros são também função de q). Apesar de haver, no total, quatro interfaces ($\theta = \pm\beta$, $\theta = \theta'$ e $\theta = 2\pi - \theta'$), basta considerar aquelas colocadas, por exemplo, em $y > 0$ —por simetria, as condições fronteira nas interfaces em $y < 0$ ficam automaticamente satisfeitas. Como tal, de seguida serão aplicadas as condições fronteira às interfaces de equação $\theta = \beta$ e $\theta = \theta'$.

Interpretando a função de Green como um potencial, o seu gradiente corresponde a um “campo eléctrico” que divergiria numa eventual descontinuidade. Assim, é necessário garantir a continuidade da função de Green através da interface $\theta = \beta$. Adicionalmente, segundo a condição fronteira (D.30), a componente do campo eléctrico normal à superfície (componente polar, correspondente à derivada em θ da função de Green) deve ser contínua já que, neste representação, as interfaces não estão carregadas (as únicas fonte, no que respeita as funções de Green, são as cargas virtuais assinaladas na figura 4.8). Deste modo, em $\theta = \beta$,

$$\begin{cases} G_{1\lambda}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) = G_{2\lambda}^-(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q), \\ \varepsilon_1 \frac{\partial G_{1\lambda}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)}{\partial \theta} = \varepsilon_2 \frac{\partial G_{2\lambda}^-(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)}{\partial \theta}. \end{cases} \quad (4.53a)$$

$$\quad (4.53b)$$

Por outro lado, no plano $\theta = \theta'$, a argumentação que levou à equação (4.53a) permanece válida, pelo que

$$G_{2\lambda}^-(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)|_{\theta=\theta'} = G_{2\lambda}^+(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)|_{\theta=\theta'}. \quad (4.54)$$

Pelo contrário, o mesmo não acontece com a equação (4.53b), pois agora existe uma densidade superficial de carga no plano $\theta = \theta'$. Para encontrar uma condição válida, considere-se novamente a equação (4.50),

$$\frac{1}{r} \frac{\partial G_i(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)}{\partial r} + \frac{\partial^2 G_i(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 G_i(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)}{\partial \theta^2} - q^2 G_i(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) = -\frac{1}{\varepsilon_i \varepsilon_0} \left[\frac{\delta(r-r')\delta(\theta-\theta')}{r} \right]. \quad (4.55)$$

Seja ϵ um número adimensional arbitrariamente pequeno. Então, integrando a equação anterior em θ entre $\theta' - \epsilon$ e $\theta' + \epsilon$, mantendo as restantes variáveis constantes, vem

$$\left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} - q^2 \right] \int_{\theta'-\epsilon}^{\theta'+\epsilon} d\theta G_2(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) + \frac{1}{r^2} \int_{\theta'-\epsilon}^{\theta'+\epsilon} d\theta \frac{\partial^2 G_2(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)}{\partial \theta^2} = -\frac{\delta(r-r')}{\varepsilon_2 \varepsilon_0 r}. \quad (4.56)$$

Devido à continuidade da função de Green em $\theta = \theta'$, imposta na equação (4.54), o integral do primeiro termo da equação anterior é nulo. Por outro lado, efectuando o integral no segundo termo, obtém-se a condição fronteira necessária,

$$\frac{1}{r} \left[\frac{\partial G_{2\lambda}^+(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)}{\partial \theta} - \frac{\partial G_{2\lambda}^-(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)}{\partial \theta} \right]_{\theta=\theta'} = -\frac{\delta(r-r')}{\varepsilon_2 \varepsilon_0}. \quad (4.57)$$

A equação anterior esconde, desde já, uma informação muito subtil mas também muito importante. No caso da cunha sem revestimento, a condição fronteira equivalente a esta era nula no termo da direita [cf. equação (4.25)], o que significava que o problema se tornava independente de ε_0 . No entanto, isto agora não acontece, o que introduz uma escala de comprimentos no problema [por exemplo, $e^2/(\varepsilon_0 \hbar)$ é uma velocidade], que deverá, em princípio, permitir a determinação do momento q dos plasmões. Uma vez que ao grafeno está associada ainda uma escala de energia E_F independente da anterior (que permite determinar ω), deverá ser possível encontrar modos plasmónicos mesmo no caso em que a cunha é dieléctrica. Ver-se-á ao longo desta secção que esta hipótese, ainda que proveniente de uma observação muito subtil, será confirmada.

Através das equações (4.53a), (4.53b), (4.54) e (4.57), os coeficientes $a(\mu, \tilde{\mathbf{r}}'), \dots, d(\mu, \tilde{\mathbf{r}}')$ podem ser encontrados de um modo fechado, determinando completamente as funções de Green do problema,

$G_{1\lambda}$, $G_{2\lambda}^-$ e $G_{2\lambda}^+$ no espaço de Fourier, para ambos os modos $\lambda = \{e, o\}$ permitidos. O cálculo detalhado destes coeficientes está apresentado no Apêndice F, onde é ainda demonstrado que os resultados obtidos permitem recuperar o comportamento verificado na cunha sem grafeno. Como fica claro no referido apêndice, nota-se que a dependência em r' pode ser isolada em cada um dos coeficientes como

$$\varsigma(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \equiv \varsigma(\mu, \theta') K_{i\mu}(qr'), \quad \varsigma = \{a, \dots, d\}, \quad (4.58)$$

pelo que será adoptada daqui em diante esta notação.

Uma vez determinadas as funções de Green, o cálculo dos potenciais pode ser efectuado através da equação (4.43). A divisão das funções de Green nas suas componentes par e ímpar traduz-se naturalmente numa divisão análoga do potencial nos seus modos par e ímpar. Assim, na região i , o potencial de paridade $\lambda = \{e, o\}$ é dado por

$$\varphi_i^{(\lambda)}(\tilde{\mathbf{r}}, q) = \int d^2\tilde{\mathbf{r}}' G_{i\lambda}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) \rho(\tilde{\mathbf{r}}') \quad (4.59)$$

$$= \int_0^\infty r' dr' \int_0^{2\pi} d\theta' \sigma_S(r', \theta', q) \left[\frac{\delta(\theta' - \beta)}{r'} \right] G_{i\lambda}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) \quad (4.60)$$

$$= \int_0^\infty dr' \sigma_S(r', \beta, q) G_{i\lambda}(\tilde{\mathbf{r}}; r', \beta; q), \quad (4.61)$$

com o potencial total a ser dado por

$$\varphi_i(\tilde{\mathbf{r}}, q) = \frac{1}{2} \left[\varphi_i^{(e)}(\tilde{\mathbf{r}}, q) + \varphi_i^{(o)}(\tilde{\mathbf{r}}, q) \right]. \quad (4.62)$$

Note-se que, devido à simetria das funções de Green, a densidade de cargas $\rho(\tilde{\mathbf{r}}')$ que deve ser considerada é apenas aquela presente em $y > 0$. De modo a resolver o integral da equação (4.61), é necessário encontrar a forma de $\sigma_S(r, \theta, q)$, que corresponde à densidade de cargas no grafeno no espaço de Fourier. Para tal, é necessário introduzir a equação da continuidade (D.9) em duas dimensões, que relaciona as densidades superficiais de carga σ_S e corrente \mathbf{K} no espaço real pela relação

$$\frac{\partial \sigma_S(\mathbf{r}_S, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{K}(\mathbf{r}_S, t) = 0, \quad (4.63)$$

onde $\mathbf{r}_S \equiv (r, \beta, z)$ é um vector na superfície da cunha. A resposta em frequência ω de cada uma destas grandezas é obtida através da respectiva transformada de Fourier [123] no tempo,

$$\sigma_S(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \sigma_S(\mathbf{r}, \omega), \quad \mathbf{K}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \mathbf{K}(\mathbf{r}, \omega). \quad (4.64)$$

Estas expressões simplificam a equação da continuidade para a sua forma espectral

$$\sigma_S(\mathbf{r}_S, \omega) = \frac{1}{i\omega} \nabla \cdot \mathbf{K}(\mathbf{r}_S, \omega). \quad (4.65)$$

Por outro lado, a Lei de Ohm [31] relaciona a densidade de correntes superficiais com o campo eléctrico aplicado na superfície através da condutividade $\sigma(\omega)$ da mesma,

$$\mathbf{K}(\mathbf{r}_S, \omega) = \sigma(\omega) \mathbf{E}_S(\mathbf{r}_S), \quad (4.66)$$

onde, se $\hat{\mathbf{n}}$ é um versor normal à superfície,

$$\mathbf{E}_S = \mathbf{E} - \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{n}}). \quad (4.67)$$

Visto que, neste caso, $\hat{\mathbf{n}} = \hat{\boldsymbol{\theta}}$, então $\mathbf{E}_S = E_r \hat{\mathbf{r}} + E_z \hat{\mathbf{z}}$, pelo que

$$\mathbf{K}(\mathbf{r}_S, \omega) = \sigma(\omega) [E_r \hat{\mathbf{r}} + E_z \hat{\mathbf{z}}] = -\sigma(\omega) \left[\frac{\partial \varphi(\mathbf{r}_S)}{\partial r} \hat{\mathbf{r}} + \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}_S)}{\partial z} \hat{\mathbf{z}} \right], \quad (4.68)$$

e ainda

$$\sigma_S(\mathbf{r}_S, \omega) = -\frac{\sigma(\omega)}{i\omega} \left[\frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{r}_S)}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{r}_S)}{\partial z^2} \right]. \quad (4.69)$$

Na equação anterior, $\varphi(\mathbf{r}_S)$ é o potencial na superfície da cunha, que pode ser o do meio 1 ou o do meio 2, já que este é contínuo através das interfaces — neste caso, escolher-se-á arbitrariamente $\varphi_1(\mathbf{r}_S)$. Assim, no espaço de Fourier, a densidade de carga é dada por

$$\sigma_S(\tilde{\mathbf{r}}, q) = \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-iqz} \sigma_S(\mathbf{r}_S, \omega) = -\frac{\sigma(\omega)}{i\omega} \left[\frac{\partial^2 \varphi_1(\tilde{\mathbf{r}}, q)}{\partial r^2} - q^2 \varphi_1(\tilde{\mathbf{r}}, q) \right], \quad (4.70)$$

de onde se obtém-se finalmente

$$\varphi_i^{(\lambda)}(r, \theta, q) = \int_0^{\infty} dr' \sigma_S(r', \beta, q) G_{i\lambda}(\tilde{\mathbf{r}}; r', \beta; q) \quad (4.71)$$

$$= -\frac{\sigma(\omega)}{i\omega} \int_0^{\infty} dr' \left[\frac{\partial^2 \varphi_1^{(\lambda)}(r', \beta, q)}{\partial r'^2} - q^2 \varphi_1^{(\lambda)}(r', \beta, q) \right] G_{i\lambda}(\tilde{\mathbf{r}}; r', \beta; q). \quad (4.72)$$

O desafio, agora, é resolver a equação anterior para $\varphi_i^{(\lambda)}(r, \theta, q)$, o que será feito explicitamente para a região da cunha, ou seja, $i = 1$. Para o fazer, é necessário expandir esta função numa base ortogonal: visto que r varia entre 0 e ∞ , a base indicada é a dos polinómios de Laguerre $L_n(x)$ [1, 127], ou seja,

$$\varphi_1^{(\lambda)}(r, \theta, q) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} c_n^{(\lambda)}(\theta) L_n(qr) e^{-qr/2} \equiv \sum_{n=0}^{\infty} c_n^{(\lambda)}(\theta) \mathcal{L}_n(qr), \quad (4.73)$$

com [127]

$$\mathcal{L}_n(x) \equiv L_n(x) e^{-x/2}, \quad \int_0^{\infty} dx \mathcal{L}_n(x) \mathcal{L}_m(x) = \delta_{nm}. \quad (4.74)$$

Deste modo, o potencial fica completamente determinado uma vez determinados os coeficientes $c_n(\theta)$. Para determinar estes coeficientes, é necessário recorrer à ortogonalidade dos polinómios de Laguerre,

$$\int_0^{\infty} d(qr) \mathcal{L}_m(qr) \varphi_1^{(\lambda)}(r, \theta, q) = \int_0^{\infty} dx \mathcal{L}_m(x) \left[\sum_{n=0}^{\infty} c_n^{(\lambda)}(\theta) \mathcal{L}_n(x) \right] \quad (4.75)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} c_n^{(\lambda)}(\theta) \underbrace{\int_0^{\infty} dx \mathcal{L}_m(x) \mathcal{L}_n(x)}_{\delta_{mn}} = c_m^{(\lambda)}(\theta). \quad (4.76)$$

Através da equação (4.72), e considerando que [127]

$$\frac{d^2 \mathcal{L}_n(x)}{dx^2} = \frac{1}{4} \mathcal{L}_n(x) + \mathcal{L}_{n-1}^{(1)}(x) + \mathcal{L}_{n-2}^{(2)}(x), \quad (4.77)$$

os coeficientes $c_m^{(\lambda)}(\theta)$ da expansão do potencial podem ser obtidos como

$$c_m^{(\lambda)}(\theta) = -\frac{\sigma(\omega)q}{i\omega} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} d(qr) \mathcal{L}_m(qr) \int_0^{\infty} d(qr') \left[-\frac{3}{4} \mathcal{L}_n(qr') + \mathcal{L}_{n-1}^{(1)}(qr') + \mathcal{L}_{n-2}^{(2)}(qr') \right] \times \\ \times c_n^{(\lambda)}(\beta) G_{1\lambda}(\tilde{\mathbf{r}}; r', \beta; q). \quad (4.78)$$

Adicionalmente, visto que

$$G_{1\lambda}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) = \int_0^{\infty} d\mu a_\lambda(\mu, \theta') \text{hyp}_\lambda(\mu\theta) K_{i\mu}(qr') K_{i\mu}(qr), \quad (4.79)$$

então

$$c_m^{(\lambda)}(\theta) = -\frac{\sigma(\omega)q}{i\omega} \sum_{n=0}^{\infty} c_n^{(\lambda)}(\beta) a_\lambda(\mu, \beta) \text{hyp}_\lambda(\mu\theta) \int_0^\infty d\mu \left\{ \int_0^\infty dx \mathcal{L}_m(x) K_{i\mu}(x) \right\} \times \left\{ \int_0^\infty dx' \left[-\frac{3}{4}\mathcal{L}_n(x') + \mathcal{L}_{n-1}^{(1)}(x') + \mathcal{L}_{n-2}^{(2)}(x') \right] K_{i\mu}(x') \right\}. \quad (4.80)$$

Definindo as funções

$$I_m(\mu) \equiv \int_0^\infty dx \mathcal{L}_m(x) K_{i\mu}(x), \quad (4.81)$$

$$J_n(\mu) \equiv \int_0^\infty dx \left[\frac{3}{4}\mathcal{L}_n(x) - \mathcal{L}_{n-1}^{(1)}(x) - \mathcal{L}_{n-2}^{(2)}(x) \right] K_{i\mu}(x), \quad (4.82)$$

$$P_{mn}^{(\lambda)}(\theta, \theta') \equiv \varepsilon_0 \int_0^\infty d\mu I_m(\mu) J_n(\mu) a_\lambda(\mu, \theta') \text{hyp}_\lambda(\mu\theta), \quad (4.83)$$

a equação (4.80) pode ser escrita na forma mais simples

$$c_m^{(\lambda)}(\theta) = \frac{\sigma(\omega)q}{i\omega\varepsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} c_n^{(\lambda)}(\beta) P_{mn}^{(\lambda)}(\theta, \beta). \quad (4.84)$$

Na equação (4.83), o factor ε_0 foi introduzido de modo a tornar os coeficientes $P_{mn}^{(\lambda)}(\theta, \theta')$ adimensionais. À parte de um factor numérico, esta função tem o papel de rodar o vector composto pelos elementos $c_n^{(\lambda)}(\beta)$ entre β e um ângulo genérico θ .

Note-se que a equação (4.84) [tal como a equação (4.72)] não é fechada, na medida em que a função pretendida, $c_m^{(\lambda)}(\theta)$, está escrita como função dela própria calculada em algum ponto). Contudo, comparando esta equação com a equação (4.72), conclui-se que o integral foi substituído por um somatório —ou seja, a equação (4.84) pode ser interpretada como uma discretização da equação (4.72). A vantagem do somatório em detrimento do integral é clara, pois esta formulação sugere intuitivamente uma representação matricial das equações anteriores. Escrevendo as mesmas nessa forma, para todos os valores de m possíveis, e para $\theta = \beta$, obtém-se

$$\begin{bmatrix} c_0^{(\lambda)}(\beta) \\ c_1^{(\lambda)}(\beta) \\ \vdots \end{bmatrix} = \frac{\sigma(\omega)q}{i\omega\varepsilon_0} \underbrace{\begin{bmatrix} P_{00}^{(\lambda)}(\beta, \beta) & P_{01}^{(\lambda)}(\beta, \beta) & \cdots \\ P_{10}^{(\lambda)}(\beta, \beta) & P_{11}^{(\lambda)}(\beta, \beta) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}}_{\mathbb{P}^{(\lambda)}} \cdot \begin{bmatrix} c_0^{(\lambda)}(\beta) \\ c_1^{(\lambda)}(\beta) \\ \vdots \end{bmatrix}. \quad (4.85)$$

Nesta representação, os coeficientes que determinam o potencial são os vectores próprios da matriz anterior, e a relação de dispersão permitida por esta geometria pode ser obtida a partir dos valores próprios da mesma.

Note-se neste ponto que o procedimento adoptado até aqui não apresenta qualquer restrição relativamente à forma das permitividades ε_1 e ε_2 . Assim, neste caso, não existe nenhum motivo pelo qual não possam existir modos plasmónicos mesmo que a cunha seja dieléctrica, ao contrário do caso anterior. Esta observação vem confirmar a análise dimensional discutida anteriormente, que previa este resultado. A um nível físico, isto acontece pois os plasmões correspondem a oscilações colectivas de cargas livres numa superfície, as quais não existem na interface entre dois dieléctricos; no entanto, estas existem quer nos metais, quer no grafeno, pelo que qualquer um destes pode servir de suporte para os plasmões⁸.

⁸Isto não pretende significar que existem sempre modos plasmónicos suportados pela superfície de um metal ou de grafeno. Simplesmente estes materiais não apresentam a mesma restrição que a interface entre dois dieléctricos (a inexistência de cargas livres), daí a existência de modos plasmónicos na sua superfície ser, desde logo, plausível.

No caso da cunha ser metálica, a matriz $\mathbb{P}^{(\lambda)}$ (que depende das permitividades ε_1 e ε_2) é uma função da frequência. Assim, para encontrar a relação de dispersão dos plasmões nesse sistema, é necessário resolver uma equação muito complicada para cada frequência desejada, o que torna este problema computacionalmente muito pesado. Por outro lado, se a cunha for dieléctrica, os elementos da matriz $\mathbb{P}^{(\lambda)}$ são independentes de ω . Deste modo, denotando por $p_j^{(\lambda)}$ o j -ésimo valor próprio da matriz $\mathbb{P}^{(\lambda)}$ (que, em geral, será real e positivo), obtém-se, para cada solução j , uma relação

$$1 = \frac{e^2 E_F q}{\pi \hbar^2 \omega^2 \varepsilon_0} p_j^{(\lambda)} \quad \Rightarrow \quad \omega_j^{(\lambda)}(q) = \sqrt{\frac{e^2 E_F q}{\pi \hbar^2 \varepsilon_0} p_j^{(\lambda)}}. \quad (4.86)$$

A equação anterior resulta em que $\omega_j^{(\lambda)}(q) \propto \sqrt{q}$ independentemente de $p_j^{(\lambda)}$ (que é apenas um factor numérico), para qualquer modo j e paridade λ . Conclui-se então que o problema da cunha dieléctrica é particularmente *simples*⁹ de resolver, na medida em que, para uma dada geometria, basta encontrar os valores próprios de $\mathbb{P}^{(\lambda)}$ uma única vez, ficando todos os modos plasmónicos automaticamente determinados —independentemente das características do grafeno. Por esse motivo, será admitido, daqui em diante, apenas o caso em que a cunha é dieléctrica e que a sua permitividade é constante.

Comparando a equação (4.86) com a equação (3.18), observa-se que a dispersão dos plasmões na cunha é semelhante à observada para plasmões numa folha de grafeno infinita entre dois meios ε_1 e ε_2 ,

$$\omega_{\text{bulk}} = \sqrt{\frac{e^2 E_F q}{\pi \hbar^2 \varepsilon_0 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}}. \quad (4.87)$$

Comparando as equações (4.86) e (4.87), conclui-se que os valores próprios $p_j^{(\lambda)}$ da matriz $\mathbb{P}^{(\lambda)}$ podem ser interpretados como o inverso de uma função dieléctrica efectiva ε_{ef} para a geometria da cunha, ou seja,

$$p_j^{(\lambda)} \equiv \frac{1}{2\varepsilon_{\text{ef}}}. \quad (4.88)$$

Esta interpretação torna claro que a dispersão de cada modo na cunha é equivalente à dispersão numa folha de grafeno, introduzindo um parâmetro efectivo para a função dieléctrica média entre os dois meios que a envolvem. No caso da folha infinita, ε_{ef} é simplesmente a média das permitividades envolventes, $(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$; no entanto, no caso da cunha, existe uma multitude de modos consistente com o facto de esta ser equivalente a uma folha de grafeno dobrada, produzindo um confinamento do sistema (equivalente ao confinamento observado no caso de duas folhas de grafeno paralelas). Assim, neste caso, a permitividade efectiva obtém-se a partir da matriz $\mathbb{P}^{(\lambda)}$ [através da equação (4.88)], e vai ser, em geral, dependente do modo e da paridade da solução procurada.

Por outro lado, a cada valor próprio $p_j^{(\lambda)}$ está associado um vector próprio $\mathbb{C}_j^{(\lambda)}$, dado por

$$\mathbb{C}_j^{(\lambda)} \equiv \left[c_{0j}^{(\lambda)}(\beta) \quad c_{1j}^{(\lambda)}(\beta) \quad \cdots \right], \quad (4.89)$$

onde o índice j foi introduzido nos coeficientes $c_n^{(\lambda)}(\beta)$ para explicitar o respectivo modo. Através da expressão (4.84), é possível encontrar os coeficientes $c_{nj}^{(\lambda)}(\theta)$ para um ângulo θ genérico (entre 0 e β —para a região entre $-\beta$ e 0, a solução é obtida pela simetria do problema para $\theta \leftrightarrow -\theta$). Por sua vez, o potencial fica totalmente determinado através da equação (4.73),

$$\varphi_{1j}^{(\lambda)}(r, \theta, q) = \sum_{n=0}^{\infty} c_{nj}^{(\lambda)}(\theta) \mathcal{L}_n(qr) = \frac{1}{p_j^{(\lambda)}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\sum_{m=0}^{\infty} c_{mj}^{(\lambda)}(\beta) P_{nm}^{(\lambda)}(\theta, \beta) \right] \mathcal{L}_n(qr), \quad (4.90)$$

onde, para obter a última igualdade, se utilizaram, para além das citadas, as equações (4.98) e (4.86). É interessante notar que as propriedades do grafeno (nomeadamente a energia de Fermi) não aparecem directamente nesta expressão. Estas vão apenas influenciar implicitamente a escala radial do

⁹Comparativamente com o caso da cunha metálica. Mesmo no caso da cunha dieléctrica, a implementação numérica não é trivial, como ficará claro.

problema através do parâmetro q presente nos polinómios de Laguerre, que está relacionado com estas propriedades pela expressão (4.86). A forma do potencial vai ser determinada exclusivamente pela geometria do sistema e pelas permitividades ε_1 e ε_2 dos dois meios considerados.

Encontrado o potencial, a densidade de carga na superfície da cunha pode ser obtida pela expressão (4.70), tomando, para a interface em $\theta = \beta$, a forma

$$\sigma_{S,j}^{(\lambda)}(r, q) = \frac{\varepsilon_0 q}{p_j^{(\lambda)}} \sum_{n=0}^{\infty} c_{nj}^{(\lambda)}(\beta) \left[\frac{\mathcal{L}_n(qr)}{4} + \mathcal{L}_{n-1}^{(1)}(qr) + \mathcal{L}_{n-2}^{(2)}(qr) \right]. \quad (4.91)$$

Por outro lado, é ainda possível obter o campo eléctrico em qualquer ponto do espaço, através da expressão

$$\mathbf{E}_{ij}^{(\lambda)}(r, \theta, q) = -\nabla \varphi_{ij}^{(\lambda)}(r, \theta, q) \quad (4.92)$$

$$= -\frac{\partial \varphi_{ij}^{(\lambda)}(r, \theta, q)}{\partial r} \hat{\mathbf{r}} - \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi_{ij}^{(\lambda)}(r, \theta, q)}{\partial \theta} \hat{\boldsymbol{\theta}} \quad (4.93)$$

$$\equiv E_{r,ij}^{(\lambda)}(r, \theta, q) \hat{\mathbf{r}} + E_{\theta,ij}^{(\lambda)}(r, \theta, q) \hat{\boldsymbol{\theta}}. \quad (4.94)$$

Recorde-se que, nas expressões anteriores, i denota a região do espaço, j denota o modo e λ denota a paridade do mesmo. As duas componentes do campo eléctrico podem ser escritas individualmente como

$$E_{r,ij}^{(\lambda)}(r, \theta, q) = \frac{q}{p_j^{(\lambda)}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\sum_{m=0}^{\infty} c_{mj}^{(\lambda)}(\beta) P_{nm}^{(\lambda)}(\theta, \beta) \right] \left[\frac{1}{2} \mathcal{L}_n(qr) + \mathcal{L}_{n-1}^{(1)}(qr) \right], \quad (4.95)$$

$$E_{\theta,ij}^{(\lambda)}(r, \theta, q) = \frac{1}{rp_j^{(\lambda)}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\sum_{m=0}^{\infty} c_{mj}^{(\lambda)}(\beta) Q_{nm}^{(\lambda)}(\theta, \beta) \right] \mathcal{L}_n(qr), \quad (4.96)$$

com

$$Q_{nm}^{(\lambda)}(\theta, \beta) \equiv \frac{\partial P_{nm}^{(\lambda)}(\theta, \beta)}{\partial \theta} = \varepsilon_0 \int_0^{\infty} d\mu I_m(\mu) J_n(\mu) a_\lambda(\mu, \theta') \mu \operatorname{hyp}_{\bar{\lambda}}(\mu\theta). \quad (4.97)$$

Está finalmente concluído o método de resolução numérica do problema, permitindo obter a relação de dispersão, o potencial, a densidade de cargas na interface e o campo eléctrico. Resta agora aplicar este método e analisar os resultados obtidos. Logicamente, a implementação numérica deste problema não é trivial, pois a matriz $\mathbb{P}^{(\lambda)}$ tem, em algum ponto, de ser truncada, o que, expectavelmente, vai resultar em que alguns dos modos encontrados não estejam bem descritos. É portanto necessário avançar com cuidado e, de modo a validar os resultados encontrados, efectuar um teste da convergência dos mesmos. Esta análise, bem como uma discussão adicional acerca do procedimento adoptado e do teste de convergência realizado, está apresentada no Apêndice G. Dessa análise, importa mencionar aqui dois resultados importantes¹⁰:

- em primeiro lugar, confirmou-se que se obtém apenas dois modos bem descritos, correspondentes aos modos de menor energia, mesmo quando a matriz $\mathbb{P}^{(\lambda)}$ tem uma dimensão $N \sim 20$;
- em segundo lugar, e mais importante, este método provou só funcionar (para os parâmetros considerados) para os modos ímpares, não tendo convergido para os modos pares.

A demonstração destes resultados, bem como uma discussão das suas origens, está apresentada no Apêndice G.

Na figura 4.9, estão representados os primeiros dois modos ímpares para uma cunha com um ângulo de 20° , entre dois meios dieléctricos de permitividades $\varepsilon_1 = 4$ e $\varepsilon_2 = 1$, revestida por uma folha de

¹⁰Estes resultados não são gerais, sendo referentes aos parâmetros usados na resolução numérica do problema (apresentados no Apêndice G). Pretendem apenas ilustrar as dificuldades que surgem na implementação numérica deste problema.

grafeno com uma energia de Fermi $E_F = 0.5$ eV e, por simplicidade, sem amortecimento ($\Gamma = 0$), pelo que a sua condutividade é descrita através da equação (2.93),

$$\sigma(\omega) = \frac{ie^2 E_F}{\pi \hbar^2 \omega}. \quad (4.98)$$

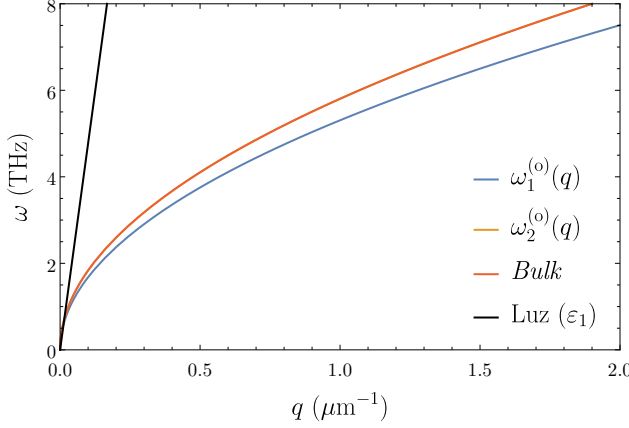


Figura 4.9: Relação de dispersão obtida para os dois primeiros modos plasmónicos ímpares da cunha revestida com uma folha de grafeno. Os parâmetros utilizados são: $\beta = 10^\circ$, $\varepsilon_1 = 4$, $\varepsilon_2 = 1$, $E_F = 0.5$ eV e $\Gamma = 0$. A vermelha está ainda representada a relação de dispersão para os plasmões numa folha plana de grafeno entre dois meios de permitividades ε_1 e ε_2 , obtido pela expressão (4.87), e a negro está a dispersão da luz para um meio de permitividade ε_1 . Note-se que a linha laranja surge praticamente sobreposta pela linha vermelha.

A linha vermelha representa a dispersão denominada *bulk*, obtida através da expressão (4.87), que corresponde à dispersão dos plasmões numa folha de grafeno plana entre dois meios ε_1 e ε_2 . Nota-se que o primeiro modo ímpar surge um pouco abaixo desta curva, enquanto que o segundo modo surge ainda abaixo mas praticamente coincidente com a mesma. Por outro lado, a observação do gráfico G.2(a), referente à convergência dos modos obtidos, sugere que os modos pares converjam para valores ligeiramente superiores do que o *bulk*.

É interessante notar que este resultado é semelhante, qualitativamente, ao que acontece no caso de duas folhas de grafeno paralelas, estudado na secção na secção 3.2. Nesse problema, obtinham-se igualmente dois modos, localizados acima e abaixo da dispersão do *bulk*, como é visível na figura 3.5. No entanto, nesse problema, as relações de dispersão obtidas convergiam para a dispersão *bulk* com o aumento de q , o que não se verifica neste problema. O motivo para esta disparidade é que, no caso da figura 3.5, q caracterizava a evanescência do potencial para o interior das duas folhas, logo $1/q$ era um parâmetro que caracterizava a interacção (ou o acoplamento) entre as mesmas; assim, quando este parâmetro tendia para zero, as interfaces desacoplavam-se, e obtinha-se, para ambos os modos, a dispersão do modo *bulk*. Porém, neste caso, q não está relacionado com o acoplamento entre as superfícies da cunha, pelo que não era expectável obter-se o mesmo comportamento para $q \rightarrow \infty$. De facto, neste problema, o acoplamento entre as duas superfícies é controlado pelos parâmetros β e j ,¹¹ o que justifica que, para determinados valores de j , os modos converjam para a dispersão *bulk*.

Obtidas as relações de dispersão, foi escolhida uma frequência $\omega = 5$ THz (para a qual $q_1 = 0.89 \mu\text{m}^{-1}$ e $q_2 = 0.75 \mu\text{m}^{-1}$) e foram representados, para os dois primeiros modos, o potencial e a densidade de cargas na superfície da cunha, usando as equações (4.90) e (4.91). Os gráficos obtidos estão apresentados na figura 4.10, utilizando os mesmos parâmetros que anteriormente.

É interessante notar que o potencial do modo j tem $j - 1$ nodos, à semelhança de outros problemas bem conhecidos com uma simetria bem definida (por exemplo, o potencial de uma partícula numa caixa [38]). Por outro lado, o potencial é mais elevado (em valor absoluto) perto do vértice da cunha para o primeiro modo, enquanto que, para o segundo modo, o pico do potencial é mais baixo e mais afastado do vértice, e este está mais disperso em r . Quanto à densidade de cargas, verifica-se que, em ambos os modos, estas se acumulam fortemente perto do vértice, o que é um comportamento muito bem conhecido do electromagnetismo na vizinhança de zonas pontiagudas. Verifica-se ainda que a densidade de cargas do primeiro modo é significativamente maior do que a do segundo modo.

¹¹No problema da cunha sem grafeno, os parâmetros de acoplamento eram β e μ . No entanto, como já discutido, os modos próprios da cunha com grafeno não têm um μ bem definido, sendo antes caracterizados por um índice j , que deve, por este motivo, controlar a interacção entre as superfícies da cunha com grafeno.

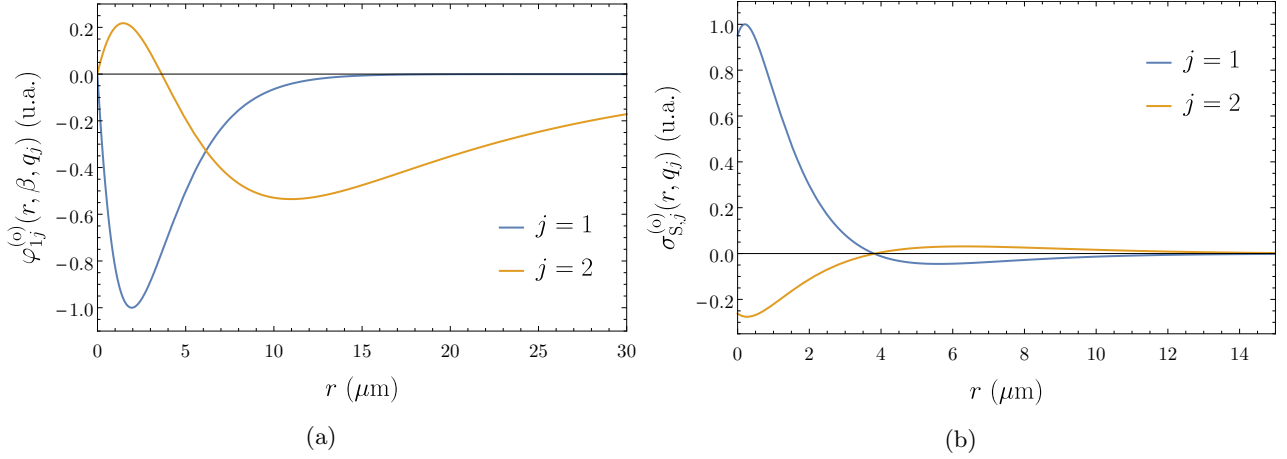


Figura 4.10: Representação gráfica do (a) potencial $\varphi_{1,j}^{(o)}(r, \beta, q_j)$ e da (b) densidade de cargas $\sigma_{S,j}^{(o)}(r, q_j)$ na superfície da cunha ($\theta = \beta$), para os dois primeiros modos ímpares ($j = 1, 2$). Parâmetros utilizados: $\omega = 5$ THz, $q_1 = 0.89 \mu\text{m}^{-1}$, $q_2 = 0.75 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta = 10^\circ$, $\varepsilon_1 = 4$, $\varepsilon_2 = 1$, $E_F = 0.5$ eV e $\Gamma = 0$. Ambos os gráficos estão normalizados ao máximo (em valor absoluto) da respectiva curva $j = 1$.

É interessante ainda observar como é que o potencial varia no interior da cunha, analogamente ao realizado na cunha sem grafeno. Essa representação, para os modos representados na figura 4.9, está representada na figura 4.11. A representação obtida permite observar que, como esperado, o potencial é ímpar em relação ao plano $\theta = 0$; por este motivo, este acumula-se essencialmente junto à superfície interior da cunha, em ambos os modos, apresentando o comportamento da figura 4.10(a), discutido anteriormente.

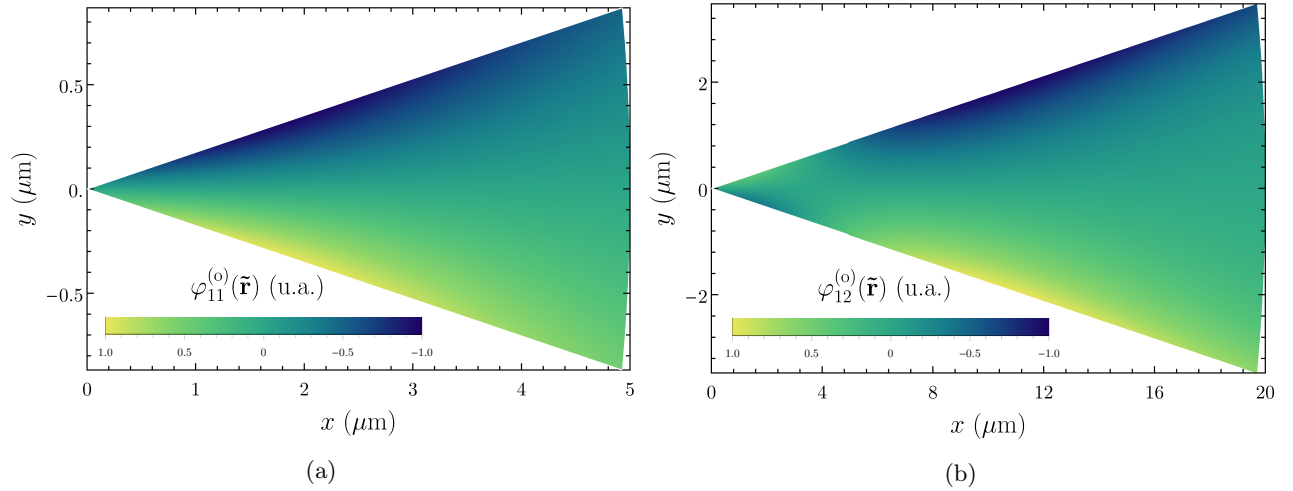


Figura 4.11: Representação gráfica do (a) potencial ímpar do modo 1, $\varphi_{1,j}^{(o)}(r, \theta, q_j)$, e (b) modo 2, $\varphi_{2,j}^{(o)}(r, \theta, q_j)$, no interior da cunha. Parâmetros utilizados: $\omega = 5$ THz, $q_1 = 0.89 \mu\text{m}^{-1}$, $q_2 = 0.75 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta = 10^\circ$, $\varepsilon_1 = 4$, $\varepsilon_2 = 1$, $E_F = 0.5$ eV e $\Gamma = 0$.

Por fim, resta apenas verificar como é que o campo eléctrico se distribui no interior da cunha. No espaço de Fourier, este tem componentes radial e angular ($\hat{\mathbf{r}}$ e $\hat{\boldsymbol{\theta}}$), as quais são dadas respectivamente pelas equações (4.95) e (4.96). Por outro lado, a sua intensidade é dada por

$$E_{ij}^{(\lambda)}(r, \theta, q) \equiv |\mathbf{E}_{ij}^{(\lambda)}(r, \theta, q)| = \sqrt{\left[E_{r,ij}^{(\lambda)}(r, \theta, q)\right]^2 + \left[E_{\theta,ij}^{(\lambda)}(r, \theta, q)\right]^2}. \quad (4.99)$$

Estas três grandezas foram representadas no interior da cunha nos gráficos da figura 4.12, na qual os modos 1 e 2 foram colocados lado a lado, de modo a facilitar a sua comparação.

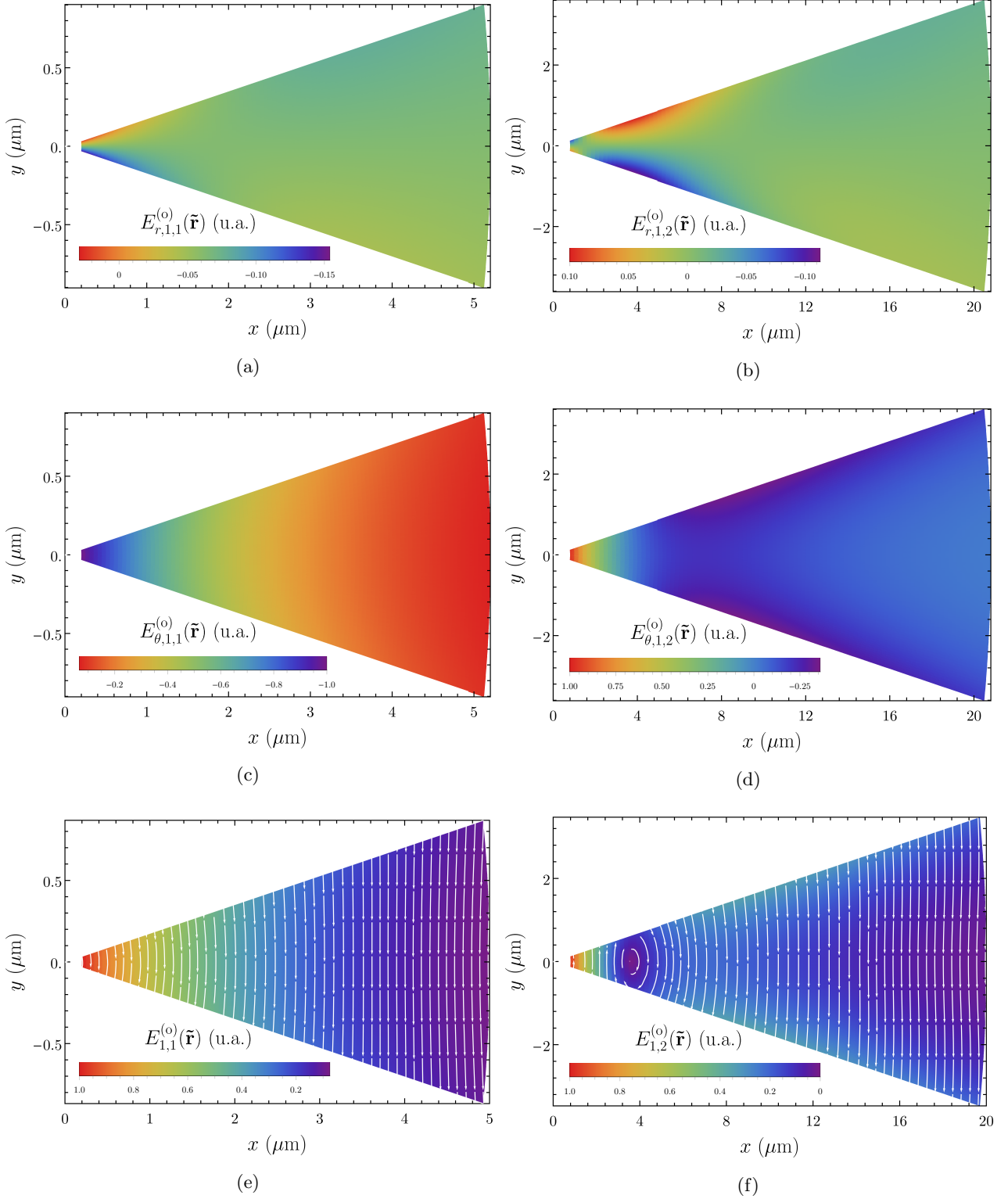


Figura 4.12: Representação gráfica do (a) campo eléctrico radial do modo 1 e (b) modo 2, (c) campo eléctrico angular do modo 1 e (d) modo 2, e (e) intensidade total do campo eléctrico do modo 1 e (f) modo 2. As componentes radial, angular e a norma do campo eléctrico foram calculadas respectivamente através das expressões (4.95), (4.96) e (4.99). Os parâmetros utilizados foram $\omega = 5$ THz, $q_1 = 0.89 \mu\text{m}^{-1}$, $q_2 = 0.75 \mu\text{m}^{-1}$, $\beta = 10^\circ$, $\varepsilon_1 = 4$, $\varepsilon_2 = 1$, $E_F = 0.5$ eV e $\Gamma = 0$. Todos os campos foram normalizados ao máximo (em módulo) da intensidade do respectivo modo.

A primeira nota de destaque é a de que os campos do modo 1 são bastante mais confinados perto do vértice do que os campos do modo 2 (repare-se na escala horizontal dos gráficos da figura referida), o que é uma consequência do comportamento verificado para o potencial nesta zona.

Outro aspecto importante é que o campo aumenta fortemente perto do vértice, para qualquer componente e modo —de facto, foi por essa razão que a representação dos campos não começa em $r = 0$; o campo é tão intenso nessa região que, nesse caso, se perderia a informação acerca da sua restante distribuição no interior da cunha. Por outro lado, no que diz respeito à intensidade dos campos, o facto de estes terem sido normalizados ao máximo da intensidade do respectivo modo permite observar que a componente angular (θ) é muito mais intensa que a componente radial (r). Quanto à intensidade relativa entre os dois modos (que não é possível analisar a partir da imagem), a escala de intensidades do campo eléctrico do modo 1 é quase 5 vezes superior à do modo 2. Este resultado era já sugerido pelo gráfico da figura 4.10(b), referente à densidade de cargas na superfície da cunha, onde se observa que o rácio entre os máximos de ambos os modos é, justamente, também um pouco inferior a 5.

Esta discussão termina o estudo da cunha revestida por uma folha de grafeno. As principais conclusões a reter são que, por um lado, a complexidade do problema aumenta fortemente, não sendo possível obter soluções analíticas para um modo arbitrário. No entanto, o método utilizado permitiu recuperar as soluções do caso da cunha sem revestimento, e as soluções que foram obtidas para os primeiros dois modos ímpares exibiram um comportamento compatível com o esperado, que permite reforçar a confiança no método desenvolvido.

Polaritões Plasmónicos num Condutor Perfeito

Neste capítulo serão estudadas as condições que permitem a excitação de plasmões na superfície de condutores perfeitos. Um condutor define-se como um material no qual, por cada átomo, existe um (ou mais) electrões desligados do respectivo núcleo, e que se podem mover livremente no interior do material —como acontece tipicamente com os metais. Por sua vez, um condutor perfeito define-se como o caso ideal em que existe um número virtualmente infinito de electrões livres no material [30]. Por este motivo, não podem existir campos eléctricos \mathbf{E} nem densidades volúmicas de cargas ρ no seu interior. Para justificar a primeira parte da afirmação anterior, considere-se que é aplicado um campo eléctrico externo \mathbf{E}_{ext} no interior do condutor perfeito; desse modo, irá ocorrer uma acumulação de cargas negativas e positivas em extremidades opostas do condutor (respectivamente electrões e núcleos atómicos, que, apesar de praticamente não se moverem, ficam desblindados devido à movimentação dos electrões). Esta polarização do condutor dá origem a um campo eléctrico interno, \mathbf{E}_{int} , que tem o sentido oposto a \mathbf{E}_{ext} . As cargas irão mover-se cada vez mais lentamente até ser atingido o equilíbrio, situação em que o campo eléctrico no interior do condutor é nulo, $\mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_{\text{int}} = \mathbf{0}$. A evolução do sistema entre a aplicação do campo externo e a situação de equilíbrio pode ser considerada praticamente instantânea, o que justifica a afirmação de que não existem campos eléctricos no interior dos condutores. Por sua vez, segundo a equação de Maxwell (D.1), $\rho = \varepsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E}$, pelo que, se não existem campos no interior do condutor, então $\rho = 0$, o que implica que as cargas só podem acumular-se na superfície do mesmo. Por fim, importa ainda referir que, devido à continuidade da componente tangencial do campo eléctrico através de uma interface, imposta pela equação (D.36), o campo eléctrico à superfície do condutor deve ser sempre perpendicular à sua superfície.

Note-se que, embora neste capítulo se considerem sistemas metálicos perfeitos (cujo campo é nulo no seu interior), esta é uma abstracção que não tem realização física. Assim, faz sentido comparar as dimensões típicas do sistema com o comprimento de penetração (*skin depth*) da radiação no interior do metal. Para um bom condutor com uma condutividade σ e permeabilidade relativa μ , este comprimento, δ , pode ser relacionado com a frequência da radiação incidente, ω , pela expressão [128]

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \mu \mu_0 \sigma}}. \quad (5.1)$$

Para bons condutores como o ouro ou a prata, e para $\omega \sim 5$ THz, o comprimento de penetração é da ordem de $\delta \sim 0.03 \mu\text{m}$ [129], o que é sempre muito menor que as dimensões típicas do sistema que será considerado. Nestas circunstâncias, a aproximação de metal perfeito é totalmente justificada.

Tendo em consideração estas propriedades, começar-se-á por avaliar a possibilidade de excitar plasmões na superfície de um condutor perfeito liso, plano e infinito, e concluir-se-á que, nessas condições, os modos plasmónicos não são suportados. De seguida, será considerada uma superfície semelhante à anterior, mas onde vão ser introduzidas ranhuras na superfície do condutor, e verificar-se-á que esta modificação do sistema resulta em que estes modos passem a ser suportados. Assim, será estudada qual a relação de dispersão dos mesmos, bem como qual a reflectância de uma onda incidente na superfície, com uma frequência e um ângulo de incidência arbitrários. Finalmente, e de modo a ir de encontro ao objectivo mais geral deste trabalho, serão introduzidas tiras de grafeno na superfície ranhurada do condutor, e vai ser repetida a análise anterior, de modo a avaliar o impacto da introdução do grafeno nos resultados obtidos.

5.1 Superfície lisa

Em primeiro lugar, considere-se um condutor perfeito a ocupar todo o semi-espaço $y < 0$, e um dieléctrico com permitividade ε a ocupar o restante espaço, tal como apresentado na figura 5.1. Assume-se que a interface entre os dois meios é plana e infinita.

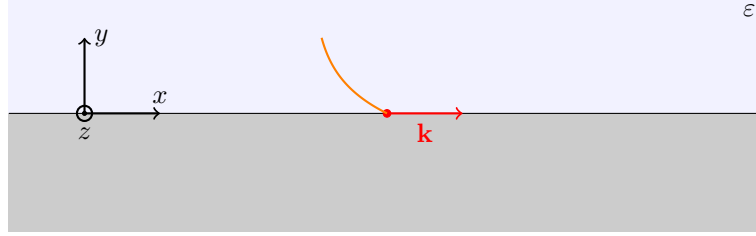


Figura 5.1: Representação esquemática da superfície condutora lisa estudada (a cinza), onde o objectivo é determinar a possibilidade de existência de plasmões de superfície. A azul está representado um meio dieléctrico de permitividade ε . A vermelho está representado o seu momento no plano, e a laranja o decaimento do seu campo eléctrico na direcção do dieléctrico. Neste caso, considera-se que este decai infinitamente rápido na direcção do condutor, já que este não admite campos eléctricos no seu interior.

Admita-se que existe, na região dieléctrica, um campo electromagnético associado a oscilações de superfície na interface entre os dois meios, com uma polarização TM, descritos pelas equações

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = B(\mathbf{r})e^{-i\omega t}\hat{\mathbf{z}}, \quad \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = i\frac{c^2}{\varepsilon\omega} \left[\frac{\partial B(\mathbf{r})}{\partial y}\hat{\mathbf{x}} - \frac{\partial B(\mathbf{r})}{\partial x}\hat{\mathbf{y}} \right] e^{-i\omega t}, \quad (5.2)$$

onde se usou a relação (D.10). De acordo com a equação (D.14), o campo magnético anterior deve obedecer a uma equação de onda da forma

$$\left[\nabla^2 - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (5.3)$$

Escrevendo $B(x, y, z) \equiv X(x)Y(y)Z(z)$, as três variáveis podem ser facilmente separadas, obtendo-se, em geral

$$X(x) = A_x e^{ik_x x} + B_x e^{-ik_x x}, \quad Z(z) = A_z e^{ik_z z} + B_z e^{-ik_z z}, \quad Y(y) = C e^{i\kappa y} + D e^{-i\kappa y}, \quad (5.4)$$

com $k_x^2 + k_z^2 + \kappa^2 \equiv k^2 + \kappa^2 = \varepsilon\omega^2/c^2$.

De modo a determinar as constantes resultantes das equações diferenciais, é necessário utilizar as condições fronteira do problema. Nas direcções x e z , não existe nenhuma restrição, pelo que as constantes afectas a $X(x)$ e $Z(z)$ não podem ser determinadas. Na realidade, este facto não é surpreendente, pois é uma consequência directa do facto de o sistema ser invariante nas direcções x e z . Assim, k passa a ser um parâmetro do sistema, e κ é dado por

$$\kappa = \begin{cases} \sqrt{k^2 - \frac{\varepsilon\omega^2}{c^2}}, & k > \sqrt{\varepsilon\omega/c}, \\ i\sqrt{\frac{\varepsilon\omega^2}{c^2} - k^2}, & k < \sqrt{\varepsilon\omega/c}. \end{cases} \quad (5.5a)$$

$$(5.5b)$$

Os modos que obedecem à primeira condição da equação anterior denominam-se propagantes, enquanto que os segundos denominam-se plasmónicos, os quais se pretende determinar se são suportados.

Por outro lado, como já discutido, não podem existir campos eléctricos dentro dos condutores. Esta condição implica que estes devem necessariamente ser perpendiculares à sua superfície, devido à condição fronteira (D.36). Deste modo, a componente tangencial do campo eléctrico na superfície do condutor deve ser nula, o que, com base na equação (5.2), se traduz em

$$\left. \frac{\partial B(\mathbf{r})}{\partial y} \right|_{y=0} = 0. \quad (5.6)$$

Por fim, é ainda necessário garantir que os campos não diverjam para $y \rightarrow \infty$, o que constitui a segunda condição fronteira.

Considere-se agora que o interesse reside especificamente nos modos plasmónicos, para os quais $\kappa = i\sqrt{\varepsilon\omega^2/c^2 - k^2}$. Nesse caso, a componente $Y(y)$ escreve-se como

$$Y(y) = Ce^{-\kappa y} + De^{\kappa y}. \quad (5.7)$$

Desta forma, a primeira condição fronteira [equação (5.6)] pode escrever-se como

$$(-\kappa C + \kappa D)X(x)Z(z) = 0, \quad (5.8)$$

sendo satisfeita pela condição $C = D$. Por outro lado, a segunda condição fronteira (convergência no infinito) é satisfeita apenas se $D = 0$, o que, por sua vez, implica que também $C = 0$. Assim, obtém-se que o campo descrito por estes modos é nulo, o que leva à conclusão de que uma superfície condutora lisa não suporta modos plasmónicos.

Por fim, por uma questão de completude, note-se que este resultado não se estende para os modos propagantes, para os quais $\kappa = \sqrt{k^2 - \varepsilon\omega^2/c^2}$. A primeira condição fronteira resulta novamente em $C = D$, pelo que a função $Y(y)$ se escreve como

$$Y(y) = C \cos(\kappa y). \quad (5.9)$$

Visto que, para $y \rightarrow \infty$, esta função não diverge (é indeterminada, mas limitada), a mesma não viola a segunda condição fronteira, pelo, efectivamente, esta solução corresponde a um modo guiado do sistema suportado pela superfície metálica.

5.2 Superfície ranhurada

De seguida, será estudada uma nanoestrutura perfeitamente condutora como a anterior, mas onde serão introduzidas ranhuras (*grooves*) rectangulares, tal como representado na figura 5.2. Admite-se que estas são todas iguais e equidistantes, com uma largura a , profundidade h e periodicidade d , e infinitas na direcção z , de modo a que o sistema conserve a invariância de translação nesta direcção, e tenha agora uma invariância discreta de translação na direcção x . O restante espaço é ocupado por um dieléctrico dividido em duas regiões, I ($y > 0$) e II ($y < 0$), com permitividades respectivas ε_1 e ε_2 . O objectivo desta secção será averiguar a existência de plasmões na sua superfície, bem como determinar a sua relação de dispersão. Será ainda estudado o caso em que uma onda electromagnética incide na superfície fazendo um ângulo θ_i com uma normal à mesma, onde se pretende chegar a uma expressão que descreva a reflectância do sistema.

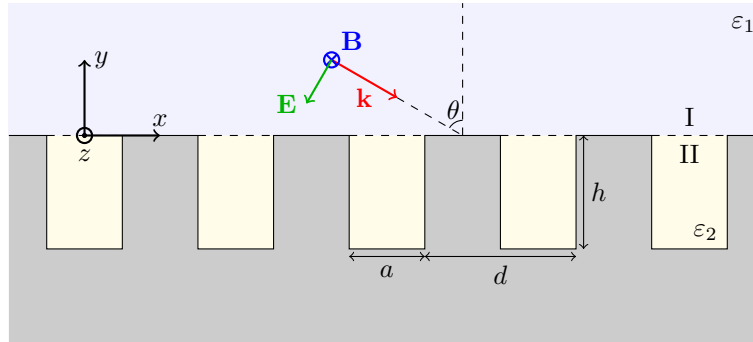


Figura 5.2: Representação esquemática da superfície condutora ranhurada estudada (a cinza), com ranhuras periódicas com largura a , profundidade h , e período d , infinitas na direcção z . Estão também identificadas as regiões I e II, dieléctricas, e de permitividades respectivas ε_1 e ε_2 . Está ainda representado um campo electromagnético incidente no condutor que será considerado no cálculo das propriedades ópticas deste sistema, na secção 5.2.2.

5.2.1 Relação de Dispersão

Para estudar este problema, comece por se dividir o meio dieléctrico —o único onde existem campos— em duas regiões, I e II, respectivamente para y maior ou menor que 0. Para uma maior generalidade, será considerado que estas podem ter permitividades diferentes, ε_1 e ε_2 . Devido à periodicidade do sistema na direcção x , é necessário apenas encontrar os campos eléctrico e magnético para a região $-d/2 < x < d/2$, pois o campo em qualquer outro ponto pode ser obtido facilmente através do Teorema de Bloch [35, 36].

Admita-se, como anteriormente, que o campo magnético tem uma polarização TM e é invariante em z ¹. Omitindo a sua dependência temporal (da forma $e^{-i\omega t}$), este deve ser descrito pela equação

$$\mathbf{B}_I(\mathbf{r}) \equiv B_I(x, y)\hat{\mathbf{z}}, \quad (5.10)$$

a qual, por sua vez, deve obedecer à equação de onda (D.14) com a forma

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\varepsilon_1 \omega^2}{c^2} \right] B_I(x, y) = 0. \quad (5.11)$$

Visto que a região I corresponde a um semi-plano infinito, a solução geral desta equação é bem conhecida,

$$B_I(x, y) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} B_n e^{i\beta_n x} e^{i\gamma_n y}, \quad (5.12)$$

onde, devido ao Teorema de Bloch e à equação (5.11),

$$\beta_n = q + \frac{2n\pi}{d}, \quad \gamma_n = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \omega^2}{c^2} - \beta_n^2}. \quad (5.13)$$

A grandeza q representa o momento dos plasmões no plano xz e está restrita à primeira zona de Brillouin, ou seja, $|q| < \pi/d$. Segue destes resultados que os modos plasmónicos são apenas aqueles para os quais $\text{Im}[\gamma_n] > 0$, ou seja, $\beta_n > \sqrt{\varepsilon_1} \omega/c$.

Por outro lado, na região II ($-a/2 < x < a/2$ e $-h < y < 0$), assumindo uma solução geral da mesma forma,

$$\mathbf{B}_{II}(\mathbf{r}) \equiv B_{II}(x, y)\hat{\mathbf{z}}, \quad (5.14)$$

a solução da equação de onda é agora

$$B_{II}(x, y) = \sum_{m=0}^{\infty} \left[A_m e^{ik_m x} + C_m e^{-ik_m x} \right] \left[D_m e^{i\alpha_m y} + E_m e^{-i\alpha_m y} \right], \quad (5.15)$$

onde os parâmetros k_m e α_m estão relacionados por $k_m^2 + \alpha_m^2 = \varepsilon_2 \omega^2/c^2$, mas os valores permitidos para k_m não são ainda conhecidos. Note-se que, no caso da região I, não foram introduzidos exponenciais de argumento negativo visto que, por um lado, o campo magnético deve evanescer para $y \rightarrow \infty$ e, por outro lado, não existem obstáculos em x onde a onda possa ser reflectida, pelo que não há a necessidade de considerar ondas planas a deslocar-se em sentidos opostos. Contudo, visto que a região II não respeita nenhuma destas condições, é necessário considerar a solução ainda mais geral, correspondente à equação (5.15).

De modo a determinar totalmente a forma das soluções, resta agora determinar todos os parâmetros desconhecidos, concretamente os coeficientes A_n, \dots, E_n e ainda os valores permitidos para k_m e q . Para tal, é necessário recorrer às condições fronteira do problema. Em particular, e como justificado anteriormente, a componente tangencial do campo eléctrico deve ser nula em qualquer das interfaces entre o dieléctrico e o condutor. Com o auxílio da equação (D.10), esta condição escreve-se como

$$\hat{\mathbf{n}} \times [\nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r})]_{\text{fronteira}} = 0, \quad (5.16)$$

¹Como verificado na secção anterior, a invariância em z traduz-se apenas num termo de fase e^{iqz} , o qual será omitido, por simplicidade.

onde $\hat{\mathbf{n}}$ é o versor normal à interface (que aponta do condutor para o dieléctrico) e \mathbf{B} pode ser \mathbf{B}_I ou \mathbf{B}_{II} , consonante a fronteira considerada. Por outro lado, é necessário ainda garantir a continuidade dos campos eléctrico e magnético na fronteira entre as regiões I e II, devido às condições fronteira (D.30), (D.36) e (D.37) e ao facto de não existirem cargas livres numa interface entre dois dieléctricos. Deste modo, as condições fronteira deste problema escrevem-se como²

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial B_{II}(x, y)}{\partial y} \Big|_{y=-h} = 0, \\ \frac{\partial B_{II}(x, y)}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{a}{2}} = 0, \\ \frac{\partial B_I(x, y)}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0, \\ B_I(x, 0) = B_{II}(x, 0), \\ \frac{1}{\varepsilon_1} \frac{\partial B_I(x, y)}{\partial y} \Big|_{y=0} = \frac{1}{\varepsilon_2} \frac{\partial B_{II}(x, y)}{\partial y} \Big|_{y=0}, \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} -a/2 < x < a/2, \\ -h < y < 0, \\ a/2 < |x| < d/2, \\ -a/2 < x < a/2, \\ -a/2 < x < a/2. \end{array} \quad \begin{array}{l} (5.17a) \\ (5.17b) \\ (5.17c) \\ (5.17d) \\ (5.17e) \end{array}$$

Considerem-se, em primeiro lugar, as condições fronteira (5.17a) e (5.17b), relativas exclusivamente aos campos na região II. Começando pela condição (5.17a), chega-se facilmente a que

$$D_m e^{-i\alpha_m h} - E_m e^{i\alpha_m h} = 0 \quad \Rightarrow \quad D_m e^{i\alpha_m y} + E_m e^{-i\alpha_m y} \equiv D'_m \cos[\alpha_m(y + h)]. \quad (5.18)$$

Em segundo lugar, utilizando a condição (5.17b) para $x = a/2$, obtém-se

$$A_m e^{ik_m a/2} - C_m e^{-ik_m a/2} = 0 \quad \Rightarrow \quad A_m e^{ik_m x} + C_m e^{-ik_m x} \equiv A'_m \cos\left[k_m\left(x - \frac{a}{2}\right)\right]. \quad (5.19)$$

Em terceiro lugar, usando a mesma condição para $x = -a/2$, obtém-se que

$$\sin(k_m a) = 0 \quad \Rightarrow \quad k_m = \frac{m\pi}{a}, \quad (5.20)$$

o que estabelece quais os valores permitidos para k_m . Assim, através destas três relações, chega-se ao campo magnético na região II,

$$B_{II}(x, y) = \sum_{m=0}^{\infty} A_m \cos\left[\frac{m\pi}{a}\left(x - \frac{a}{2}\right)\right] \cos[\alpha_m(y + h)], \quad (5.21)$$

com

$$\alpha_m = \sqrt{\frac{\varepsilon_2 \omega^2}{c^2} - \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2}. \quad (5.22)$$

De seguida, considerem-se as restantes condições fronteira, que relacionam os campos nas regiões I e II. Em primeiro lugar, a condição (5.17e) tem a forma explícita

$$\frac{1}{\varepsilon_1} \sum_{n=-\infty}^{\infty} i\gamma_n B_n e^{i\beta_n x} = -\frac{1}{\varepsilon_2} \sum_{m=0}^{\infty} \alpha_m A_m \cos\left[\frac{m\pi}{a}\left(x - \frac{a}{2}\right)\right] \sin(\alpha_m h), \quad (5.23)$$

válida em $|x| < a/2$. Multiplicando esta equação por $e^{-i\beta_\ell x}$ e integrando-a em x entre $-a/2$ e $a/2$, obtém-se

$$\frac{1}{\varepsilon_1} \sum_{n=-\infty}^{\infty} i\gamma_n B_n \int_{-a/2}^{a/2} dx e^{i(\beta_n - \beta_\ell)x} = -\frac{1}{\varepsilon_2} \sum_{m=0}^{\infty} \alpha_m A_m \sin(\alpha_m h) \int_{-a/2}^{a/2} dx e^{-i\beta_\ell x} \cos\left[\frac{m\pi}{a}\left(x - \frac{a}{2}\right)\right]. \quad (5.24)$$

²A equação (5.17e) apenas garante a continuidade da componente x do campo eléctrico; a continuidade da componente y é garantida directamente pela equação (5.17d), pelo que não precisa de ser explicitada.

Observe-se agora o seguinte: a equação anterior corresponde à equação (5.17e), pelo que o termo do seu lado esquerdo corresponde a $\int_{-a/2}^{a/2} dx e^{-i\beta_\ell x} [\partial B_I(x, y)/\partial y]_{y=0}$. Contudo, segundo a condição (5.17c), $\partial B_I(x, y)/\partial y|_{y=0} = 0$ para $a/2 < |x| < d/2$. Assim, os limites do integral anterior podem ser estendidos até $\pm d/2$ na medida em que o valor do integral não se alterará, ou seja,

$$\int_{-a/2}^{a/2} dx e^{-i\beta_\ell x} \left[\frac{\partial B_I(x, y)}{\partial y} \right]_{y=0} = \int_{-d/2}^{d/2} dx e^{-i\beta_\ell x} \left[\frac{\partial B_I(x, y)}{\partial y} \right]_{y=0}. \quad (5.25)$$

Observando ainda que $\beta_n - \beta_\ell = 2\pi(n - \ell)/d$, o resultado do integral do lado esquerdo da equação (5.24) é

$$\int_{-a/2}^{a/2} dx e^{i(\beta_n - \beta_\ell)x} = \int_{-d/2}^{d/2} dx e^{i2\pi(n - \ell)x/d} = d\delta_{n\ell}. \quad (5.26)$$

Por outro lado, definindo uma função

$$S_{ij} \equiv \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} dx e^{-i\beta_i x} \cos \left[\frac{j\pi}{a} \left(x - \frac{a}{2} \right) \right] = \begin{cases} \frac{2}{a} \left[\frac{\beta_i}{\beta_i^2 - \left(\frac{j\pi}{a} \right)^2} \right] \sin \left(\frac{\beta_i a}{2} \right), & j \text{ par,} \\ \frac{2i}{a} \left[\frac{\beta_i}{\beta_i^2 - \left(\frac{j\pi}{a} \right)^2} \right] \cos \left(\frac{\beta_i a}{2} \right), & j \text{ ímpar,} \end{cases} \quad (5.27)$$

a equação (5.24) toma a forma mais simples

$$B_\ell = \frac{ia}{d} \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\alpha_m}{\gamma_\ell} \sin(\alpha_m h) S_{\ell m} A_m, \quad (5.28)$$

que estabelece a relação entre um determinado coeficiente B_ℓ com todos os coeficientes A_m . Para fechar o problema, é necessária uma outra equação independente que relacione estes coeficientes. Para tal, considere-se a condição (5.17d),

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} B_n e^{i\beta_n x} = \sum_{m=0}^{\infty} A_m \cos \left[\frac{m\pi}{a} \left(x - \frac{a}{2} \right) \right] \cos(\alpha_m h). \quad (5.29)$$

Multiplicando a equação anterior por $\cos \left[\frac{\ell\pi}{a} \left(x - \frac{a}{2} \right) \right]$ e integrando-a entre $-a/2$ e $a/2$, vem

$$\begin{aligned} & \sum_{n=-\infty}^{\infty} B_n \int_{-a/2}^{a/2} dx \cos \left[\frac{\ell\pi}{a} \left(x - \frac{a}{2} \right) \right] e^{i\beta_n x} = \\ & = \sum_{m=0}^{\infty} A_m \cos(\alpha_m h) \int_{-a/2}^{a/2} dx \cos \left[\frac{\ell\pi}{a} \left(x - \frac{a}{2} \right) \right] \cos \left[\frac{m\pi}{a} \left(x - \frac{a}{2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.30)$$

O integral do lado esquerdo da equação anterior identifica-se facilmente como sendo igual a $aS_{n\ell}^*$ [cf. equação (5.27)]. Por outro lado, o integral do lado direito resulta em

$$\int_{-a/2}^{a/2} dx \cos \left[\frac{\ell\pi}{a} \left(x - \frac{a}{2} \right) \right] \cos \left[\frac{m\pi}{a} \left(x - \frac{a}{2} \right) \right] = \frac{a}{2} \delta_{\ell m} (1 + \delta_{\ell 0}) = \begin{cases} a/2, & \ell = m \neq 0, \\ a, & \ell = m = 0, \\ 0, & \ell \neq m, \end{cases} \quad (5.31)$$

pelo que a equação (5.30) fica simplesmente

$$A_\ell = \left(\frac{2}{1 + \delta_{\ell 0}} \right) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{S_{n\ell}^* B_n}{\cos(\alpha_\ell h)}. \quad (5.32)$$

Está encontrada uma nova equação, independente da anterior, que relaciona os coeficientes A_ℓ e B_n . Combinando as equações (5.28) e (5.32), é possível encontrar equações fechadas para cada conjunto de coeficientes,

$$A_\ell = \left(\frac{2}{1 + \delta_{\ell 0}} \right) \frac{ia \varepsilon_1}{d \varepsilon_2} \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\alpha_m \sin(\alpha_m h)}{\gamma_n \cos(\alpha_\ell h)} S_{nm} S_{n\ell}^* \right\} A_m, \quad (5.33)$$

$$B_\ell = \frac{ia \varepsilon_1}{d \varepsilon_2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{2}{1 + \delta_{m0}} \right) \frac{\alpha_m}{\gamma_\ell} \tan(\alpha_m h) S_{nm}^* S_{\ell m} \right\} B_n. \quad (5.34)$$

Para fechar o problema, basta resolver uma destas equações —sendo que, por conveniência, irá optar-se pela equação (5.33). Esta permite determinar os coeficientes A_ℓ , os quais, uma vez conhecidos, permitem obter os coeficientes B_ℓ directamente a partir da equação (5.28). Por outro lado, a relação de dispersão corresponde à condição de solubilidade da equação (5.33) [ou da equação (5.34)]. Definindo os elementos

$$\rho_{\ell mn} \equiv \frac{ia \varepsilon_1}{d \varepsilon_2} \left(\frac{2}{1 + \delta_{\ell 0}} \right) \frac{\alpha_m \sin(\alpha_m h)}{\gamma_n \cos(\alpha_\ell h)} S_{nm} S_{n\ell}^*, \quad \rho_{\ell m} \equiv \sum_{n=-\infty}^{\infty} \rho_{\ell mn}, \quad (5.35)$$

a equação (5.33) pode ser escrita na forma matricial como

$$\begin{bmatrix} -1 + \rho_{00} & \rho_{01} & \cdots \\ \rho_{10} & -1 + \rho_{11} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_0 \\ A_1 \\ \vdots \end{bmatrix} \equiv \mathbb{S} \cdot \begin{bmatrix} A_0 \\ A_1 \\ \vdots \end{bmatrix} = 0. \quad (5.36)$$

A condição de solubilidade da equação (5.33) corresponde, portanto, à condição

$$\det(\mathbb{S}) = 0, \quad (5.37)$$

onde \mathbb{S} é a matriz de elementos $S_{\ell m} = -\delta_{\ell m} + \rho_{\ell m}$ ($\ell, m \geq 0$). Em geral, é necessário resolver esta equação numericamente; este cálculo foi realizado e os respectivos resultados estão apresentados na figura 5.3(a).

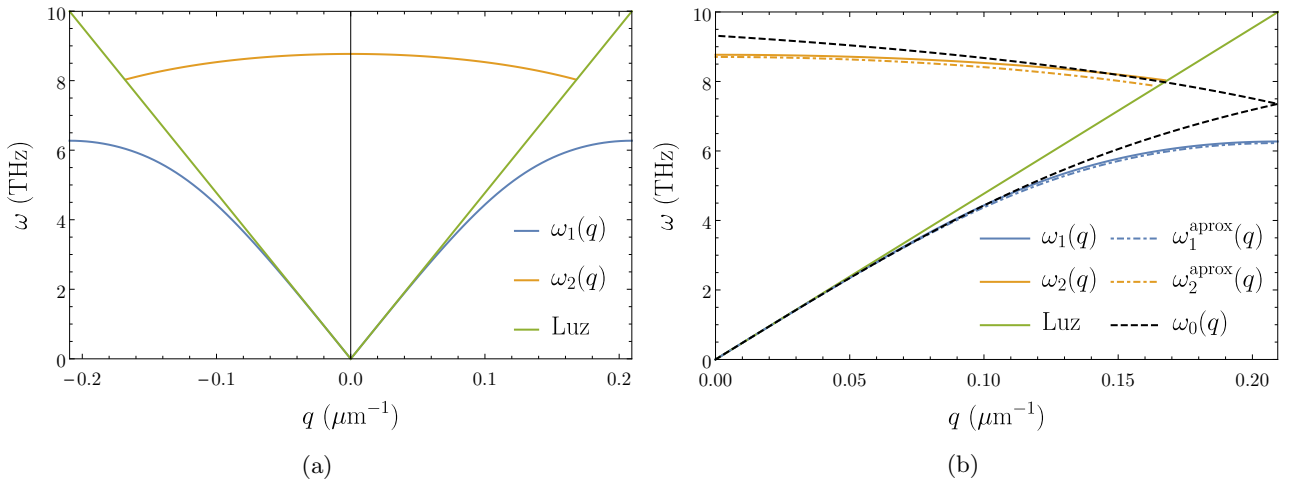


Figura 5.3: (a) Representação gráfica (a azul e laranja) dos dois modos permitidos para a relação de dispersão dos plasmões numa superfície condutora ranhurada na primeira zona de Brillouin, com os parâmetros $d = 15 \mu\text{m}$, $a = h = 0.5d$, e $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 1$; está ainda representada (a verde) a relação de dispersão da luz num meio dieléctrico de permitividade ε_1 . (b) Pormenor do gráfico da figura 5.3(a), onde se sobrepuseram a relação de dispersão obtida pela aproximação (5.39) (traço-ponto azul e laranja), e pela aproximação (5.38) (traçado negro); esta última foi calculada até à segunda zona de Brillouin, tendo depois sido “dobrada” de volta para a primeira zona de Brillouin (através de uma transformação $q \rightarrow 2\pi/d - q$). Esta representação diz-se “reduzida” [36].

Como o gráfico referido permite antever, a equação (5.37) admite, na primeira zona de Brillouin, dois modos distintos, descritos pelas dispersões $\omega_1(q)$ e $\omega_2(q)$, respectivamente menos e mais energéticos que a luz. Estes modos apresentam comportamentos completamente diferentes: o modo $\omega_1(q)$, subluminal, é tangente à dispersão da luz perto de $q = 0$ e afasta-se desta quando q aumenta, mas apresenta sempre uma monotonia crescente —o que corresponde ao comportamento típico de um modo plasmónico; o modo $\omega_2(q)$, por sua vez, é sobreluminal, tende para um valor finito de ω quando q tende para 0, diminui quando q aumenta, e só existe estritamente acima da dispersão da luz —não existindo, em geral, na fronteira da primeira zona de Brillouin. No entanto, e ao contrário do primeiro, este último modo intersecta a linha da luz, o que sugere que deve ser radiativo. Esta análise é corroborada por um detalhe adicional: enquanto que $\omega_1(q)$ é uma solução real da equação (5.37), o modo $\omega_2(q)$ apenas é solução da mesma se lhe for adicionado um termo imaginário $-i\omega'_2(q)$ muito pequeno ($0 < \omega'_2 \ll \omega_2$), que introduz um termo $e^{-\omega'_2 t}$ nos campos associados a este modo. Este termo deixa claro que os modos associados à dispersão $\omega_2(q)$ são radiativos, como era sugerido pela sua dispersão.

Para compreender, em todo o caso, a origem e o comportamento destes dois modos, admita-se, numa aproximação muito grosseira, que só os coeficientes A_0 e B_0 são não-nulos. Nesse caso, a combinação das equações (5.32) e (5.28) resulta simplesmente em

$$1 = \rho_{000} = \frac{ia \varepsilon_1 \alpha_0}{d \varepsilon_2 \gamma_0} \tan(\alpha_0 h) |S_{00}|^2 = \frac{a \varepsilon_1 \sqrt{\varepsilon_2} \omega}{d \varepsilon_2 c} \frac{\tan\left(\frac{\sqrt{\varepsilon_2} \omega}{c} h\right) \operatorname{sinc}^2\left(\frac{qa}{2}\right)}{\sqrt{q^2 - \frac{\varepsilon_1 \omega^2}{c^2}}}, \quad (5.38)$$

onde se identificou $\alpha_0 = \sqrt{\varepsilon_2} \omega / c$, $\gamma_0 = i\sqrt{q^2 - \varepsilon_1 \omega^2 / c^2}$, $|S_{00}|^2 = \operatorname{sinc}^2(qa/2)$ e se definiu, como usualmente, $\operatorname{sinc}(x) \equiv \sin(x)/x$ [130]. Esta equação é muito mais simples de resolver numericamente do que a equação (5.37) —que será, doravante, designada “equação exacta”, apesar de ter que ser resolvida numericamente—, e o resultado obtido foi sobreposto ao resultado exacto no gráfico da figura 5.3(b), representado de forma reduzida [36] na primeira zona de Brillouin. No gráfico referido observa-se que esta aproximação, apesar de grosseira, funciona muito bem perto da linha da luz para ambos os modos. Assim, conclui-se que, nesta região, as soluções são fortemente dominadas pelos coeficientes A_0 e B_0 ; longe dessa região, os restantes coeficientes $A_{n \neq 0}$ e $B_{n \neq 0}$ tornam-se progressivamente mais importantes, e a dispersão aproximada afasta-se daquela calculada exactamente.

Apesar de a aproximação anterior permitir tirar uma conclusão importante acerca do comportamento dos plasmões, visivelmente não é adequada para descrever as relações de dispersão em toda a primeira zona de Brillouin. Para melhorar esta aproximação, considere-se que apenas existe o modo A_0 , não sendo colocada nenhuma restrição aos modos B_n . Esta aproximação é justificada pela observação de que a relação de dispersão converge muito rapidamente com o aumento da dimensão N da matriz \mathbb{S} (para cerca de $N \sim 5$). Este comportamento sugere que os modos A_n converjam rapidamente para 0 com o aumento de n . Através desta consideração, a equação (5.37) reduz-se para

$$1 = \frac{ia \varepsilon_1}{d \varepsilon_2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\alpha_0 \sin(\alpha_0 h)}{\gamma_n \cos(\alpha_0 h)} S_{n0} S_{n0}^* = \frac{ia \varepsilon_1 \sqrt{\varepsilon_2} \omega}{d \varepsilon_2 c} \tan\left(\frac{\sqrt{\varepsilon_2} \omega}{c} h\right) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{sinc}^2\left(\frac{\beta_n a}{2}\right)}{\gamma_n}. \quad (5.39)$$

Resolvendo numericamente, de forma adequada, esta equação para ω , é possível obter uma dispersão aproximada para os plasmões. Esta aproximação foi sobreposta ao resultado exacto no gráfico da figura 5.3(b), onde se observa que constitui uma excelente aproximação para o modo não-radiativo, e é ainda uma aproximação razoável para o modo radiativo. A nível físico, a validade desta aproximação pode ser atribuída ao facto de, na escala considerada, o comprimento de onda associado às oscilações dos plasmões, $\lambda = 2\pi/q$, ser suficientemente maior do que as dimensões das ranhuras; neste limite, a superfície ranhurada aproxima-se, do ponto de vista das ondas, a uma superfície lisa, onde só existe o modo A_0 .

A utilização da equação (5.39) em detrimento da equação (5.37) tem duas importantes vantagens: por um lado, a sua resolução numérica é muito mais simples, leve e rápida do que a alternativa exacta; por outro lado (e não menos importante) a expressão aproximada (5.39) tem uma forma analítica mais

fácil de analisar, e que permite retirar algumas conclusões importantes acerca do comportamento dos plasmões. Os principais resultados que podem ser retirados da mesma são os seguintes:

- Em primeiro lugar, nota-se que a equação só é solúvel quando apenas se consideram modos com γ_n puramente imaginário. Esta condição não é mais do que a condição para a existência de plasmões já discutida aquando da definição de γ_n na equação (5.13), que deste modo surge implicitamente e naturalmente na expressão obtida. Esta observação explica ainda porque é que os modos radiativos não são tão bem descritos por esta aproximação como os modos não-radiativos —a resposta é que, para os primeiros, os modos propagantes (com γ_n real) devem assumir uma maior importância do que para os segundos;
- Em segundo lugar, e visto que o termo da esquerda é positivo, é necessário que também $\tan(\sqrt{\varepsilon_2}\omega h/c)$ seja positivo, o que significa que a equação (5.39) só tem solução quando $\omega < \omega_{\max}$ definido como

$$\omega_{\max} \equiv \frac{\pi c}{2h\sqrt{\varepsilon_2}}. \quad (5.40)$$

Apesar de ω_{\max} não ser rigorosamente o valor máximo que a frequência plasmónica atinge na primeira zona de Brillouin, este valor permite identificar a ordem de grandeza de frequência dos mesmos, conhecendo apenas as dimensões do sistema. A título do exemplo, esta definição permite determinar (sem cálculos numéricos morosos e pesados) que, se as ranhuras são da escala dos micrómetros, a frequência dos plasmões é da ordem dos terahertz (frequência correspondente a radiação infravermelha média e longínqua), enquanto que, quando as ranhuras têm dimensões nanométricas, a energia passa para a ordem dos petahertz (ultravioleta). Esta análise é muito importante para o desenho de nanoestruturas para um fim específico ou, em sentido contrário, para determinar que radiação deve ser utilizada para excitar os plasmões numa determinada configuração experimental. Adicionalmente, esta análise permite ainda compreender que parâmetros do sistema têm maior influência na escala da dispersão —neste caso h ou ε_2 —, o que é uma informação muito útil para a idealização de sistemas.

Para terminar a análise da relação de dispersão dos plasmões neste sistema, resta analisar a influência dos parâmetros físicos do problema —nomeadamente a largura a e a profundidade h das ranhuras— nas dispersões obtidas. Este estudo está apresentado nos gráficos da figura 5.4, onde se representou a relação de dispersão $\omega(q)$ para várias combinações dos parâmetros a/d e h/d .

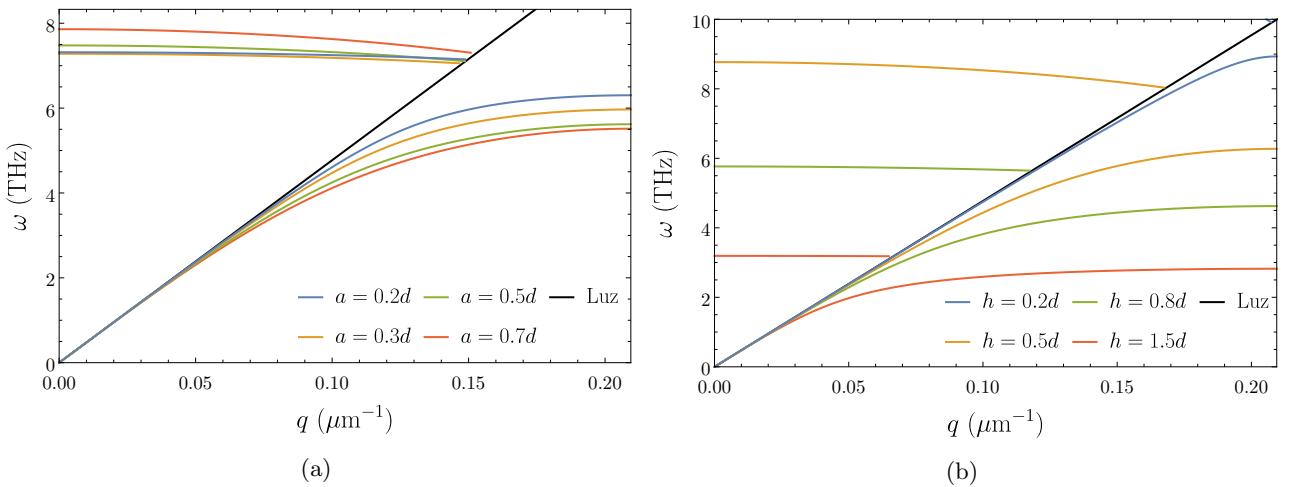


Figura 5.4: Representações gráficas da relação de dispersão dos plasmões numa superfície condutora ranhurada, calculadas pela equação (5.37), mantendo $d = 15 \mu\text{m}$ fixo, e variando (a) o rácio a/d , com $h = 0.6d$, e (b) o rácio h/d , com $a = 0.5d$, para a primeira zona de Brillouin. Na figura (a), a escala vertical tem o seu máximo em ω_{\max} para $h = 0.6d$. No gráfico (b), não foi representado o segundo modo do caso $h = 0.2d$. Foi considerado $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 1$ e, em ambas as figuras, a dispersão da luz no vácuo encontra-se representada a negro.

Tal como era sugerido pela expressão (5.40), a comparação dos gráficos da figura 5.4 confirma que o parâmetro h é significativamente mais importante que o parâmetro a na determinação da frequência máxima de dispersão dos plasmões. Por outro lado, como se observa na figura 5.4(a), as dispersões obtidas quando mantido fixo o parâmetro $h/d = 0.6$ têm todas energias comparáveis ao máximo da escala vertical do respectivo gráfico, que foi fixado no valor de ω_{\max} para o valor de h referido. Esta observação vem justificar que esta é uma boa medida da ordem de grandeza das relações de dispersão do sistema estudado.

Adicionalmente, fica claro que o modo não-radiativo se afasta tanto mais da dispersão da luz quanto mais se aumenta h ou a . Este resultado pode ser justificado observando que, quando $a \rightarrow 0$ e/ou $h \rightarrow 0$, se obtém o limite da superfície condutora lisa, o qual não suporta plasmões de superfície. Por este motivo, é expectável que, quando mais proeminentes forem as ranhuras (o que se traduz por maiores valores para a ou h), maior seja o confinamento dos plasmões na superfície, o que implica um maior afastamento da sua dispersão à dispersão da luz.

Obtida a relação de dispersão, resta determinar os coeficientes A_ℓ de modo a obter uma descrição completa dos campos eléctrico e magnético devidos aos plasmões. Contudo, não é possível determiná-los directamente da equação (5.36), pois esse sistema é indeterminado. Isto significa que os coeficientes A_ℓ não são todos independentes uns dos outros, o que decorre do facto de as condições fronteira possuírem apenas informação acerca da amplitude relativa dos campos, e não da sua amplitude absoluta. Para contornar este facto, é necessário absorver um dos coeficientes na definição dos restantes (neste caso, o A_0), e reescrever a equação (5.36) na forma

$$\begin{bmatrix} -1 + \rho_{11} & \rho_{12} & \cdots \\ \rho_{21} & -1 + \rho_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_1/A_0 \\ A_2/A_0 \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\rho_{10} \\ -\rho_{20} \\ \vdots \end{bmatrix}. \quad (5.41)$$

O sistema anterior é determinado, e permite obter trivialmente os coeficientes A_ℓ normalizados a A_0 . Por sua vez, os coeficientes B_ℓ/A_0 determinam-se a partir destes pela equação (5.28). Com estes dois resultados, ficam determinados os campos magnéticos $\mathbf{B}_I(\mathbf{r})$ e $\mathbf{B}_{II}(\mathbf{r})$, dados pelas equações (5.12) e (5.21), bem como os respectivos campos eléctricos, dados, segundo a expressão (D.10), pelas equações

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_I(\mathbf{r}) &= \frac{-c^2}{\omega \varepsilon_1} \sum_{n=-\infty}^{\infty} B_n (\gamma_n \hat{\mathbf{x}} - \beta_n \hat{\mathbf{y}}) e^{i\beta_n x} e^{i\gamma_n y}, \\ \mathbf{E}_{II}(\mathbf{r}) &= \frac{-ic^2}{\omega \varepsilon_2} \sum_{m=0}^{\infty} A_m \left\{ \alpha_m \cos \left[\frac{m\pi}{a} \left(x - \frac{a}{2} \right) \right] \sin[\alpha_m (y + h)] \hat{\mathbf{x}} - \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{m\pi}{a} \right) \sin \left[\frac{m\pi}{a} \left(x - \frac{a}{2} \right) \right] \cos[\alpha_m (y + h)] \hat{\mathbf{y}} \right\}. \end{aligned} \quad (5.42)$$

Os campos magnético (componente z) e eléctrico (componentes x , y e norma) foram calculados para o interior e a vizinhança de uma ranhura, estando o resultado obtido representado nos gráficos da figura 5.5.

O maior destaque da análise dos referidos gráficos vai para o facto de o campo eléctrico se concentrar essencialmente no exterior das ranhuras, em particular nos vértices das mesmas. Adicionalmente, observa-se que a sua componente y é consideravelmente superior à componente x , o que deve estar relacionado com o facto de o campo eléctrico, por definição, ser sempre perpendicular à superfície de um condutor. Esta propriedade pode ser facilmente observada na figura 5.5(b). Por sua vez, o campo magnético concentra-se essencialmente no interior das ranhuras, diminuindo monotonamente com o afastamento à superfície.

Importa agora realçar que o principal resultado desta secção corresponde ao facto de que, com a introdução de ranhuras no condutor perfeito, este passa a suportar modos plasmónicos na sua superfície. De modo a compreender de que forma estes modos podem ser excitados experimentalmente, será avaliada, de seguida, a interacção deste sistema com um campo electromagnético externo, com particular ênfase para o cálculo das suas propriedades ópticas.

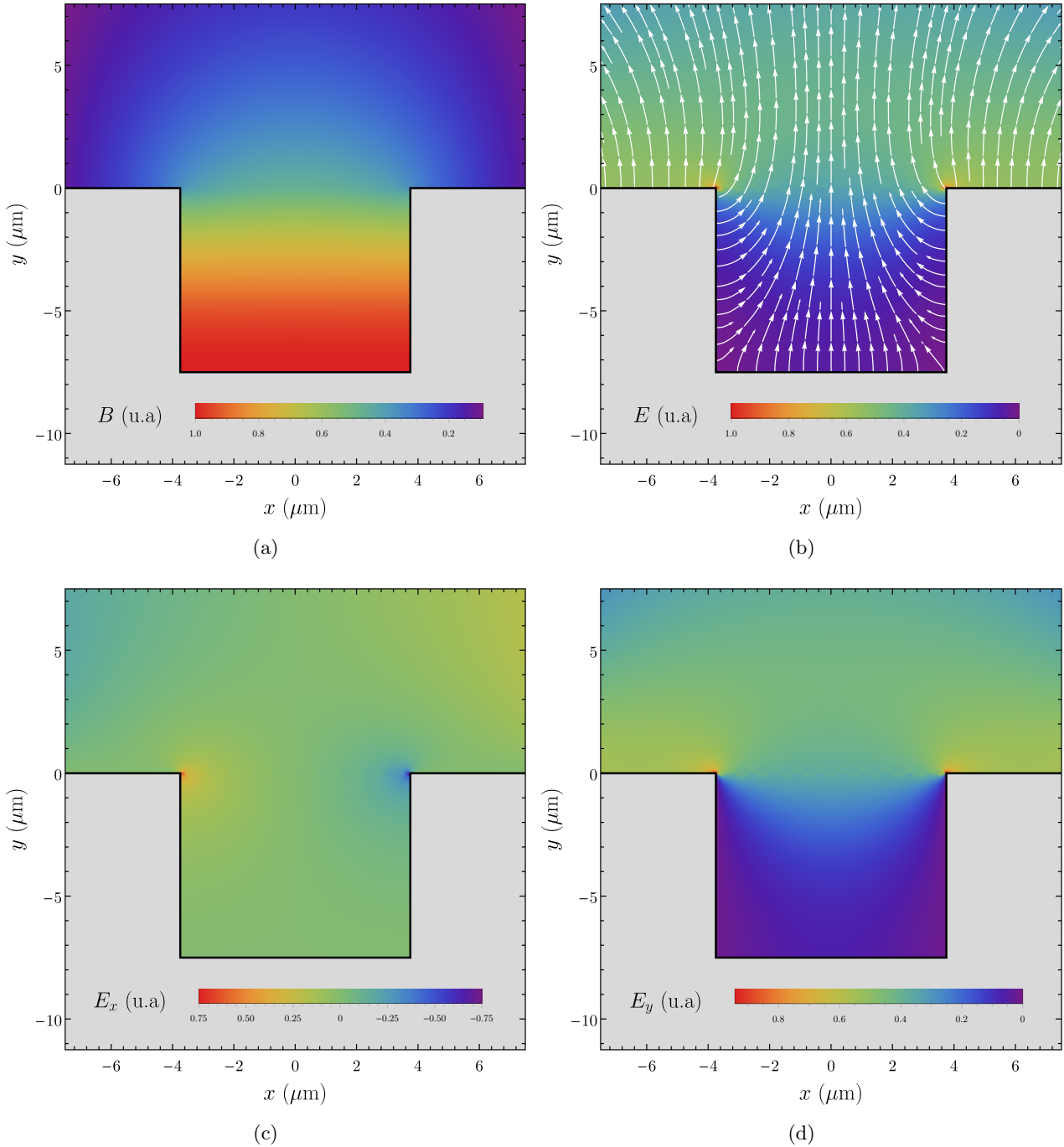


Figura 5.5: Representação gráfica do (a) campo magnético total, (b) campo eléctrico total (e respectivas linhas de campo), (c) componente x do campo eléctrico e (d) componente y do campo eléctrico, para uma ranhura de dimensões $d = 15 \mu\text{m}$, $a = h = d/2$, com $\varepsilon_1 = 1$ e $\varepsilon_2 = 2$ e para um modo com $\omega = 5 \text{ THz}$. Os gráficos (a) e (b) estão normalizados ao seu máximo na área representada, enquanto os campos (c) e (d) estão normalizados ao máximo do gráfico (b).

5.2.2 Reflectância e Absorvância

O passo seguinte no estudo deste problema será calcular a reflectância de uma onda EM incidente na superfície ranhurada do condutor, fazendo um ângulo θ com uma normal à mesma, tal como apresentado na figura 5.2. Este cálculo assume uma particular importância, uma vez que a reflectância é uma grandeza facilmente mensurável experimentalmente, sendo um meio usual de verificar em laboratório as propriedades do sistema. O procedimento adoptado nesta secção será bastante semelhante ao adoptado para o cálculo da relação de dispersão, pelo que agora será apresentado com menor detalhe.

Anteriormente, todo o campo magnético presente era devido aos plasmões de superfície, pelo que, na direcção y , todo o campo era evanescente. Contudo, neste caso, assume-se que, em $y > 0$, existe um campo incidente com uma frequência ω bem definida, e um campo reflectido que pode ser descrito como uma sobreposição de todos os modos possíveis,

$$B_I(x, y) = B_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i\beta_n x} [\delta_{n0} e^{-ik_y y} + r_n e^{i\gamma_n y}], \quad (5.44)$$

onde, como anteriormente, $\mathbf{B}_I(\mathbf{r}, t) = B_I(x, y)e^{-i\omega t}\hat{\mathbf{z}}$, e, agora,

$$\beta_n = k_x + \frac{2n\pi}{d}, \quad \gamma_n = \sqrt{k^2 - \beta_n^2}, \quad (5.45)$$

com

$$k = \frac{\sqrt{\varepsilon_1}\omega}{c}, \quad k_x = k \sin(\theta), \quad k_y = k \cos(\theta). \quad (5.46)$$

Por outro lado, como as condições fronteira (5.17a) e (5.17b) não sofrem alterações, o campo magnético na região II, $\mathbf{B}_{II}(\mathbf{r}, t) = B_{II}(x, y)e^{-i\omega t}\hat{\mathbf{z}}$, é dado novamente pela equação (5.21),

$$B_{II}(x, y) = \sum_{m=0}^{\infty} A_m \cos\left[\frac{m\pi}{a}\left(x - \frac{a}{2}\right)\right] \cos[\alpha_m(y + h)], \quad (5.47)$$

onde

$$\alpha_m = \sqrt{\frac{\varepsilon_2\omega^2}{c^2} - \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2} = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}k^2 - \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2}. \quad (5.48)$$

Resta aplicar as condições fronteira (5.17c)–(5.17e), onde o campo B_I é, agora, ligeiramente diferente daquele da secção anterior. Considere-se, em primeiro lugar, a condição (5.17e), dada por

$$\frac{B_0}{\varepsilon_1} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i\beta_n x} [-ik_y \delta_{n0} + i\gamma_n r_n] = -\frac{1}{\varepsilon_2} \sum_{m=0}^{\infty} \alpha_m A_m \cos\left[\frac{m\pi}{a}\left(x - \frac{a}{2}\right)\right] \sin(\alpha_m h). \quad (5.49)$$

Multiplicando a equação anterior por $e^{-i\beta_\ell x}$, integrando-a entre $-a/2$ e $a/2$, e usando novamente a condição (5.17c) de modo a estender os limites de integral, obtém-se

$$r_\ell = \delta_{\ell 0} + \frac{ia}{d} \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\alpha_m}{\gamma_\ell} \sin(\alpha_m h) S_{\ell m} \frac{A_m}{B_0}, \quad (5.50)$$

com $S_{\ell m}$ dado pela equação (5.27).

Usando de seguida a condição (5.17d), escrita na forma explícita

$$B_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i\beta_n x} [\delta_{n0} + r_n] = \sum_{m=0}^{\infty} A_m \cos\left[\frac{m\pi}{a}\left(x - \frac{a}{2}\right)\right] \cos(\alpha_m h), \quad (5.51)$$

multiplicando-a por $\cos\left[\frac{\ell\pi}{a}\left(x - \frac{a}{2}\right)\right]$ e integrando-a entre $-a/2$ e $a/2$, vem

$$\frac{A_\ell}{B_0} = \left(\frac{2}{1 + \delta_{\ell 0}}\right) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\cos(\alpha_\ell h)} (\delta_{n0} + r_n) S_{n\ell}^*. \quad (5.52)$$

Combinando as equações (5.50) e (5.52), chega-se a uma equação fechada para os coeficientes r_ℓ ,

$$r_\ell = \delta_{\ell 0} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[\frac{ia}{d} \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{2}{1 + \delta_{m0}}\right) \frac{\alpha_m}{\gamma_\ell} \tan(\alpha_m h) S_{\ell m} S_{nm}^* \right] (\delta_{n0} + r_n), \quad (5.53)$$

ou, de forma mais simples,

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} (\delta_{\ell n} - \tau_{\ell n}) r_n = \delta_{\ell 0} + \tau_{\ell 0}, \quad (5.54)$$

onde se definiu

$$\tau_{\ell mn} \equiv \frac{ia}{d} \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \left(\frac{2}{1 + \delta_{m0}} \right) \frac{\alpha_m}{\gamma_\ell} \tan(\alpha_m h) S_{\ell m} S_{nm}^*, \quad \tau_{\ell n} \equiv \sum_{m=0}^{\infty} \tau_{\ell mn}. \quad (5.55)$$

Estendendo esta equação para todos os valores de ℓ , obtém-se uma sistema linear de equações dos coeficientes r_ℓ , que pode ser escrito na forma matricial

$$\begin{bmatrix} \ddots & & & & \\ \cdots & 1 - \tau_{-1-1} & -\tau_{-10} & -\tau_{-11} & \cdots \\ \cdots & -\tau_{0-1} & 1 - \tau_{00} & -\tau_{01} & \cdots \\ \cdots & -\tau_{1-1} & -\tau_{10} & 1 - \tau_{11} & \cdots \\ \ddots & & & & \ddots \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} r_{-1} \\ r_0 \\ r_1 \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vdots \\ \tau_{-10} \\ 1 + \tau_{00} \\ \tau_{10} \\ \vdots \end{bmatrix}. \quad (5.56)$$

Este sistema é facilmente resolúvel, o que permite determinar todos os coeficientes r_ℓ que caracterizam o sistema. No entanto, apenas os modos propagantes contribuem para a reflectância, pois apenas estes transportam a energia para o campo distante. Por definição, os campos propagantes são aqueles para os quais γ_ℓ é real, ou seja, $k > |\beta_\ell|$. Através das definições da equação (5.45), obtém-se que são propagantes todos os modos $-N \leq \ell \leq N'$ tais que

$$N = \left\lfloor \frac{d}{2\pi} \frac{\sqrt{\varepsilon_1} \omega}{c} [1 + \sin(\theta)] \right\rfloor, \quad N' = \left\lfloor \frac{d}{2\pi} \frac{\sqrt{\varepsilon_1} \omega}{c} [1 - \sin(\theta)] \right\rfloor, \quad (5.57)$$

onde $\lfloor x \rfloor$ denota o maior número inteiro menor ou igual a x (função usualmente designada por *floor* [131]). Deste modo, e tal como demonstrado no apêndice D.3, a reflectância obtém-se dos coeficientes r_ℓ pela expressão (D.54),

$$\mathcal{R}(\omega, \theta) = \sum_{\ell=-N}^{N'} \frac{\gamma_\ell}{\gamma_0} |r_\ell|^2. \quad (5.58)$$

Este problema foi resolvido numericamente, quer para incidência normal, quer para incidência oblíqua, e os respectivos espectros de reflectância estão apresentados na figura 5.6.

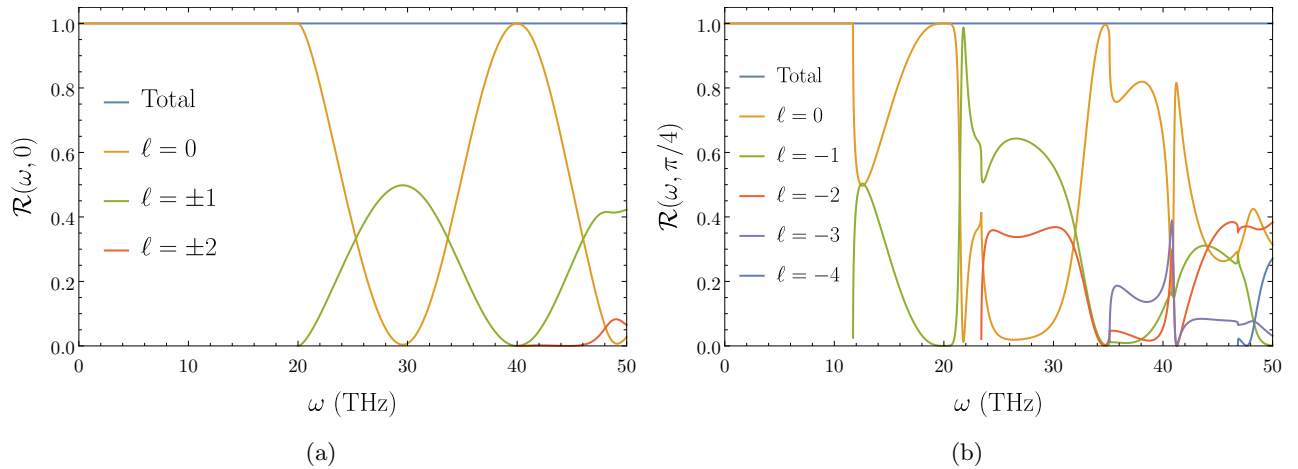


Figura 5.6: Reflectância numa superfície ranhurada de um condutor perfeito, em função da frequência incidente, para (a) incidência normal ($\theta = 0$) e (b) incidência oblíqua ($\theta = \pi/4$). Está discriminada a reflectância parcial relativa a cada modo propagante, bem como a reflectância total para todos os modos propagantes.

Observando os gráficos da figura 5.6, há duas conclusões importantes a retirar. Em primeiro lugar, nota-se que o número de modos a contribuir para a reflectância vai depender da frequência da radiação incidente [como indicado pela equação (5.57)]. Adicionalmente, verifica-se que para incidência normal —e ao contrário da incidência oblíqua—, os modos $\pm\ell$ são degenerados, com o modo ℓ a tornar-se propagante para a frequência $\sim 20.0|\ell|$ THz. Esta degenerescência deve-se à simetria de inversão $x \leftrightarrow -x$ presente no problema quando a incidência é normal. No entanto, esta simetria já não existe no caso da incidência oblíqua, o que explica o motivo pelo qual os modos $\pm\ell$ já não têm, nesse caso, a mesma reflectância. De facto, para a incidência oblíqua (com um ângulo $0 < \theta < \pi/2$, tal como definido na figura 5.2), os modos de ℓ negativo tornam-se propagantes para energias muito mais baixas ($\sim 11.7|\ell|$ THz, para $\theta = \pi/4$) do que os modos de ℓ positivo ($\sim 68.2\ell$ THz) —ao ponto de, para $\theta = \pi/4$, o modo $\ell = -4$ ser propagante para uma energia mais baixa do que o modo $\ell = 1$. Este comportamento pode ser explicado pela análise dos esquemas e da legenda da figura 5.7.

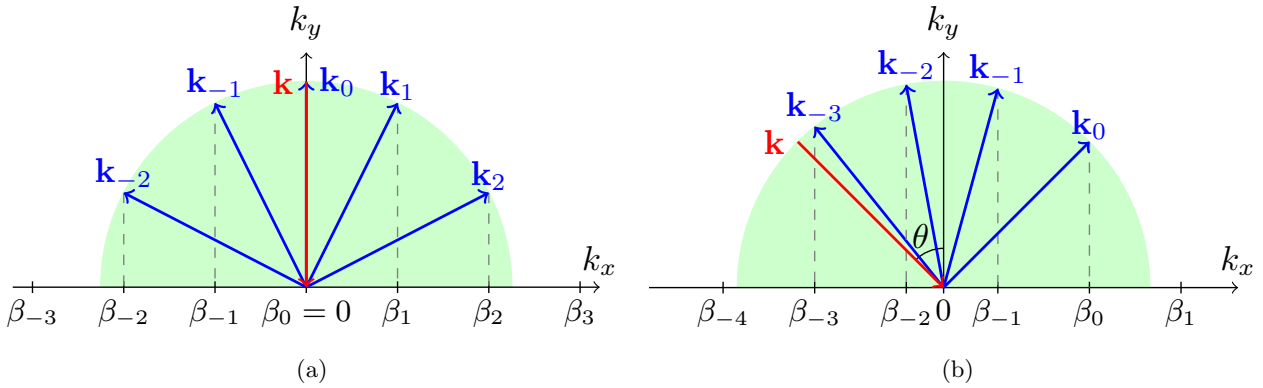


Figura 5.7: Representação esquemática que permite a identificação dos modos propagantes nos casos da (a) incidência normal ($\theta = 0$) e (b) incidência oblíqua ($\theta = \pi/4$). Os modos propagantes são aqueles com γ_n real, sujeitos à condição $\beta_n^2 + \gamma_n^2 = k^2$, onde $k = \sqrt{\epsilon_1}\omega/c$ é um valor constante fixado pela frequência da onda incidente, e corresponde ao raio do semi-círculo azul nas figuras. Assim, são propagantes os modos para os quais $k > |\beta_n|$ (aqueles cujo respectivo β_n está dentro do semi-círculo), pelo que haverá uma maior densidade de modos propagantes na região onde β_n é mais próximo de zero. É fácil determinar que β_n é mais pequeno na vizinhança de $n = -\sqrt{\epsilon_1}\omega d \sin(\theta)/(2\pi c)$, o que explica que, se o ângulo de incidência é positivo, são propagantes, para energias mais baixas, os modos de n negativo. Para os esquemas acima, considerou-se $\omega = 45$ THz e $d = 15 \mu\text{m}$, em vácuo.

Em segundo lugar, a conclusão mais importante a retirar da figura 5.6 é a seguinte: apesar de, com o aumento da frequência, aumentar o número de modos a contribuir com uma reflectância parcial, a reflectância total é sempre igual a 1, independentemente da frequência e do ângulo de incidência da radiação. Deste modo, toda a radiação é reflectida, não existindo absorção de energia por parte do condutor. Esta observação permite concluir que, apesar de serem permitidos modos plasmónicos na superfície de um condutor perfeito ranhurado, estes não podem ser excitados através da incidência de radiação na superfície —pois, nesse caso, deveria existir uma ressonância da absorvância perto da frequência dos plasmões de superfície excitados.

Note-se que este resultado deve ser atribuído ao facto de estar a ser tratado um condutor perfeito que pode ser descrito por uma constante dieléctrica real e infinita [132]; uma vez que absorvância de um metal é controlada pela parte imaginária da sua função dieléctrica (como discutido no Apêndice E), um condutor perfeito é incapaz de absorver energia, pelo que não consegue igualmente excitar plasmões na sua superfície através deste método.

Assim, é importante esclarecer que a discussão anterior refere-se à existência de modos normais plasmónicos que poderiam ser potencialmente excitados desde que o metal tivesse uma pequena parte imaginária na sua função dieléctrica, o que é sempre o caso num metal real. Contudo, nessas circunstâncias o problema ficaria de mais difícil resolução porque seria necessário levar em conta a penetração do campo eléctrico no interior do metal. Ainda assim, desde que a parte imaginária da função dieléctrica do metal seja pequena, os modos encontrados atrás deverão ser uma excelente aproximação ao problema de um metal real.

5.3 Superfície ranhurada revestida com grafeno

Ao longo da secção anterior, foi concluído que a introdução de ranhuras na superfície de um condutor perfeito dá origem ao suporte de modos plasmónicos pela mesma; no entanto, como se verificou, estes não podem ser excitados directamente pela incidência de radiação. Para tentar ultrapassar esta dificuldade, nesta secção serão introduzidas na configuração tiras de grafeno de largura a e espaçadas de uma distância $d - a$, posicionadas de modo a preencher a interface entre os meios I e II, tal como esquematizado na figura 5.8. À parte dessa introdução, o restante sistema permanece inalterado.

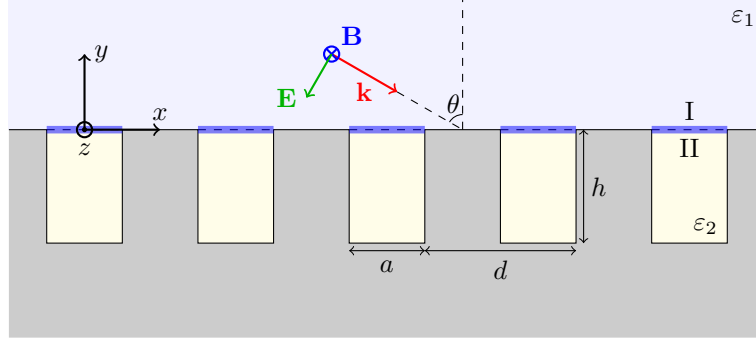


Figura 5.8: Representação esquemática da superfície condutora ranhurada estudada, equivalente à apresentada na figura 5.2, onde foram introduzidas tiras infinitas de grafeno (representado a azul) na interface entre as regiões I e II. Mais uma vez, os campos eléctricos e magnéticos representados serão considerados apenas na secção 5.3.2, para calcular as propriedades ópticas do sistema.

O procedimento adoptado no estudo deste novo sistema será integralmente análogo ao adoptado no caso anterior. Serão, primeiramente, caracterizados os modos plasmónicos permitidos pelo sistema, encontrando-se a respectiva relação de dispersão e representando os campos eléctricos e magnéticos devidos aos mesmos. De seguida, será impingida radiação na superfície do condutor, como representado na figura 5.8, e serão calculadas as propriedades ópticas do sistema, nomeadamente a sua reflectância e absorvância.

5.3.1 Relação de Dispersão

Em primeiro lugar, note-se que a introdução do grafeno não introduz cargas livres nas regiões I ou II (apenas na interface entre estas), pelo que as expressões (5.12) e (5.15) não são alteradas pela sua presença. Por outro lado, as condições de fronteira (5.17a)–(5.17c) não envolvem a interface entre as regiões I e II, pelo que se mantêm igualmente válidas na nova configuração. Da combinação destes dois resultados conclui-se que as expressões para o campo magnético em cada região não se alterem devido à presença do grafeno, sendo dadas por

$$\mathbf{B}_I(\mathbf{r}) = B_I(x, y)\hat{\mathbf{z}} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} B_n e^{i\beta_n x} e^{i\gamma_n y} \hat{\mathbf{z}}, \quad (5.59)$$

$$\mathbf{B}_{II}(\mathbf{r}) = B_{II}(x, y)\hat{\mathbf{z}} = \sum_{m=0}^{\infty} A_m \cos\left[\frac{m\pi}{a}\left(x - \frac{a}{2}\right)\right] \cos[\alpha_m(y + h)]\hat{\mathbf{z}}, \quad (5.60)$$

$$\beta_n = q + \frac{2n\pi}{d}, \quad \gamma_n = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \omega^2}{c^2} - \beta_n^2}, \quad \alpha_m = \sqrt{\frac{\varepsilon_2 \omega^2}{c^2} - \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2}. \quad (5.61)$$

Naturalmente, este resultado é extensível às expressões análogas para o campo eléctrico, dadas pelas equações (5.42) e (5.43).

Por outro lado, a equação (D.36) indica que a componente tangencial do campo eléctrico é sempre contínua através de uma interface. Como tal, a condição de fronteira (5.17e) permanece válida e resulta

novamente na relação

$$B_\ell = \frac{ia}{d} \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\alpha_m}{\gamma_\ell} \sin(\alpha_m h) S_{\ell m} A_m, \quad (5.62)$$

igual à equação (5.28). No entanto, a continuidade da componente tangencial do campo magnético é quebrada pela introdução do grafeno na interface entre as regiões I e II, tal como indicado pela equação (D.37). Desse modo, deve agora ser imposta a condição

$$B_{\text{I}}(x, 0) - B_{\text{II}}(x, 0) = \mu_0 \mathbf{K}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{x}}|_{y=0}, \quad (5.63)$$

onde $\mathbf{K}(\mathbf{r})$ é a densidade de correntes na superfície do grafeno. Como habitualmente, a Lei de Ohm [equação (2.39)] relaciona esta grandeza com o campo eléctrico através da condutividade $\sigma(\omega)$,

$$\mathbf{K}(\mathbf{r}) = \sigma(\omega) \mathbf{E}_{\text{S}}(\mathbf{r}), \quad (5.64)$$

onde \mathbf{E}_{S} , na expressão anterior, é o campo eléctrico na superfície perpendicular ao versor $\hat{\mathbf{n}}$, dado por

$$\mathbf{E}_{\text{S}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \hat{\mathbf{n}}[\mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{n}}]. \quad (5.65)$$

Para o seu cálculo, \mathbf{E} pode ser \mathbf{E}_{I} ou \mathbf{E}_{II} pois, na interface considerada [onde é válida a condição (5.63)], os dois campos são iguais, de acordo com a equação (5.17e). No presente caso, a condutividade $\sigma(\omega)$ é a condutividade do grafeno, a qual, pelo modelo de Drude, tem a forma da equação (2.93),

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2}{\pi \hbar} \left(\frac{E_{\text{F}}}{\Gamma - i\hbar\omega} \right), \quad (5.66)$$

passando E_{F} e Γ a ser também parâmetros do problema.

Escolhendo arbitrariamente \mathbf{E}_{I} , e usando a equação (D.10), a nova condição fronteira reescreve-se como

$$B_{\text{I}}(x, 0) - B_{\text{II}}(x, 0) = \mu_0 \sigma(\omega) \frac{ic^2}{\omega \varepsilon_1} \left. \frac{\partial B_{\text{I}}(x, y)}{\partial y} \right|_{y=0}. \quad (5.67)$$

Usando as expressões (5.59) e (5.60), a equação anterior toma a forma

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[1 + \frac{\mu_0 c^2 \sigma(\omega)}{\omega \varepsilon_1} \gamma_n \right] B_n e^{i\beta_n x} = \sum_{m=0}^{\infty} A_m \cos(\alpha_m h) \cos \left[\frac{m\pi}{a} \left(x - \frac{a}{2} \right) \right]. \quad (5.68)$$

Repetindo o procedimento realizado na secção anterior, o passo seguinte é multiplicar ambos os lados da equação anterior por $\cos \left[\frac{\ell\pi}{a} \left(x - \frac{a}{2} \right) \right]$ e integrá-la em x entre $-a/2$ e $a/2$. Recordando a definição (5.27), obtém-se

$$A_\ell = \left(\frac{2}{1 + \delta_{\ell 0}} \right) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[1 + \frac{\sigma(\omega)}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} \gamma_n \right] \frac{S_{n\ell}^* B_n}{\cos(\alpha_\ell h)}. \quad (5.69)$$

Naturalmente, quando $\sigma(\omega) = 0$ (ou seja, quando não existe grafeno), recupera-se a equação (5.32). Por outro lado, combinando as equações (5.62) e (5.69), podem ser encontradas as relações

$$A_\ell = \left(\frac{2}{1 + \delta_{\ell 0}} \right) \frac{ia}{d} \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[1 + \frac{\sigma(\omega)}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} \gamma_n \right] \frac{\alpha_m \sin(\alpha_m h)}{\gamma_n \cos(\alpha_\ell h)} S_{nm} S_{n\ell}^* \right\} A_m, \quad (5.70)$$

$$B_\ell = \frac{ia}{d} \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{2}{1 + \delta_{m 0}} \right) \left[1 + \frac{\sigma(\omega)}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} \gamma_n \right] \frac{\alpha_m}{\gamma_\ell} \tan(\alpha_m h) S_{nm}^* S_{\ell m} \right\} B_n. \quad (5.71)$$

análogas às equações (5.33) e (5.34) da secção anterior. Efectuando a redefinição

$$\rho_{\ell mn} \equiv \frac{ia}{d} \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \left(\frac{2}{1 + \delta_{\ell 0}} \right) \left[1 + \frac{\sigma(\omega)}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} \gamma_n \right] \frac{\alpha_m \sin(\alpha_m h)}{\gamma_n \cos(\alpha_\ell h)} S_{nm} S_{n\ell}^*, \quad \rho_{\ell m} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \rho_{\ell mn}, \quad (5.72)$$

a relação de dispersão resulta (analogamente ao caso sem grafeno) da condição

$$\det(\mathbb{S}) = \det \begin{bmatrix} -1 + \rho_{00} & \rho_{01} & \cdots \\ \rho_{10} & -1 + \rho_{11} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} = 0. \quad (5.73)$$

Apesar da equação anterior ser formalmente igual à equação (5.37), a sua resolução numérica é substancialmente mais complicada, visto que, neste caso, os elementos $\rho_{\ell m}$ diminuem muito mais lentamente com n . Como primeira aproximação, uma estratégia análoga à realizada (com sucesso) no caso anterior consiste em considerar que, fora das ranhuras, apenas o termo A_0 é não-nulo —não sendo colocada nenhuma restrição nos coeficientes B_n . Nessas condições, a dispersão dos plasmões é encontrada através da resolução da equação mais simples

$$1 = \rho_{00} = \frac{ia}{d} \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \frac{\sqrt{\varepsilon_2} \omega}{c} \tan\left(\frac{\sqrt{\varepsilon_2} \omega h}{c}\right) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[1 + \frac{\sigma(\omega)}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} \gamma_n\right] \frac{\text{sinc}^2\left(\frac{\beta_n a}{2}\right)}{\gamma_n}. \quad (5.74)$$

Resolvendo numericamente a equação anterior, foram encontradas duas soluções aproximadas, denotadas $\omega^{\text{aprox}}(q)$, qualitativamente muito semelhantes com as soluções para a dispersão do problema sem grafeno. Estas foram representadas em simultâneo no gráfico da figura 5.9 (a azul e laranja, respectivamente), onde se pode observar que, essencialmente, a introdução do grafeno apenas escala a dispersão dos plasmões para uma energia superior.

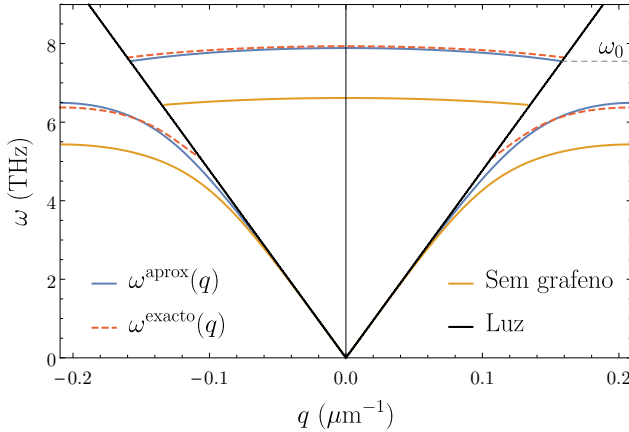


Figura 5.9: Representação gráfica da relação de dispersão para os plasmões na superfície ranhurada com grafeno, calculada pela aproximação (5.74) [$\omega^{\text{aprox}}(q)$, azul] e pela equação exacta (5.73) [$\omega^{\text{exacto}}(q)$, vermelho tracejado], e ainda a dispersão para o mesmo sistema sem grafeno (verde). Foram utilizados os parâmetros $d = 15 \mu\text{m}$, $a = h = d/2$, $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = 2$, $E_F = 0.5 \text{ eV}$ e $\Gamma = 0 \text{ meV}$, na primeira zona de Brillouin. A negro está representada a dispersão da luz. Na figura está ainda representado o valor da frequência na qual a dispersão $\omega^{\text{aprox}}(q)$ intersecta a dispersão da luz, $\omega_0 \simeq 7.55 \text{ THz}$.

Este resultado é consistente com aquele obtido, na secção 3.3.1 para as dispersões de plasmões de superfície em interfaces metal/dielétrico e metal/grafeno/dielétrico (como é visível nos gráficos da figura 3.6); como é claro a partir da comparação entre as equações (3.32) e (3.34), a presença do grafeno entre o dielétrico e o metal resulta num aumento da energia dos plasmões. Esse aumento é mais proeminente para valores superiores de q , como verificado também neste caso. Apesar de este sistema ser conceptualmente bastante diferente do problema estudado na secção 3.3.1 (nomeadamente devido ao facto de o condutor ser perfeito, e de a interface não ser plana), observa-se que este comportamento qualitativo se mantém.

Assim, esta análise sugere que a equação aproximada (5.74) é uma boa aproximação, pois resulta em soluções fisicamente plausíveis; contudo, a sua validade deve ser verificada pela comparação com equação exacta (5.73). Para o fazer, será considerado, em primeiro lugar, que a energia de amortecimento do grafeno é nula, ou seja, $\Gamma = 0$. Esta consideração corresponde a uma simplificação significativa do problema, visto que resulta em que a condutividade do grafeno seja puramente imaginária, e portanto, para os modos propagantes, o factor $\sigma(\omega)/\gamma_n$ presente nos elementos da matriz \mathbb{S} é real. A segunda simplificação corresponde a resolver apenas a equação mais simples $\text{Re}[\det(\mathbb{S})] = 0$; o motivo para esta aproximação prende-se com o facto de a equação (5.73) conter, na realidade, duas equações independentes —para as suas partes real e imaginária— as quais, para que admitam uma

solução comum, devem ser escritas com uma precisão muito elevada. Isto significa que é necessário considerar uma dimensão muito grande para a matriz \mathbb{S} , o que aumenta exponencialmente o tempo de computação do problema.

Através das considerações descritas no parágrafo anterior, a equação exacta foi resolvida numericamente (após realizada uma truncagem da matriz \mathbb{S}). No entanto, ao contrário do caso anterior, foi encontrada uma multitude de soluções sub e sobreluminares. Duas dessas relações de dispersão, denotadas $\omega^{\text{exacto}}(q)$, estão representadas a tracejado no gráfico da figura 5.9. Observa-se imediatamente que estas apresentam uma concordância assinalável com o resultado aproximado, o que sugere que sejam soluções físicas do problema. Por outro lado, as restantes soluções encontradas, para além de não serem compatíveis com a equação aproximada, têm um comportamento qualitativo bastante diferente do esperado (são praticamente planas), o que sugere que estas devem ser interpretadas como soluções não-físicas do problema (sendo provavelmente consequências da truncagem da matriz \mathbb{S} aquando da resolução numérica). Esta interpretação é consistente com os resultados apresentados mais à frente para a reflectância deste sistema: como se irá verificar, apenas se observará uma ressonância desta grandeza localizada na frequência de intersecção do modo “físico” com a dispersão da luz. Caso as restantes soluções fossem físicas, deveriam aparecer ressonâncias correspondentes a cada uma delas. Por este motivo, as duas dispersões descritas por $\omega^{\text{exacto}}(q)$ serão doravante designadas “modos físicos”.

No que respeita estes modos, é interessante notar que, tal como no caso sem grafeno, o modo subluminal é solução da equação (5.73) (e não apenas da sua parte real); isto significa que a sua frequência não tem uma parte imaginária, e que este é não-radiativo. Pelo contrário, o mesmo não acontece ao modo sobreluminal, que apenas resolve a parte real da equação (5.73); este resultado evidencia que este modo tem necessariamente de ser descrito por uma frequência imaginária, o que o torna radiativo —como é coerente com o facto de intersectar a dispersão da luz.

Uma vez encontrada a relação de dispersão dos modos com a introdução do grafeno, o passo seguinte é calcular os respectivos campos eléctrico e magnético. Para tal, e como discutido para o caso anterior, é necessário resolver um sistema como o da equação (5.41), do qual se determinam todos os coeficientes A_ℓ normalizados a A_0 . Estes coeficientes permitem, por sua vez, determinar os coeficientes B_ℓ/A_0 através da equação (5.62). Nesse ponto, os campos normalizados a A_0 ficam totalmente determinados através das equações (5.59) e (5.60), e pelas expressões análogas para o campo eléctrico, obtidas pela relação (D.10). Esse cálculo foi realizado numa célula unitária do sistema, e na figura 5.10 apresenta-se o resultado para o modo físico não-radiativo, com uma frequência $\omega = 6$ THz.

Comparando os gráficos da figura 5.10 com os análogos da figura 5.5, nota-se imediatamente que este não sofre alterações significativas. As maiores diferenças ocorrem na vizinhança do grafeno, onde o campo magnético e a componente y do campo eléctrico deixam de ser contínuos. Este comportamento era esperado devido à imposição da condição (5.67), e estende-se à componente em y do campo eléctrico, pois esta não é mais do que a derivada em x do campo magnético. Por sua vez, a componente x do campo eléctrico mantém-se contínua, como resultado da condição (5.17e), que se mantém inalterada pela introdução do grafeno.

De resto, e tal como anteriormente, o campo magnético apresenta uma maior intensidade no fundo das ranhuras, enquanto que o campo eléctrico tem tendência a ser mais intenso no exterior destas. Em particular, verifica-se mais uma vez que o campo eléctrico total é mais intenso nos vértices das ranhuras. No entanto, ao contrário do caso anterior, o campo eléctrico permanece agora elevado em toda a fronteira entre as regiões I e II, principalmente devido a um aumento significativo da componente y do campo eléctrico nesta região. Esta forte intensidade do campo eléctrico na vizinhança da folha de grafeno é acompanhada por uma oscilação do mesmo, bem visível na figura 5.10(e), que se traduz directamente numa oscilação das cargas na sua superfície.

De modo a visualizar este comportamento, note-se que, combinando a equação da continuidade (D.9) com a Lei de Ohm (5.64), se obtém

$$\frac{\partial \sigma_S(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \sigma(\omega) \nabla \cdot \mathbf{E}_S(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (5.75)$$

onde $\sigma_S(\mathbf{r}, t)$ é a densidade superficial de cargas no grafeno.

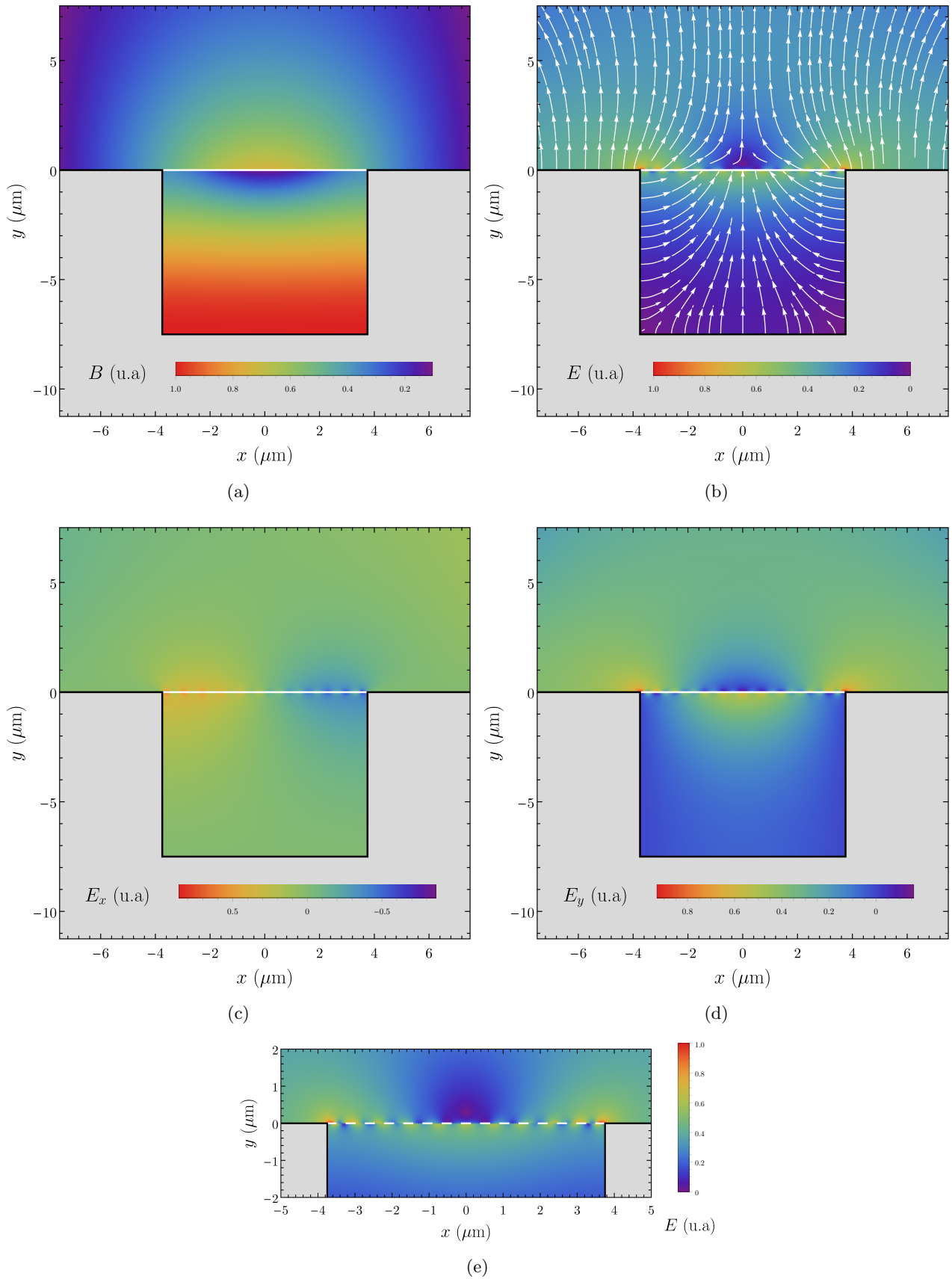


Figura 5.10: Representação gráfica do (a) campo magnético total, (b) campo eléctrico total (e respectivas linhas de campo), (c) componente x e (d) componente y do campo eléctrico, e (e) pormenor do campo eléctrico total perto do grafeno. Todos os gráficos são para uma ranhura de dimensões $d = 15 \mu\text{m}$, $a = h = d/2$ e ainda $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = 2$, para um modo com $\omega = 6 \text{ THz}$. Para o grafeno, considerou-se $E_F = 0.5 \text{ eV}$ e $\Gamma = 0$. Os gráficos (a), (b) e (e) estão normalizados ao seu máximo na área representada, enquanto os campos (c) e (d) estão normalizados ao máximo do gráfico (b). O grafeno surge representado por uma linha contínua branca, excepto no gráfico (e) onde é representado a tracejado.

Assumindo que a variação temporal desta grandeza é igual à do campo eléctrico, i.e., $\sigma_S(\mathbf{r}, t) \equiv \sigma_S(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$, esta pode ser obtida a partir do campo eléctrico por

$$\sigma_S(\mathbf{r}) = \frac{i\sigma(\omega)}{\omega} \nabla \cdot \mathbf{E}_S(\mathbf{r}). \quad (5.76)$$

Através da expressão anterior, foi representada na figura 5.11 a variação em x da densidade de cargas no grafeno σ_S , para os mesmos parâmetros da figura 5.10.

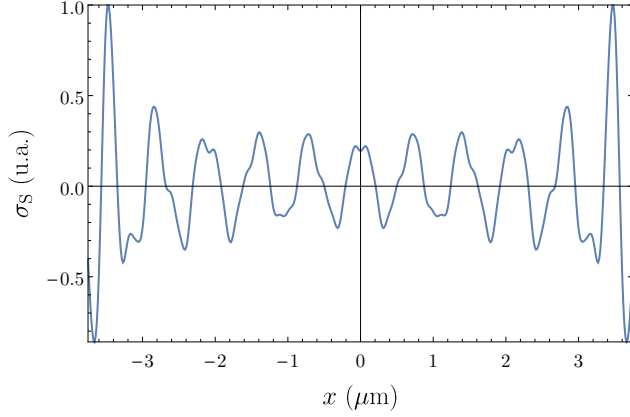


Figura 5.11: Representação gráfica da densidade superficial de carga, σ_S , para a superfície do grafeno, em função de x , para $-a/2 \leq x \leq a/2$. Esta representação foi normalizada ao seu máximo na região apresentada. Foram utilizados os parâmetros $d = 15 \mu\text{m}$, $a = h = d/2$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 1$, $\omega = 6 \text{ THz}$, $E_F = 0.5 \text{ eV}$ e $\Gamma = 0$ (ou seja, os mesmos da figura 5.10).

No gráfico da figura 5.11, observa-se que, tal como antecipado, a densidade de cargas oscila ao longo da folha de grafeno, tal como o campo eléctrico —como se pode confirmar comparando o gráfico da figura 5.11 com os gráficos (b)–(e) da figura 5.10. Este gráfico permite ainda visualizar uma maior acumulação de cargas junto das bordas da folha de grafeno, o que se traduz na maior intensidade do campo eléctrico verificada nessa região. A forma irregular das curvas da figura 5.11 é devida ao facto de estas serem o resultado da sobreposição de curvas sinusoidais de frequências distintas.

Da análise realizada até este ponto, verificou-se que a introdução do grafeno não altera significativamente as propriedades electrónicas do sistema. Em relação ao condutor sem grafeno, observou-se apenas um aumento ligeiro da energia dos plasmões, tendo-se mantido a forma qualitativa da sua dispersão. Por outro lado, as propriedades gerais dos campos eléctrico e magnético foram conservadas, tendo a maior variação sido observada na vizinhança da folha.

O passo seguinte será avaliar como é que o grafeno influencia as propriedades ópticas do sistema em consideração. A expectativa é, neste aspecto, a influência do grafeno seja significativa, uma vez que, ao contrário do condutor perfeito, este tem a capacidade de absorver energia. Deste modo, é plausível que esta introdução torne possível a excitação de plasmões no sistema através da incidência de radiação. Para confirmar esta previsão, serão de seguida calculadas as propriedades ópticas deste sistema, onde se espera observar uma assinatura dessa excitação através de ressonâncias na reflectância do sistema.

5.3.2 Reflectância e Absorvância

Considere-se agora a incidência de radiação electromagnética de frequência ω sobre a estrutura revestida com grafeno, fazendo um ângulo θ com um versor normal à mesma, como representado na figura 5.8. Tal como no caso anterior, mantém-se válidas as condições fronteira (5.17a)–(5.17c), pelo que permanecem válidas as expressões (5.44) e (5.47) para o campo magnético em ambas as regiões,

$$B_I(x, y) = B_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i\beta_n x} \left[\delta_{n0} e^{-ik_y y} + r_n e^{i\gamma_n y} \right], \quad (5.77)$$

$$B_{II}(x, y) = \sum_{m=0}^{\infty} A_m \cos \left[\frac{m\pi}{a} \left(x - \frac{a}{2} \right) \right] \cos[\alpha_m(y + h)], \quad (5.78)$$

com $k_x = k \sin(\theta)$, $k_y = k \cos(\theta)$, $k = \sqrt{\varepsilon_1} \omega / c$ e ainda

$$\beta_n = k_x + \frac{2n\pi}{d}, \quad \gamma_n = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \omega^2}{c^2} - \beta_n^2}, \quad \alpha_m = \sqrt{\frac{\varepsilon_2 \omega^2}{c^2} - \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2}. \quad (5.79)$$

Utilizando estas equações juntamente com a condição fronteira (5.17e) (que também permanece válida), chega-se novamente ao resultado (5.50),

$$r_\ell = \delta_{\ell 0} + \frac{ia \varepsilon_1}{d \varepsilon_2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\alpha_m}{\gamma_\ell} \sin(\alpha_m h) S_{\ell m} \frac{A_m}{B_0}. \quad (5.80)$$

No entanto, como discutido previamente, a introdução do grafeno invalida a condição fronteira (5.17d), que deve ser substituída condição (5.63). Utilizando esta última equação juntamente com as expressões (5.77) e (5.78), e manipulando a equação resultante de modo análogo ao das secções anteriores, obtém-se o resultado

$$\frac{A_\ell}{B_0} = \left(\frac{2}{1 + \delta_{\ell 0}} \right) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\cos(\alpha_\ell h)} \left\{ \delta_{n0} \left[1 - \frac{\sigma(\omega) k_y}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} \right] + r_n \left[1 + \frac{\sigma(\omega) \gamma_n}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} \right] \right\} S_{n\ell}^*. \quad (5.81)$$

Combinando este resultado com a equação (5.80), chega-se à relação

$$r_\ell = \delta_{\ell 0} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{ia \varepsilon_1}{d \varepsilon_2} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{2}{1 + \delta_{m0}} \right) \frac{\alpha_m}{\gamma_\ell} \tan(\alpha_m h) S_{\ell m} S_{nm}^* \right\} \left\{ \delta_{n0} \left[1 - \frac{\sigma(\omega) k_y}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} \right] + r_n \left[1 + \frac{\sigma(\omega) \gamma_n}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} \right] \right\}. \quad (5.82)$$

A equação anterior pode ser escrita na forma mais simples

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \delta_{\ell n} - \tau_{\ell n} \left[1 + \frac{\sigma(\omega) \gamma_n}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} \right] \right\} r_n = \delta_{\ell 0} + \tau_{\ell 0} \left[1 - \frac{\sigma(\omega) k_y}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} \right], \quad (5.83)$$

utilizando novamente as definições presentes na equação (5.55),

$$\tau_{\ell mn} \equiv \frac{ia \varepsilon_1}{d \varepsilon_2} \left(\frac{2}{1 + \delta_{m0}} \right) \frac{\alpha_m}{\gamma_\ell} \tan(\alpha_m h) S_{\ell m} S_{nm}^*, \quad \tau_{\ell n} \equiv \sum_{m=0}^{\infty} \tau_{\ell mn}. \quad (5.84)$$

Note-se que, quando $\sigma(\omega) = 0$, as equações (5.82) e (5.83) tendem, respectivamente, para as equações (5.53) e (5.54), como esperado.

Estendendo a equação (5.83) para todos os valores de ℓ , obtém-se um sistema de equações com a forma

$$\begin{bmatrix} \ddots & & & & & & \\ & \ddots & & & & & \\ & & \ddots & & & & \\ & & & \ddots & & & \\ & & & & \ddots & & \\ & & & & & \ddots & \\ & & & & & & \ddots \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vdots \\ r_{-1} \\ r_0 \\ r_1 \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vdots \\ \tau_{-10}(1 - \Lambda_0) \\ 1 + \tau_{00}(1 - \Lambda_0) \\ \tau_{10}(1 - \Lambda_0) \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad (5.85)$$

onde se define

$$\Lambda_n \equiv \frac{\sigma(\omega) \gamma_n}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1}. \quad (5.86)$$

Este sistema permite obter trivialmente o valor de cada coeficiente r_ℓ . Por sua vez, a reflectância \mathcal{R} é dada a partir destes coeficientes pela equação (D.54),

$$\mathcal{R}(\omega, \theta) = \sum_{\ell=-N}^{N'} \frac{\gamma_\ell}{\gamma_0} |r_\ell|^2, \quad (5.87)$$

onde a soma é apenas sobre os modos propagantes, sendo N e N' dados pela equação (5.57). Visto que, como a radiação incide num condutor perfeito, a transmitância é necessariamente nula, então a absorvância define-se a energia que não é reflectida, ou seja,

$$\mathcal{A}(\omega, \theta) = 1 - \mathcal{R}(\omega, \theta). \quad (5.88)$$

Estas duas grandezas foram calculadas para o caso de incidência normal, e para vários valores da energia de Fermi do grafeno, tendo sido obtidas as curvas espectrais representadas no gráfico da figura 5.12, para os parâmetros lá indicados.

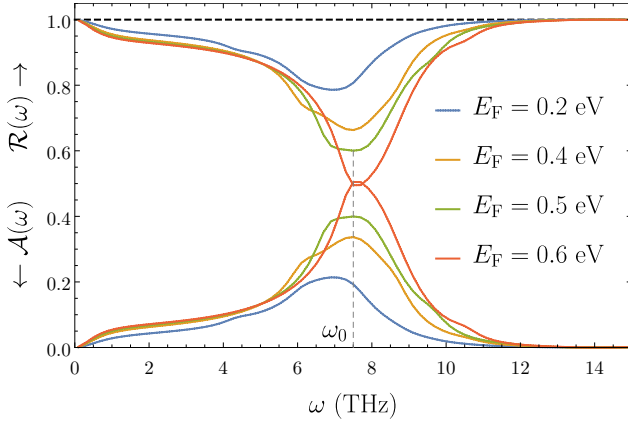


Figura 5.12: Representação gráfica da reflectância (em cima) e absorvância (em baixo) de um condutor perfeito ranhurado revestido por grafeno, em função da frequência da radiação incidente, para vários valores da energia de Fermi do grafeno. Foram utilizados os parâmetros $d = 15 \mu\text{m}$, $a = h = d/2$, $\theta = 0$, $\Gamma = 4 \text{ meV}$, $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = 2$. Está ainda assinalada a frequência de ressonância da curva verde ($E_F = 0.5 \text{ eV}$), $\omega_0 \simeq 7.60 \text{ THz}$.

A principal nota de destaque da análise do gráfico da figura 5.12 é que, ao contrário do caso do sistema sem grafeno, a reflectância não é, agora, total. De facto, para o caso $E_F = 0.5 \text{ eV}$, esta apresenta uma forte ressonância perto da frequência $\omega_0 \approx 7.60 \text{ THz}$. Observando o gráfico da figura 5.9, correspondente à relação de dispersão de plasmões numa configuração com os mesmos parâmetros³, conclui-se que esta é aproximadamente igual à frequência na qual o modo física radiativo [representado na figura 5.9] intersecta a linha da luz. Este comportamento evidencia que a absorvância de energia pelo grafeno resulta efectivamente da excitação de plasmões de superfície no sistema. Este resultado está de acordo com a interpretação realizada anteriormente de que, de todos os modos admitidos pela equação (5.73), os únicos que têm significado físico são aqueles aproximados pela equação (5.74), na medida em que não é visível no espectro da reflectância nenhuma outra ressonância —que deveria existir caso existissem mais modos que intersectassem a linha da luz.

Assim, conclui-se deste estudo que, como previsto, a introdução do grafeno no sistema altera fundamentalmente as propriedades ópticas do mesmo. Observando que, como discutido, este não altera significativamente as suas propriedades electrónicas (nomeadamente a forma da dispersão dos plasmões), conclui-se que o papel do grafeno no sistema corresponde essencialmente a tornar os plasmões excitáveis. Este resultado tem uma importância relevante tanto para a aplicação destes plasmões, como para a sua detecção experimental, pois estes deixam uma assinatura bem visível no espectro de reflectância da superfície.

Antes de terminar este problema, é interessante estudar se esta influência reduzida do grafeno na dispersão dos plasmões é uma propriedade geral desta configuração, ou se, por outro lado, tem algum regime de validade. A propósito desta observação, é importante notar que tanto o condutor perfeito ranhurado (sem grafeno) como o grafeno isolado suportam modos plasmónicos. Assim, os plasmões observados no sistema composto pelo condutor revestido pelo grafeno devem corresponder a uma hibridização dos plasmões de ambos os suportes, pelo que é interessante verificar em que condições cada um dos suportes tem uma maior influência nos plasmões do sistema combinado.

³O único parâmetro que difere entre os gráficos 5.9 e 5.12 (curva verde) é o amortecimento do grafeno, Γ , que no último foi considerado finito. Esta diferença não deve ser muito importante, pois um Γ finito tem tendência apenas a alargar a ressonância, como pode ser visto nos gráficos J.3(e) e J.3(f), onde se estudou como variavam a posição e a largura de ressonâncias observadas nos parâmetros ópticos de numa rede de difracção composta por fitas de grafeno com o amortecimento Γ no mesmo. Por este motivo, e apesar de os dois sistemas serem diferentes, não é previsível que, neste caso, Γ altere fortemente a posição da ressonância.

Observando, em primeiro lugar, a posição das ressonâncias para as quatro energias de Fermi diferentes representadas no gráfico da figura 5.12, é imediato verificar que esta não varia com $\sqrt{E_F}$, como ocorreria caso os plasmões fossem exclusivamente devidos ao grafeno (como discutido no capítulo 3). De modo a realizar uma análise rigorosa, note-se que, no limite electrostático, a relação de dispersão dos plasmões numa folha plana de grafeno entre dois dieléctricos ε_1 e ε_2 é dada pela equação (3.18),

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{e^2 E_F q}{\pi \hbar^2 \varepsilon_0 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}}. \quad (5.89)$$

Por outro lado, considerando (i) uma incidência normal na superfície do sistema —pelo que $\beta_n = 2n\pi/d$, o que corresponde ao momento dos plasmões no plano do grafeno— e (ii) que a ressonância verificada corresponde essencialmente aos plasmões de índice $n = \pm 1$ [133] —e, portanto, $q \approx 2\pi/d$ —, obtém-se que, se os plasmões fossem exclusivamente excitados no grafeno, a sua energia poderia ser estimada como

$$\omega_G = \sqrt{\frac{2e^2 E_F}{\hbar^2 \varepsilon_0 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) d}}. \quad (5.90)$$

Por sua vez, como foi discutido na secção 5.2, a ordem de grandeza da energia dos plasmões suportados pelo condutor perfeito sem grafeno pode ser estimada pela equação (5.40), ou seja,

$$\omega_C \sim \omega_{\max} = \frac{\pi c}{2h\sqrt{\varepsilon_2}}. \quad (5.91)$$

Para comparar todos estes valores, foram registadas, para cada energia de Fermi estudada no gráfico da figura 5.12, a frequência de ressonância da respectiva curva de reflectância, ω_R , a frequência estimada para os plasmões na ausência do condutor, ω_G , e a frequência estimada para os plasmões na ausência de grafeno, ω_C . Todos estes valores estão apresentados na Tabela 5.1, concretamente na coluna relativa ao “Sistema 1”, caracterizado pelos parâmetros $d = 15 \mu\text{m}$, $a = h = d/2$, $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = 2$ e $\theta = 0$.

Tabela 5.1: Comparação, para vários valores da energia de Fermi do grafeno, entre a frequência de ressonância da reflectância, ω_R , retirada das figuras 5.12 (sistema 1) e 5.13 (sistema 2); as frequências estimadas para os plasmões na ausência do condutor, ω_G , calculadas estimando um momento $2\pi/d$; e as frequências estimadas para os plasmões na ausência do grafeno, ω_C , calculadas através da equação (5.40). Ao sistema 1 correspondem os parâmetros $d = 15 \mu\text{m}$, $a = h = 7.5 \mu\text{m}$, $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = 2$ e $\theta = 0$; ao sistema 2 correspondem os parâmetros $d = 1530 \text{ nm}$, $a = 420 \text{ nm}$, $h = 70 \text{ nm}$, $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = 2$ e $\theta = 80^\circ$ [134].

	Sistema 1			Sistema 2		
E_F (eV)	ω_R (THz)	ω_G (THz)	ω_C (THz)	ω_R (THz)	ω_G (THz)	ω_C (THz)
0.2	6.96	3.07	~ 7	10.1	9.60	~ 1000
0.4	7.46	4.34		14.1	13.6	
0.5	7.60	4.85		15.6	15.2	
0.6	7.54	5.31		17.1	16.6	

A observação da coluna “Sistema 1” da tabela anterior permite confirmar que, como adiantado anteriormente, a posição da ressonância dos plasmões não varia segundo $\sqrt{E_F}$, não apresentando sequer uma variação monótona. De facto, neste caso, a energia da ressonância é essencialmente controlada pelo valor da ressonância do metal ranhurado na ausência do grafeno (isto é, tem-se $\omega_R \approx \omega_C$) —o que é consistente com uma fraca influência do grafeno nas propriedades electrónicas do sistema 1.

Observando, por sua vez, que os plasmões permitidos no condutor perfeito na ausência de grafeno têm uma frequência estimada⁴ ω_C muito próxima dos valores típicos de ω_G , este resultado sugere que ocorre uma hibridização entre os plasmões suportados individualmente pelo grafeno e pelo condutor, o que resulta numa modulação efectiva da sua frequência no sistema combinado do condutor perfeito com o grafeno —em suma, ω_R é o resultado de uma interferência entre ω_G e ω_C .

De modo a, por um lado, confirmar este resultado e, por outro lado, tentar determinar qual dos suportes (grafeno ou condutor) tem uma maior influência na energia dos plasmões, é necessário considerar um sistema para o qual ω_G e ω_C sejam muito diferentes, de modo a que a hibridização entre os dois modos seja menor. Notando que $\omega_C \propto 1/h$, enquanto que $\omega_G \propto 1/\sqrt{d}$ (ou seja, ω_G tem uma variação mais lenta com a variação da escala do problema do que ω_C), o ideal para este fim é considerar um sistema de dimensões mais reduzidas. Para este efeito, considere-se agora um sistema 2, de dimensões $d = 1530$ nm, $a = 420$ nm e $h = 70$ nm, de acordo com a configuração de um problema semelhante a este estudado experimentalmente por Thackray *et al.* [134]. Considerando ainda que, neste sistema, $\varepsilon_1 = 1$ e $\varepsilon_2 = 2$, foram introduzidos na coluna “Sistema 2” da Tabela 5.1, os valores de ω_G e ω_C para este sistema, de onde se conclui que a nova configuração serve o propósito pretendido, já que $\omega_C \gg \omega_G$. Para este novo sistema, foram ainda calculadas as curvas de reflectância de modo análogo ao sistema anterior, obtém-se o gráfico apresentado na figura 5.13.

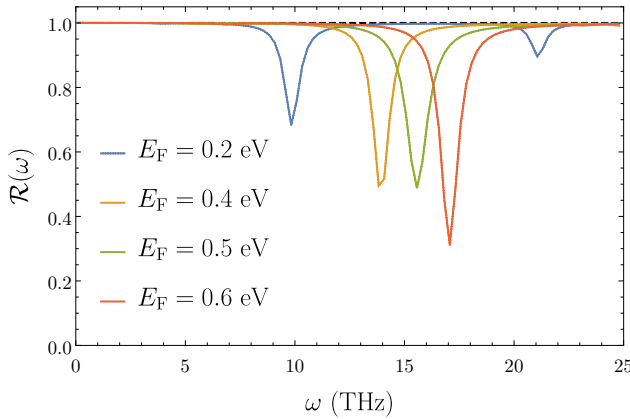


Figura 5.13: Representação gráfica da reflectância de um condutor perfeito ranhurado revestido por grafeno, em função da frequência da radiação incidente, para vários valores da energia de Fermi do grafeno, e considerando sempre $\Gamma = 4$ meV. Foram utilizados os parâmetros $d = 1530$ nm, $a = 420$ nm, $h = 70$ nm, $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = 2$ e $\theta = 80^\circ$, em concordância com o artigo de Thackray *et al.* [134]. Observa-se, neste caso, uma segunda ressonância para a curva azul (que também existe para as restantes curvas, para energias superiores), e que é consistente com modos plasmónicos $n = \pm 5$.

As curvas de reflectância para este sistema caracterizam-se igualmente por uma forte ressonância numa determinada frequência ω_R , a qual foi registada na coluna “Sistema 2” da Tabela 5.1 para cada valor de energia de Fermi considerado. Comparando os valores de ω_R com os respectivos de ω_G , observa-se uma correspondência notável, apesar de ω_C ter um valor muito superior a ambos. De facto, os valores obtidos para ω_R têm agora uma variação mais regular e aproximada da variação com $\sqrt{E_F}$, o que é indicativo de uma maior influência do grafeno nos plasmões deste sistema, comparativamente com o anterior. Assim, conclui-se que, neste sistema, o grafeno tem uma maior influência na energia dos plasmões do que o condutor sem grafeno —o qual simplesmente provoca um ligeiro desvio para o azul dos modos plasmónicos, em relação aos modos no grafeno isolado.

Uma evidência mais intuitiva destes resultados pode ser obtida pela análise da distribuição dos campos eléctrico e magnético para o caso do sistema 2, por comparação com os resultados obtidos para o sistema 1. Para esse efeito, estes campos estão representados nas figuras 5.15 e 5.16, respectivamente para os casos em que não existe grafeno [considerando $\sigma(\omega) = 0$] e onde são colocadas tiras de grafeno entre as regiões I e II.

Note-se, contudo, que estes campos foram calculados com recurso às equações (5.77) e (5.78) e às análogas para o campo eléctrico, obtidas pela equação (D.10). Deste modo, os campos representados nas figuras referidas não são exclusivamente plasmónicos, mas antes representam a resposta do sistema à incidência de radiação na sua superfície, a qual vai ser influenciada pelos modos plasmónicos excitados

⁴A partir do gráfico da figura 5.9 (onde se representam em simultâneo as dispersões na presença e ausência de grafeno), pode ser calculado que a intersecção da dispersão na ausência de grafeno com a linha da luz ocorre para uma frequência $\omega_C \approx 6.44$ THz; deste modo conclui-se que a estimativa realizada ($\omega_C \sim 7$ THz) é muito boa.

na mesma. Assim, é importante reter que estes gráficos não têm exactamente o mesmo significado que os gráficos 5.5 e 5.10, respectivamente, pois esses correspondem aos campos na ausência de campo incidente; no entanto, esta diferença não condiciona as conclusões que serão retiradas de seguida.

Comparando, em primeiro lugar, as figuras 5.5 e 5.10 (referentes ao sistema 1), observa-se que a introdução do grafeno no sistema não altera significativamente a distribuição dos campos no sistema, como já discutido. Este comportamento é consistente com a observação de que a introdução do grafeno apenas torna os plasmões excitáveis, mas não lhes altera significativamente a energia (ver coluna “Sistema 1” da Tabela 5.1) —que continua a ser dominada pelos plasmões do condutor sem grafeno. Assim, neste sistema, o grafeno tem uma influência reduzida nos plasmões, e esse resultado estende-se naturalmente aos campos.

Por contraste, comparando as figuras 5.15 e 5.16 (referentes ao sistema 2), observa-se um evidente contraste originado pela introdução do grafeno no sistema 2. Em particular, os campos são, nessa situação, significativamente mais intensos no interior das ranhuras, o que é devido a um maior confinamento dos mesmos imposto pela presença do grafeno. Esta comparação é realizada no gráfico da figura 5.14, onde se observa que, na fronteira entre as regiões I e II, o campo eléctrico na presença de grafeno é cerca de 3 vezes maior. Assim, neste caso, a influência do grafeno na distribuição dos campos é notável, o que é consistente com a análise realizada de que os plasmões suportados neste sistema são muito mais fortemente influenciados pelo grafeno do que pelo condutor (como se depreende da coluna “Sistema 2” da Tabela 5.1).

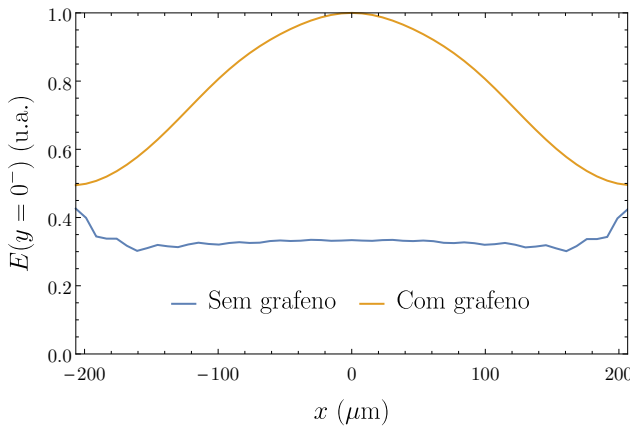


Figura 5.14: Representação gráfica do campo eléctrico total, E , na fronteira entre as regiões I e II do sistema, na ausência (azul) e presença (laranja) de grafeno. Uma vez que o campo eléctrico total não é contínuo através do grafeno, optou-se por representá-lo em $y = 0^-$, ou seja, dentro da ranhura, na região $-a/2 < x < a/2$. Utilizaram-se as dimensões do sistema 2, ou seja, $d = 1530$ nm, $a = 420$ nm, $h = 70$ nm, $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = 2$ e $\theta = 80^\circ$, e, para o grafeno, $E_F = 0.5$ eV e $\Gamma = 4$ meV, tal como nas figuras 5.15 e 5.16.

Esta análise dá por concluído o estudo acerca da existência de plasmões de superfície em condutores perfeitos. Em suma, concluiu-se que, para que os modos plasmónicos sejam admitidos na superfície, são necessárias ranhuras na mesma. No entanto, para que estes modos sejam excitáveis através da incidência de radiação, é necessária a introdução de grafeno no sistema.

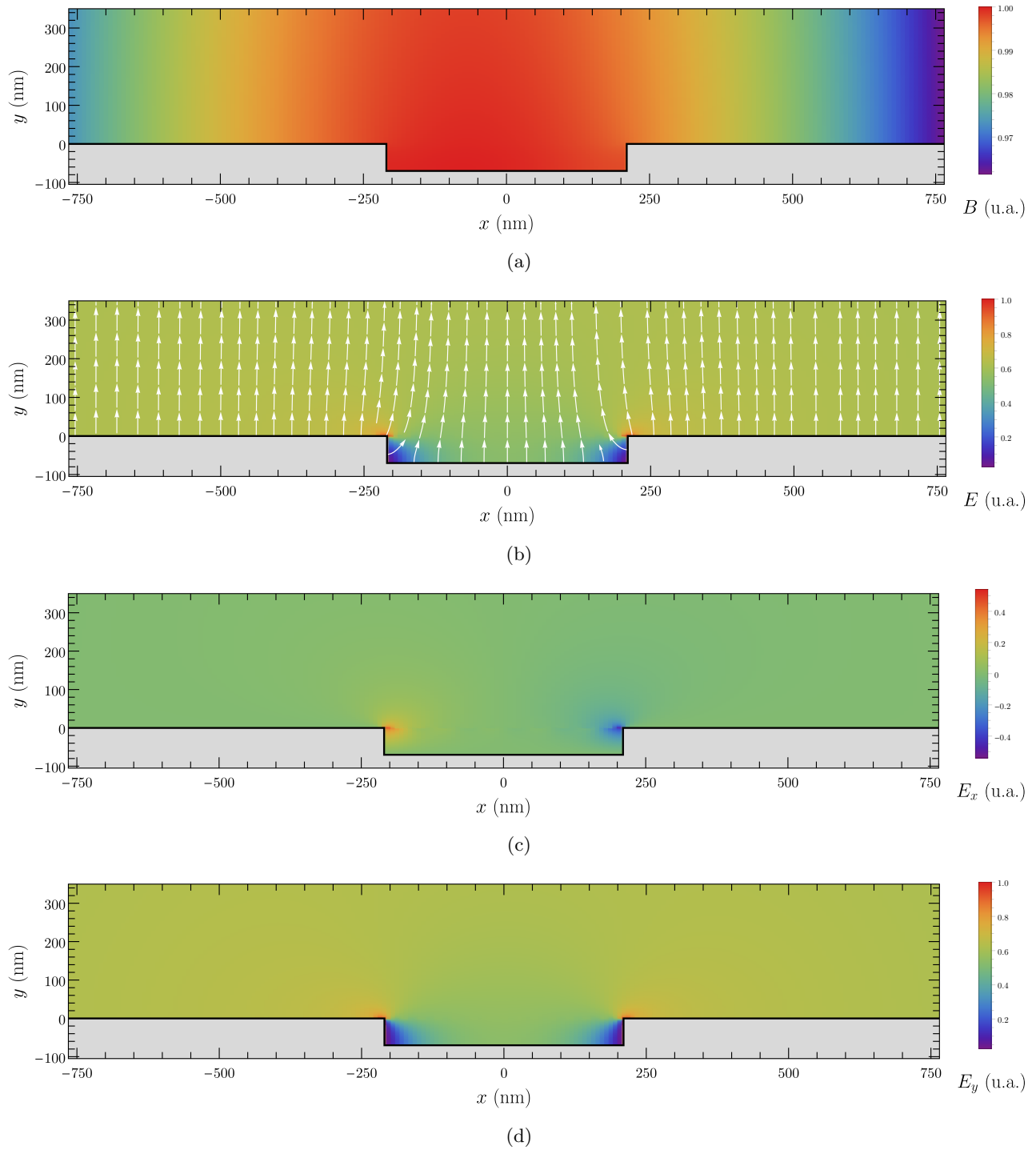


Figura 5.15: Representação gráfica do (a) campo magnético total, (b) campo eléctrico total (e respectivas linhas de campo), (c) componente x e (d) componente y do campo eléctrico, numa célula unitária do sistema correspondente a um condutor perfeito com ranhuras sem revestimento de grafeno. Foram consideradas ranhuras de dimensões $d = 1530$ nm, $a = 420$ nm e $h = 70$ nm. Outros parâmetros: $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = 2$ e $\theta = 80^\circ$. Foi ainda escolhida a frequência $\omega = 17.6$ THz. Os gráficos (a) e (b) estão normalizados ao seu máximo na área representada, enquanto os campos (c) e (d) estão normalizados ao máximo do gráfico (b).

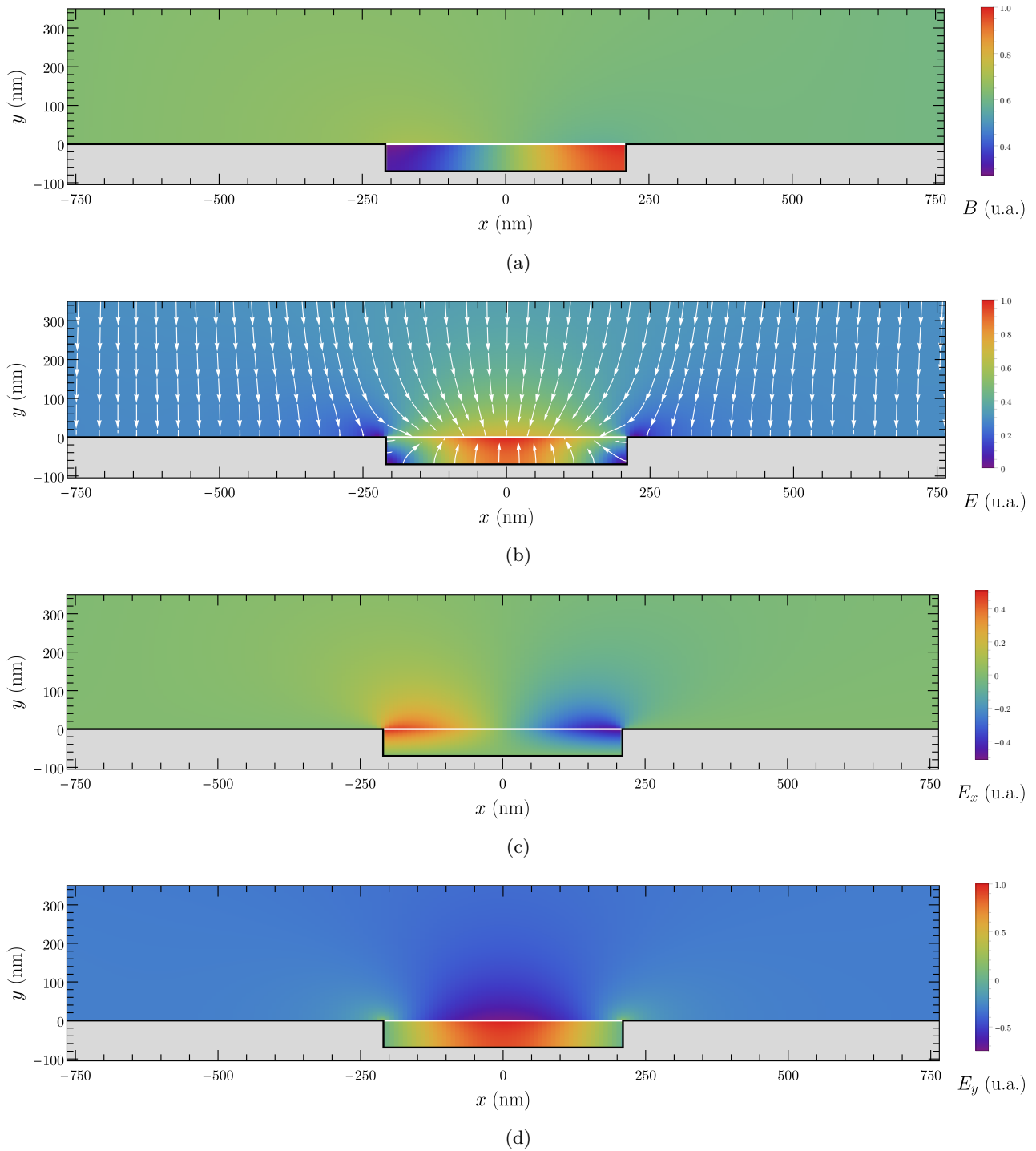


Figura 5.16: Representação gráfica do (a) campo magnético total, (b) campo eléctrico total (e respectivas linhas de campo), (c) componente x e (d) componente y do campo eléctrico, numa célula unitária do sistema correspondente a um condutor perfeito com ranhuras revestidas com grafeno. Foram consideradas ranhuras de dimensões $d = 1530$ nm, $a = 420$ nm e $h = 70$ nm. Outros parâmetros: $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = 2$ e $\theta = 80^\circ$. Para o grafeno, considerou-se $E_F = 0.5$ eV e $\Gamma = 4$ meV, tendo sido escolhida a frequência de ressonância $\omega = 17.6$ THz para estes parâmetros, de acordo com a Tabela 5.1. Os gráficos (a) e (b) estão normalizados ao seu máximo na área representada, enquanto os campos (c) e (d) estão normalizados ao máximo do gráfico (b). O grafeno surge representado por uma linha contínua branca.

Rede de Difraccção Baseada em Grafeno

Para terminar este trabalho, será de seguida estudado um problema conceptualmente diferente dos problemas anteriores. Se até este ponto foram estudadas, em fases diferentes, nanoestruturas semelhantes com e sem grafeno (de modo a avaliar o impacto do mesmo nos resultados), neste capítulo serão estudadas nanoestruturas exclusivamente compostas de grafeno. Primeiro, considerar-se-á uma rede de difracção composta por tiras infinitas deste material, e calcular-se-ão as suas propriedades ópticas —reflectância, transmitância e absorvância; em segundo lugar, será considerada uma tira de grafeno isolada, e será caracterizado o espalhamento de radiação devido à mesma.

Para estudar ambos os casos, será introduzido um método analítico aproximado, com base num resultado electromagnético denominado *condição de borda* que será discutido ao longo deste capítulo. Ficará claro que este método, apesar de aproximado, permite obter resultados satisfatórios para as nanoestruturas consideradas, evitando uma morosa e pesada computação numérica exigida pelo método exacto semi-analítico.

6.1 Rede de Difraccção

Em primeiro lugar, considere-se uma rede de difracção composta por infinitas tiras de grafeno de largura w e separadas por uma distância $L - w$, de modo a que o sistema apresente uma simetria de translação de L na direcção x . Assume-se que as fitas não têm espessura e são infinitas na direcção z . A envolver a rede encontram-se dois meios dieléctricos, de permitividades ε_1 e ε_2 , denominados meio 1 e meio 2, tal como apresentado na figura 6.1.

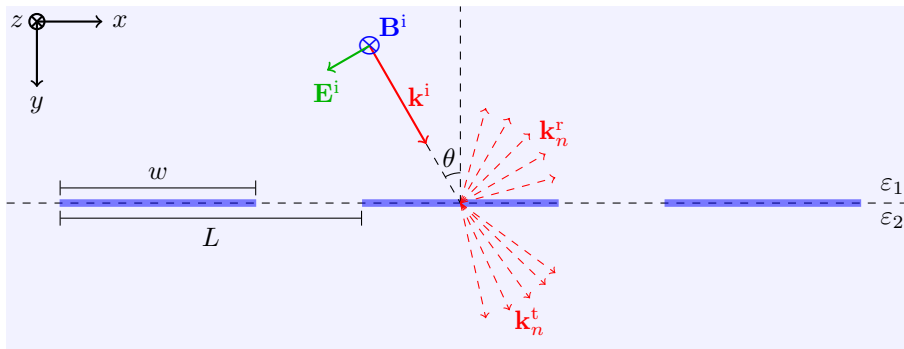


Figura 6.1: Representação esquemática da rede de difracção estudada. Cada tira de grafeno, assinalada a azul, é infinita na direcção z . A representação dos vectores \mathbf{k}_n^r e \mathbf{k}_n^t é apenas ilustrativa.

Assuma-se agora que é impingida na rede uma onda electromagnética plana, com uma polarização TM, de frequência ω e com uma inclinação θ . Sem perda de generalidade, considera-se que a incidência ocorre a partir do meio 1. Os campos eléctricos e magnético que descrevem esta onda, relacionados pela equação (D.10), são dados pelas expressões

$$\mathbf{B}^i(\mathbf{r}) = B_0^i e^{i\mathbf{k}^i \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{z}}, \quad \mathbf{E}^i(\mathbf{r}) = -\frac{c^2 B_0^i}{\varepsilon_1 \omega} (k_y^i \hat{\mathbf{x}} - k_x^i \hat{\mathbf{y}}) e^{i\mathbf{k}^i \cdot \mathbf{r}}, \quad (6.1)$$

onde, nas expressões anteriores, se omitiu uma variação temporal da forma $e^{-i\omega t}$ (como será sempre

feito doravante), e onde $\mathbf{k}^i = k_x^i \hat{\mathbf{x}} + k_y^i \hat{\mathbf{y}}$, definindo-se, com o auxílio da equação (D.16),

$$k_x^i = k^i \sin(\theta), \quad k_y^i = k^i \cos(\theta), \quad k^i \equiv \frac{\sqrt{\varepsilon_1} \omega}{c}. \quad (6.2)$$

Por sua vez, e como é bem conhecido [135], a incidência de radiação numa rede resulta num espalhamento da mesma em todas as direcções — fenómeno denominado de difracção. Deste modo, os campos reflectidos e transmitidos — ou seja, aqueles que, após a incidência, são espalhados de volta para o meio 1, ou atravessam a rede para o meio 2, respectivamente — devem ser descritos por uma sobreposição de ondas planas que se propagam em todas as direcções,

$$\mathbf{B}^r(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{z}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n e^{i\mathbf{k}_n^r \cdot \mathbf{r}}, \quad \mathbf{E}^r(\mathbf{r}) = \frac{c^2}{\omega \varepsilon_1} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n (k_{ny}^r \hat{\mathbf{x}} + k_{nx}^r \hat{\mathbf{y}}) e^{i\mathbf{k}_n^r \cdot \mathbf{r}}, \quad (6.3)$$

$$\mathbf{B}^t(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{z}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n e^{i\mathbf{k}_n^t \cdot \mathbf{r}}, \quad \mathbf{E}^t(\mathbf{r}) = -\frac{c^2}{\omega \varepsilon_2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n (k_{ny}^t \hat{\mathbf{x}} - k_{nx}^t \hat{\mathbf{y}}) e^{i\mathbf{k}_n^t \cdot \mathbf{r}}, \quad (6.4)$$

onde ‘r’ denota os campos reflectidos, ‘t’ denota os campos transmitidos, e $\mathbf{k}_n^r = k_{nx}^r \hat{\mathbf{x}} - k_{ny}^r \hat{\mathbf{y}}$ e $\mathbf{k}_n^t = k_{nx}^t \hat{\mathbf{x}} + k_{ny}^t \hat{\mathbf{y}}$. Para descrever completamente os campos reflectido e transmitido, é necessário determinar os coeficientes A_n e C_n , que correspondem ao peso relativo de cada onda difractada, e ainda k_{nx}^r , k_{ny}^r , k_{nx}^t e k_{ny}^t , que descrevem a respectiva direcção.

Para encontrar estes valores, observe-se, em primeiro lugar, que os campos eléctrico e magnético devem obedecer a equações de onda da forma das expressões (D.13) e (D.14), tal como imposto pelas equações de Maxwell (ver apêndice D). Usando este resultado para os campos magnéticos, obtém-se

$$\nabla^2 \mathbf{B}^r - \frac{\varepsilon_1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}^r}{\partial t^2} = \left[-(k_n^r)^2 + \frac{\varepsilon_1 \omega^2}{c^2} \right] \mathbf{B}^r = 0 \quad \Rightarrow \quad (k_{nx}^r)^2 + (k_{ny}^r)^2 = \frac{\varepsilon_1 \omega^2}{c^2}, \quad (6.5)$$

$$\nabla^2 \mathbf{B}^t - \frac{\varepsilon_2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}^t}{\partial t^2} = \left[-(k_n^t)^2 + \frac{\varepsilon_2 \omega^2}{c^2} \right] \mathbf{B}^t = 0 \quad \Rightarrow \quad (k_{nx}^t)^2 + (k_{ny}^t)^2 = \frac{\varepsilon_2 \omega^2}{c^2}. \quad (6.6)$$

Como tal, esta condição fixa a norma dos vectores \mathbf{k}_n^r e \mathbf{k}_n^t . Por outro lado, a natureza periódica da rede obriga a que os campos respeitem o Teorema de Bloch [35, 36], pelo que estes devem apresentar, em particular, a propriedade

$$\mathbf{B}^{i/r/t}(\mathbf{r} + L\hat{\mathbf{x}}) = e^{ik_x^i L} \mathbf{B}^{i/r/t}(\mathbf{r}), \quad (6.7)$$

e analogamente para o campo eléctrico. Combinando a equação anterior — para cada caso: incidente, reflectido ou transmitido — com as equações (6.1), (6.3) e (6.4), obtém-se a condição

$$k_{nx}^r = k_{nx}^t = k_x^i + \frac{2\pi n}{L}, \quad (6.8)$$

que restringe a componente x dos vectores \mathbf{k}_n^r e \mathbf{k}_n^t . Assim, estes vectores ficam totalmente determinados através das condições (6.5), (6.6) e (6.8). Uma vez que a norma destes vectores está fixada pela frequência da onda incidente, mas a respectiva componente x pode ser arbitrariamente grande (em valor absoluto), então, para determinados valores suficientemente grandes de $|n|$, a respectiva componente y será imaginária. Estes modos não são propagantes, pois não transportam energia para o campo distante, e, por esse motivo, não são contabilizados para o cálculo das propriedades ópticas do sistema, como será discutido à frente.

Para descrever completamente o problema, restam apenas os coeficientes A_n e C_n , que devem ser determinados com recurso às condições fronteira do sistema. Devido à simetria de translação do problema, basta aplicar estas condições numa célula unitária do sistema (por exemplo, entre $-L/2$ e $L/2$) e determinar os campos nesta região; os campos no restante espaço são trivialmente obtidos pela equação (6.7), devido ao Teorema de Bloch.

Em primeiro lugar, a equação (D.36) impõe a continuidade da componente tangencial do campo eléctrico através de qualquer interface, pelo que na interface entre os meios 1 e 2, é verdadeira a equação

$$E_x^i(x, 0) + E_x^r(x, 0) = E_x^t(x, 0). \quad (6.9)$$

Por outro lado, segundo a equação (D.37), a componente tangencial do campo magnético é descontínua através de uma superfície onde existem correntes. Segundo a Lei de Ohm, a densidade superficial de correntes numa dada interface, \mathbf{K} , relaciona-se com o campo eléctrico a si tangente, \mathbf{E}_S , pela expressão

$$\mathbf{K} = \sigma(\omega)\mathbf{E}_S. \quad (6.10)$$

No presente caso, $\mathbf{E}_S = [E_x^i(x, 0) + E_x^r(x, 0)]\hat{\mathbf{x}} = E_x^t(x, 0)\hat{\mathbf{x}}$ e $\sigma(\omega)$ é a condutividade do grafeno, dada pela expressão (2.93),

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2}{\pi\hbar} \left(\frac{E_F}{\Gamma - i\hbar\omega} \right), \quad (6.11)$$

pelo que as correntes superficiais no grafeno são da forma

$$\mathbf{K}(\omega, \mathbf{r}) = K_x(\omega, x)\hat{\mathbf{x}} = \sigma(\omega)E_x^t(x, 0)\hat{\mathbf{x}} \quad \Rightarrow \quad K_x(\omega, x) = \sigma(\omega)E_x^t(x, 0), \quad (6.12)$$

e a condição fronteira (D.37) resulta em

$$B^i(x, 0) + B^r(x, 0) - B^t(x, 0) = -\mu_0 K_x(\omega, x). \quad (6.13)$$

Em princípio, as equações (6.9), (6.12) e (6.13) são suficientes para determinar os coeficientes A_n e C_n , e assim resolver o problema. No entanto, como se pode facilmente verificar, a sua resolução envolve a diagonalização de uma matriz de dimensão arbitrariamente grande, que só pode ser resolvida computacionalmente —por este motivo, este método será doravante designado de *semi-analítico*. Esta abordagem tem duas desvantagens: por um lado, a sua resolução computacional é, em geral, lenta e pesada; por outro lado, os coeficientes são obtidos apenas numericamente, o que dificulta a análise dos mesmos, nomeadamente no que respeita à sua variação com os parâmetros do sistema. Assim, seria muito vantajoso encontrar um método alternativo, de preferência totalmente analítico, capaz de produzir resultados fiáveis e que, ao mesmo tempo, não só evitasse a utilização de recursos computacionais, como também fornecesse expressões analíticas para os coeficientes A_n e C_n , que facilitariam a sua análise.

Para desenvolver um método com estas características —denominado *analítico*—, será introduzida agora a assumpção central deste problema: a *condição de borda*¹. Esta condição foi demonstrada no Apêndice H, e o seu principal resultado indica que, na vizinhança da borda de uma tira condutora bidimensional posicionada em ρ , a densidade de corrente deve variar segundo

$$|\mathbf{K}(x \approx \rho)| \propto \sqrt{|x - \rho|}, \quad (6.14)$$

onde $|x - \rho|$ é a distância à borda. No presente caso, esta condição deve verificar-se em ambas as bordas das fitas de grafeno.

Com base nesta informação, poderá ser assumida, de uma forma tão astuta quanto possível, uma forma plausível para a densidade superficial de cargas no grafeno. Essa assumpção pode depois ser utilizada nas equações (6.12) e (6.13) de modo a facilitar a resolução do problema.

Com base na argumentação anterior, considere-se então uma densidade de corrente da forma

$$\mathbf{K}(\omega, x) = \frac{B_0^i c}{w} \chi(\omega) \sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 - x^2} \Theta\left(\frac{w}{2} - |x|\right) e^{ik_x x} (-\hat{\mathbf{x}}). \quad (6.15)$$

Para a construção da expressão anterior, foram, em primeiro lugar, separadas as variáveis x e ω , sendo $\chi(\omega)$ uma função desconhecida que contém toda a informação sobre a dependência espectral

¹Na versão original [136], esta condição tem o nome de *edge condition*, e não deve ser confundida com as condições fronteira do problema, *boundary conditions*.

da densidade de corrente. A sua variação espacial corresponde à restante expressão, onde o termo $\sqrt{(w/2)^2 - x^2}$ garante a obediência à condição de borda (ver figura 6.2); o termo $\Theta(w/2 - |x|)$, correspondente a uma função de Heaviside, garante que só existem correntes onde existe grafeno; e finalmente, o termo $e^{ik_x x}$ garante a obediência ao Teorema de Bloch. Adicionalmente, foi escolhida a direcção $-\hat{\mathbf{x}}$ para as correntes por ser esta a direcção do campo incidente no plano do grafeno. As constantes $B_0^i c/w$ foram introduzidas arbitrariamente de modo a que $\chi(\omega)$ tenha unidades de condutividade.

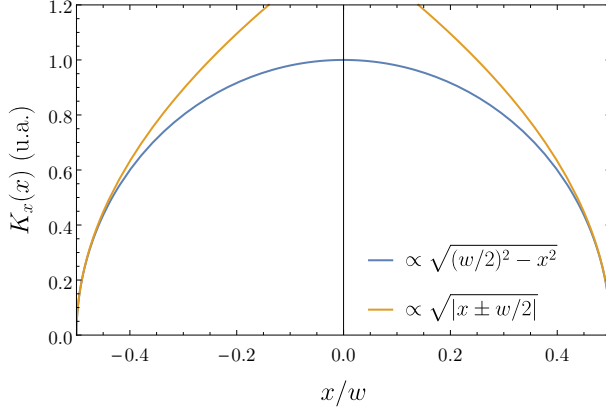


Figura 6.2: Representação gráfica da dependência espacial da densidade de correntes no grafeno, K_x , no interior da fita de grafeno ($-w/2 < x < w/2$); a azul está a função considerada [cf. equação (6.12)] e a laranja está a dependência imposta pela condição de borda, junto de $x = \pm w/2$.

Através desta consideração, as equações (6.9), (6.12) e (6.13) formam agora um sistema fechado que pode ser resolvido analiticamente, como se demonstrará agora. Escrevendo estas equações na sua forma explícita, obtém-se

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{B_0^i c}{w} \chi(\omega) e^{ik_x^i x} \sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 - x^2} \Theta\left(\frac{w}{2} - |x|\right) = -\frac{\sigma(\omega, x) c^2}{\omega \varepsilon_2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n k_{ny}^t e^{ik_{nx}^t x}, \quad (6.16a) \\ -\frac{c^2}{\omega \varepsilon_1} B_0^i k_y^i e^{ik_x^i x} + \frac{c^2}{\omega \varepsilon_1} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n k_{ny}^r e^{ik_{nx}^r x} = -\frac{c^2}{\omega \varepsilon_2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n k_{ny}^t e^{ik_{nx}^t x}, \quad (6.16b) \\ B_0^i e^{ik_x^i x} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n e^{ik_{nx}^r x} - \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n e^{ik_{nx}^t x} = \mu_0 \frac{B_0^i c}{w} \chi(\omega) e^{ik_x^i x} \sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 - x^2} \Theta\left(\frac{w}{2} - |x|\right). \quad (6.16c) \end{array} \right.$$

Estas podem ser agora multiplicadas por uma função $e^{-ik_{mx}^t x}$ e integradas na célula unitária da rede, ou seja, pode ser-lhes aplicada a operação $\int_{-L/2}^{L/2} dx e^{ik_{mx}^t x}$, o que, lembrando que $k_x^i - k_{mx}^t = -2m\pi/L$ e $k_{nx}^r - k_{mx}^t = k_{nx}^t - k_{mx}^t = 2(n-m)\pi/L$, resulta em

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{B_0^i c}{w} \chi(\omega) \int_{-w/2}^{w/2} dx e^{-i\frac{2m\pi x}{L}} \sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 - x^2} = \frac{\sigma(\omega) c^2}{\omega \varepsilon_2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n k_{ny}^t \int_{-w/2}^{w/2} dx e^{i\frac{2(n-m)\pi x}{L}}, \quad (6.17a) \\ B_0^i k_y^i \int_{-L/2}^{L/2} dx e^{-i\frac{2m\pi x}{L}} - \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n k_{ny}^r \int_{-L/2}^{L/2} dx e^{i\frac{2(n-m)\pi x}{L}} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n k_{ny}^t \int_{-L/2}^{L/2} dx e^{i\frac{2(n-m)\pi x}{L}}, \quad (6.17b) \\ B_0^i \int_{-L/2}^{L/2} dx e^{-i\frac{2m\pi x}{L}} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} (A_n - C_n) \int_{-L/2}^{L/2} dx e^{i\frac{2(n-m)\pi x}{L}} = \mu_0 \frac{B_0^i c}{w} \chi(\omega) \int_{-w/2}^{w/2} dx e^{-i\frac{2m\pi x}{L}} \sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 - x^2}. \quad (6.17c) \end{array} \right.$$

Visto que todos os integrais têm solução analítica, dada por [137]

$$\int_{-L/2}^{L/2} dx e^{i\frac{2(n-m)\pi x}{L}} = L \delta_{nm}, \quad \int_{-w/2}^{w/2} dx e^{i\frac{2(n-m)\pi x}{L}} = \frac{L}{\pi(m-n)} \sin\left[\frac{\pi w(m-n)}{L}\right], \quad (6.18)$$

$$\int_{-w/2}^{w/2} dx e^{-i\frac{2m\pi x}{L}} \sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 - x^2} = \frac{Lw}{4m} J_1\left(\frac{\pi w m}{L}\right), \quad (6.19)$$

onde $J_1(x)$ é uma função de Bessel do primeiro tipo [123], obtém-se finalmente

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{B_0^i c}{w} \chi(\omega) \frac{Lw}{4m} J_1\left(\frac{\pi w m}{L}\right) = \frac{\sigma(\omega) c^2}{\omega \varepsilon_2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \frac{k_{ny}^t L}{\pi(m-n)} \sin\left[\frac{\pi w(m-n)}{L}\right], \\ B_0^i k_y^i L \delta_{m0} - A_m k_{my}^r L = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} C_m k_{my}^t L, \\ B_0^i L \delta_{m0} + (A_m - C_m) L = \mu_0 \frac{B_0^i c}{w} \chi(\omega) \frac{Lw}{4m} J_1\left(\frac{\pi w m}{L}\right). \end{array} \right. \quad (6.20a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} B_0^i k_y^i L \delta_{m0} - A_m k_{my}^r L = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} C_m k_{my}^t L, \\ B_0^i L \delta_{m0} + (A_m - C_m) L = \mu_0 \frac{B_0^i c}{w} \chi(\omega) \frac{Lw}{4m} J_1\left(\frac{\pi w m}{L}\right). \end{array} \right. \quad (6.20b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} B_0^i k_y^i L \delta_{m0} - A_m k_{my}^r L = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} C_m k_{my}^t L, \\ B_0^i L \delta_{m0} + (A_m - C_m) L = \mu_0 \frac{B_0^i c}{w} \chi(\omega) \frac{Lw}{4m} J_1\left(\frac{\pi w m}{L}\right). \end{array} \right. \quad (6.20c)$$

A equação (6.20b) é a equação formalmente mais simples do sistema, e pode escrever-se na forma

$$A_m = B_0^i \frac{k_y^i}{k_{0y}^r} \delta_{m0} - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \frac{k_{my}^t}{k_{my}^r} C_m. \quad (6.21)$$

Utilizando esta relação na equação (6.20c), obtém-se, por sua vez,

$$C_m = B_0^i \left(1 + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \frac{k_{my}^t}{k_{my}^r}\right)^{-1} \left[\left(1 + \frac{k_y^i}{k_{0y}^r}\right) \delta_{m0} - \mu_0 c \chi(\omega) \frac{1}{4m} J_1\left(\frac{\pi w m}{L}\right) \right]. \quad (6.22)$$

Resta apenas resolver a equação (6.20a) para obter $\chi(\omega)$. Para simplificar essa expressão, é conveniente somá-la em m (também entre $-\infty$ e ∞), ou seja,

$$\frac{B_0^i c}{w} \chi(\omega) \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{w}{4m} J_1\left(\frac{\pi w m}{L}\right) = \frac{\sigma(\omega) c^2}{\omega \varepsilon_2 \pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n k_{ny}^t \overbrace{\sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(m-n)}}^{\pi [137]} \sin\left[\frac{\pi w(m-n)}{L}\right] \quad (6.23)$$

$$= \frac{\sigma(\omega) c^2}{\omega \varepsilon_2} B_0^i \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon_2 k_{ny}^r k_{ny}^t}{\varepsilon_2 k_{ny}^r + \varepsilon_1 k_{ny}^t} \right) \left[\left(1 + \frac{k_y^i}{k_{0y}^r}\right) \delta_{n0} - \mu_0 c \chi(\omega) \frac{1}{4n} J_1\left(\frac{\pi w n}{L}\right) \right], \quad (6.24)$$

ou, agrupando os termos em $\chi(\omega)$,

$$\chi(\omega) \frac{1}{4} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{n} J_1\left(\frac{\pi w n}{L}\right) \left[1 + \frac{\mu_0 \sigma(\omega) c^2}{\omega \varepsilon_2} \left(\frac{\varepsilon_2 k_{ny}^r k_{ny}^t}{\varepsilon_2 k_{ny}^r + \varepsilon_1 k_{ny}^t} \right) \right] = \frac{\sigma(\omega) c}{\omega \varepsilon_2} \left(\frac{\varepsilon_2 k_{0y}^r k_{0y}^t}{\varepsilon_2 k_{0y}^r + \varepsilon_1 k_{0y}^t} \right) \left(1 + \frac{k_y^i}{k_{0y}^r} \right). \quad (6.25)$$

Definindo a função adimensional

$$D(\omega) \equiv \frac{1}{4} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{n} J_1\left(\frac{\pi w n}{L}\right) \left[1 + \frac{\sigma(\omega)}{\omega \varepsilon_0} \left(\frac{k_{ny}^r k_{ny}^t}{\varepsilon_2 k_{ny}^r + \varepsilon_1 k_{ny}^t} \right) \right], \quad (6.26)$$

obtém-se, finalmente,

$$\chi(\omega) = \frac{\sigma(\omega) c}{D(\omega) \omega} \left(\frac{k_{0y}^r k_{0y}^t}{\varepsilon_2 k_{0y}^r + \varepsilon_1 k_{0y}^t} \right) \left(1 + \frac{k_y^i}{k_{0y}^r} \right). \quad (6.27)$$

Uma vez conhecida a função $\chi(\omega)$, a função $K(\omega, x)$ [equação (6.15)] fica completamente determinada, e torna-se possível calcular completamente os coeficientes A_n e C_n , dados por

$$\frac{A_n}{B_0^i} = \frac{k_y^i}{k_{0y}^r} \delta_{n0} - \left(\frac{\varepsilon_1 k_{ny}^t}{\varepsilon_2 k_{ny}^r + \varepsilon_1 k_{ny}^t} \right) \left(1 + \frac{k_y^i}{k_{0y}^r} \right) \left[\delta_{n0} - \frac{\sigma(\omega)}{D(\omega)} \frac{1}{4\omega \varepsilon_0} \frac{1}{n} J_1\left(\frac{\pi w n}{L}\right) \left(\frac{k_{0y}^r k_{0y}^t}{\varepsilon_2 k_{0y}^r + \varepsilon_1 k_{0y}^t} \right) \right], \quad (6.28)$$

$$\frac{C_n}{B_0^i} = \left(\frac{\varepsilon_2 k_{ny}^r}{\varepsilon_2 k_{ny}^r + \varepsilon_1 k_{ny}^t} \right) \left(1 + \frac{k_y^i}{k_{0y}^r} \right) \left[\delta_{n0} - \frac{\sigma(\omega)}{D(\omega)} \frac{1}{4\omega \varepsilon_0} \frac{1}{n} J_1\left(\frac{\pi w n}{L}\right) \left(\frac{k_{0y}^r k_{0y}^t}{\varepsilon_2 k_{0y}^r + \varepsilon_1 k_{0y}^t} \right) \right]. \quad (6.29)$$

Assim, como tinha sido antecipado, este método permite obter expressões analíticas para os coeficientes que determinam os campos em qualquer ponto do espaço, bem como para a função $\chi(\omega)$, que determina igualmente a densidade superficial de correntes no grafeno.

Uma vez determinados os campos, é usual definir grandezas denominadas reflectância (\mathcal{R}), transmitância (\mathcal{T}) e absorvância (\mathcal{A}), que quantificam, respectivamente, a percentagem da energia incidente —contida nos campos incidentes— que é reflectida para o meio 1, transmitida para o meio 2, e absorvida pela rede. Estas grandezas constituem os denominados parâmetros ópticos do sistema. No apêndice D.3 está presente uma demonstração de que estes parâmetros relacionam-se com os coeficientes A_n e C_n pelas expressões

$$\mathcal{R} = \sum_{n \in \text{MP}} \frac{k_n^r}{k_n^i} \left| \frac{A_n}{B_0^i} \right|^2, \quad \mathcal{T} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \sum_{n \in \text{MP}} \frac{k_n^t}{k_n^i} \left| \frac{C_n}{B_0^i} \right|^2, \quad \mathcal{A} = 1 - \mathcal{R} - \mathcal{T}, \quad (6.30)$$

onde a notação ‘MP’ denota que a soma deve ser realizada apenas sobre os modos propagantes. Como discutido anteriormente, os modos propagantes são aqueles descritos por um n tal que k_{ny}^r ou k_{ny}^t são reais. A combinação das equações (6.5), (6.6) e (6.8) permite expressar estes componentes como

$$k_{ny}^r = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \omega^2}{c^2} - \left(k_x^i + \frac{2n\pi}{L} \right)^2}, \quad k_{ny}^t = \sqrt{\frac{\varepsilon_2 \omega^2}{c^2} - \left(k_x^i + \frac{2n\pi}{L} \right)^2}, \quad (6.31)$$

de onde se retira [analogamente ao realizado na secção 5.2.2, cf. equação (5.57)] que são apenas propagantes, no meio i , os modos correspondentes a $-N_i \leq n \leq N_i'$, onde

$$N_i = \left\lfloor \frac{L}{2\pi} \frac{\sqrt{\varepsilon_i} \omega}{c} [1 + \sin(\theta)] \right\rfloor, \quad N_i' = \left\lfloor \frac{L}{2\pi} \frac{\sqrt{\varepsilon_i} \omega}{c} [1 - \sin(\theta)] \right\rfloor. \quad (6.32)$$

Contudo, neste problema em concreto, observar-se-á que a região de interesse relativa às propriedades ópticas do sistema corresponde a $\omega \lesssim 10$ THz. Nesta escala de frequências, considerando que a periodicidade do sistema é $L \sim 5 \mu\text{m}$, apenas o modo $n = 0$ é propagante —resultado que é transversal às configurações experimentais típicas [4]. Assumindo ainda, por simplicidade, uma incidência normal ($\theta = 0$), então as funções \mathcal{R} , \mathcal{T} e \mathcal{A} —denominadas, de agora em diante, funções ópticas— simplificam para

$$\mathcal{R}(\omega) = \left| \frac{A_0}{B_0^i} \right|^2 = \left| 1 - \left(\frac{2\sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2}} \right) \left[1 - \frac{\sigma(\omega)}{D(\omega)} \frac{\pi}{8c\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2}} \right) \right] \right|^2, \quad (6.33)$$

$$\mathcal{T}(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \left| \frac{C_0}{B_0^i} \right|^2 = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \left| \left(\frac{2\sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2}} \right) \left[1 - \frac{\sigma(\omega)}{D(\omega)} \frac{\pi}{8c\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2}} \right) \right] \right|^2, \quad (6.34)$$

com $\mathcal{A}(\omega) = 1 - \mathcal{R}(\omega) - \mathcal{T}(\omega)$. A partir das expressões anteriores, foi calculada a variação espectral destas grandezas, para o caso de incidência normal, e os respectivos resultados encontram-se apresentados no gráfico da figura 6.3.

Analisando a representação gráfica referida, torna-se claro que as funções ópticas exibem uma forte ressonância numa determinada frequência ω_0 , perto da qual a reflectância e a absorvância aumentam significativamente, enquanto que a transmitância diminui em conformidade com estas. Por outro lado, longe da ressonância, a rede de difração aparenta ser essencialmente “transparente” à radiação incidente, praticamente só existindo transmitância.

Esta transparência pode ser facilmente comprovada analisando o comportamento de \mathcal{R} e \mathcal{T} perto de $\omega = 0$: neste limite, a absorvância torna-se efectivamente nula, mas a transmitância tende para um valor ligeiramente inferior a 1, $\mathcal{T}_{\text{max}} = 0.99485$, enquanto que a reflectância tende para um valor ligeiramente superior a 0, $\mathcal{R}_{\text{min}} = 0.00515$. Este comportamento é muito interessante, pois corresponde exactamente aos valores obtidos para a transmitância e a reflectância na interface entre dois meios dieléctricos com as permitividades ε_1 e ε_2 —as quais, como se demonstra no Apêndice I, são dadas por

$$\mathcal{R} = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2}} \right)^2 \simeq 0.00515, \quad \mathcal{T} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} \left(\frac{2\sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2}} \right)^2 \simeq 0.99485, \quad (6.35)$$

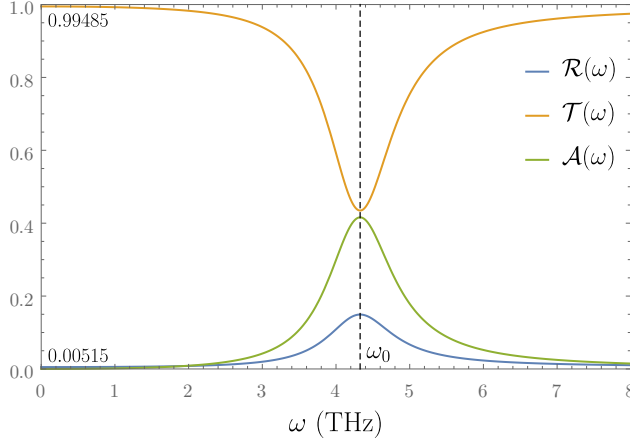


Figura 6.3: Representações gráficas de \mathcal{R} , \mathcal{T} e \mathcal{A} em função de ω , para os parâmetros: $L = 4 \mu\text{m}$, $w = 2 \mu\text{m}$, $\theta = 0$, $\varepsilon_1 = 3$, $\varepsilon_2 = 4$, $E_F = 0.5 \text{ eV}$ e $\Gamma = 3 \text{ meV}$. Na figura, está ainda identificada a frequência de ressonância destas grandezas, $\omega_0 = 4.62 \text{ THz}$, e o valor assintótico de \mathcal{R} e \mathcal{T} quando $\omega \rightarrow 0$ (neste limite, $\mathcal{A} \rightarrow 0$).

para os valores ε_1 e ε_2 usados na figura 6.3.

Resta agora compreender o motivo da existência de uma ressonância tão proeminente perto de ω_0 . Analisando a forma das expressões (6.33) e (6.34), depreende-se que estas ressonâncias deverão ser resultantes das raízes da função $D(\omega)$, dada pela equação (6.26), que correspondem a pólos das funções $\mathcal{R}(\omega)$ e $\mathcal{T}(\omega)$, bem como da função $\chi(\omega)$. Analisando a forma da equação (6.26), verifica-se que função $D(\omega)$ corresponde a um somatório no qual o n -ésimo termo é igual a zero para

$$\frac{\varepsilon_1}{\kappa_{ny}^r} + \frac{\varepsilon_2}{\kappa_{ny}^t} + i \frac{\sigma(\omega)}{\omega \varepsilon_0} = 0, \quad (6.36)$$

onde se definiu $\kappa_{ny}^{r/t} = i k_{ny}^{r/t} = [(k_x^i + 2n\pi/L)^2 - \varepsilon_{1/2}\omega^2/c^2]^{1/2}$. Comparando a equação anterior com a equação (3.15), verifica-se que esta corresponde à dispersão de plasmões de superfície de momento $q_n = k_x^i + 2n\pi/L$ numa folha de grafeno. Assim, conclui-se que as ressonâncias das funções ópticas correspondem à excitação de plasmões nas tiras de grafeno da rede de dispersão. Uma vez que o termo $J_1(\omega n\pi/L)/n$ presente no somatório da definição da função $D(\omega)$ atribui um maior peso relativo aos termos de menor $|n|$, e como o termo correspondente a $n = 0$ não tem nenhuma raiz, as contribuições mais importantes para os pólos das funções ópticas correspondem aos termos $n = \pm 1$. Assim, no caso de incidência normal, os plasmões excitados têm um momento, em módulo, $q \approx q_1 = 2\pi/L$.

Uma estratégia alternativa que permite confirmar esta conclusão passa por avaliar variação da posição de ω_0 com certos parâmetros do sistema. Nesse sentido, foram, em primeiro lugar, listados quais os parâmetros com influência nos resultados, tendo sido escolhido os seguintes: as energias de Fermi, E_F , e de amortecimento, Γ , do grafeno; a largura das fitas de grafeno, w , e a periodicidade do sistema, L ; o ângulo de incidência, θ , da radiação; as permitividades ε_1 e ε_2 . De seguida, todos estes parâmetros (ou combinações destes, como w/L ou $\varepsilon_1/\varepsilon_2$) foram variados independentemente uns dos outros, e foi registada a respectiva variação de ω_0 , bem como de outras características da ressonância. Os detalhes e resultados deste estudo estão apresentados no Apêndice J. De todos os resultados obtidos neste estudo, há dois particularmente interessantes:

- O primeiro resultado a realçar é a variação de ω_0 com a energia de Fermi, E_F , apresentado no gráfico da figura J.2(a). Como é claro a partir do gráfico da figura J.2(e), a posição da ressonância varia com a energia de Fermi como

$$\omega_0 \propto \sqrt{E_F}. \quad (6.37)$$

Notando adicionalmente que, no grafeno, $E_F \propto \sqrt{n_e}$ [cf. equação (3.19)], onde n_e é a concentração de portadores de carga no grafeno, então obtém-se o comportamento alternativo

$$\omega_0 \propto n_e^{1/4}. \quad (6.38)$$

Este comportamento é bem visível no gráfico da figura 6.4(a), construído a partir do modelo analítico desenvolvido, e constitui uma assinatura típica da presença de plasmões no sistema, como já discutido no capítulo 3.

- O segundo resultado importante é a variação de ω_0 com a largura das fitas, w , mantendo-se fixo rácio de preenchimento, $w/L = 1/2$, tal como apresentado na figura J.4(a). O gráfico da figura J.4(e) demonstra que, nestas condições, se obtém o comportamento

$$\omega_0 \propto 1/\sqrt{w}. \quad (6.39)$$

Por outro lado, foi argumentado anteriormente que os plasmões excitados na fitas de grafeno devem ter um momento $q \approx 2\pi/L$. Visto que, neste estudo, foi mantido o rácio $w/L = 1/2$, tem-se que $q \approx \pi/w$. A partir desta relação entre w e q , o comportamento verificado para ω_0 pode ser reescrito como

$$\omega_0 \propto \sqrt{q}, \quad (6.40)$$

o que corresponde ao comportamento observado no gráfico 6.4(b). É imediato que este resultado é coerente com a dispersão dos plasmões no grafeno, dado pela equação (3.18).

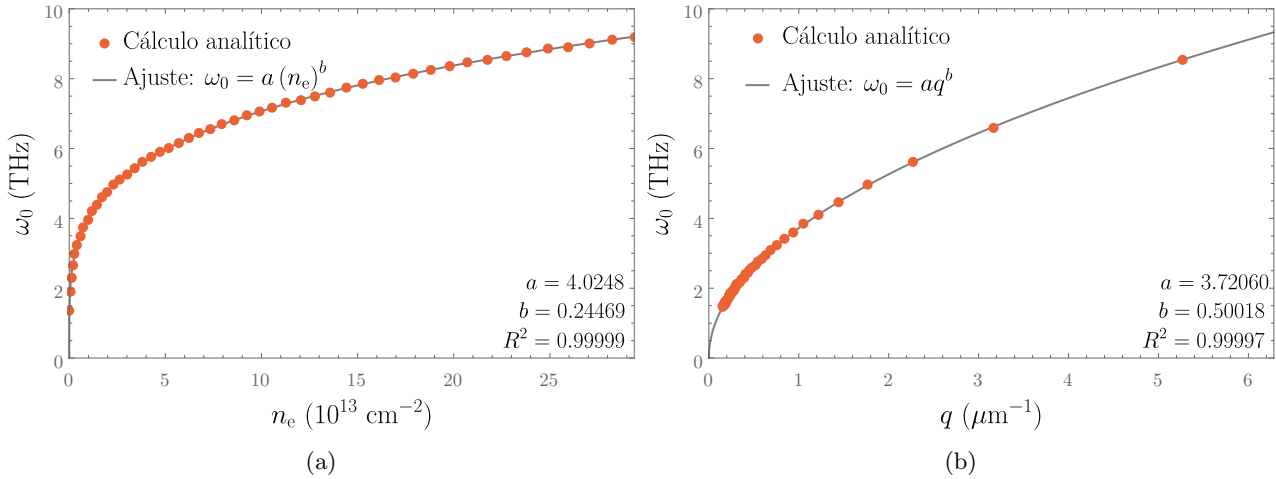


Figura 6.4: Representações gráficas da posição da ressonância ω_0 em função (a) da densidade de portadores de carga no grafeno, n_e , e (b) do momento dos plasmões de superfície, $q \approx \pi/w$. Para ambas as representações, foram utilizados os parâmetros $\Gamma = 3 \text{ meV}$, $\theta = 0$, $\varepsilon_1 = 3$ e $\varepsilon_2 = 4$. Adicionalmente, na figura (a) considerou-se $L = 4 \mu\text{m}$ e $w = 2 \mu\text{m}$, e na figura (b) $E_F = 0.5 \text{ eV}$ e $L = 2w$. Em ambas as figuras, estão também representados ajustes realizados aos pontos obtidos, com as formas e os parâmetros apresentados na figura.

Esta análise fornece duas evidências adicionais da natureza plasmónica das ressonâncias observadas na figura 6.3. Torna-se, deste modo, claro que a rede de difracção é, em geral, transparente à radiação incidente, excepto se a frequência desta for adequada para excitar os seus modos plasmónicos. Nesse caso, esta irá absorver uma porção de energia incidente para os excitar, o que irá influenciar significativamente as suas propriedades ópticas, observando-se um aumento considerável da reflectância e da absorvância nestas condições. Este resultado é consistente com a bem conhecida transparência quase total do grafeno na região visível do espectro electromagnético [1, 103], uma vez que a radiação nesta gama de frequências é demasiado energética para excitar plasmões na sua superfície.

Por fim, é importante realçar que esta análise constitui uma demonstração da enorme utilidade do método analítico desenvolvido. De facto, através do método exacto semi-analítico, não só não seria possível realizar a análise que levou à equação (6.36) —a qual permite demonstrar a natureza plasmónica das ressonâncias de um modo muito elegante—, como o tempo de computação necessário para construir uns gráficos como os da figura 6.4 seria incomparavelmente maior do que o necessário utilizando este método.

Finda esta análise, observe-se agora que, para além dos coeficientes A_n e C_n , está técnica permitiu adicionalmente determinar $\chi(\omega)$, o que corresponde à dependência espectral da densidade superficial de correntes admitida pela condição de borda [equação (6.15)]. Esta foi determinada a partir da equação (6.27), e a sua representação está realizada na figura 6.5.

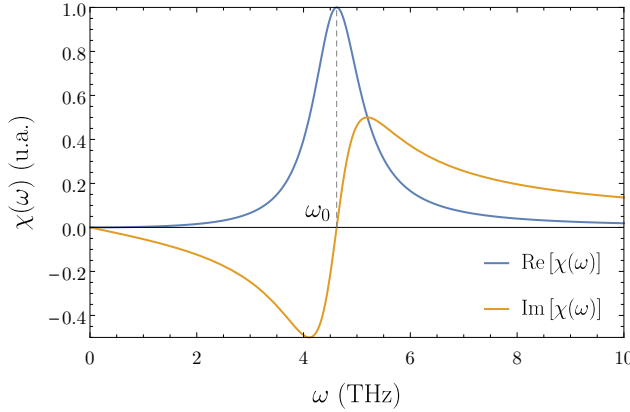


Figura 6.5: Representação gráfica da dependência espectral $\chi(\omega)$ —nas suas partes real (azul) e imaginária (laranja)— da densidade de correntes nas fitas de grafeno que compõem a rede de difracção. Utilizaram-se os parâmetros: $L = 4 \mu\text{m}$, $w = 2 \mu\text{m}$, $E_F = 0.5 \text{ eV}$, $\Gamma = 3 \text{ meV}$, $\theta = 0$ e $\varepsilon_1 = 3$, $\varepsilon_2 = 4$. A ressonância ocorre para $\omega_0 = 4.62 \text{ THz}$.

O gráfico da figura 6.5 é muito interessante, pois permite observar que a função $\chi(\omega)$ é visivelmente modulada por uma função Lorentziana [138] com uma forte ressonância numa determinada frequência ω_0 . Esta frequência de ressonância é, para uns mesmos parâmetros, igual à observada para as funções ópticas (como pode ser observado nas legendas das figuras 6.3 e 6.5). Observando a forma da Lei de Ohm [equação (6.10)], torna-se evidente que existe uma relação entre a função $\chi(\omega)$ (que representa a dependência espectral da densidade de corrente) e a condutividade $\sigma(\omega)$ do sistema; por este motivo, e visto que $\chi(\omega)$ foi definido com unidades de condutividade, esta função pode ser interpretada como uma condutividade efectiva da rede de difracção. Este comportamento efectivo já foi verificado em estudos analíticos exactos, não só em sistemas compostos por tiras periódicas de grafeno [139], como também em estruturas periódicas mais complexas [140].

Adicionalmente, note-se este comportamento é equivalente ao obtido, pelo modelo de Lorentz [30, 124], para a condutividade de um meio dieléctrico dispersivo. Deste modo, o sistema composto pela rede de difracção e pelos dieléctricos (não-dispersivos) ε_1 e ε_2 pode ser interpretado como sendo equivalente a um sistema efectivo composto simplesmente por um meio dieléctrico dispersivo, com uma permitividade efectiva $\varepsilon_{\text{ef}}(\omega)$ obtida pelo modelo de Lorentz [a partir da condutividade $\chi(\omega)$]. Assim, conclui-se que, na prática, o grafeno apenas introduz dispersão no sistema.

Por outro lado, (e apenas em em tom de comentário), esta observação implica ainda que, tal como no modelo de Lorentz, as partes real e imaginária de $\chi(\omega)$ devem obedecer às relações de Kramers-Kronig [31, 124, 141]. Estas relações são válidas para qualquer função complexa analítica no semi-plano complexo superior —o que garante que a função $\chi(\omega)$ não tem pólos nesta região— o que, por sua vez, garante que a derivação realizada respeita o princípio da causalidade.

Findo este comentário, é interessante representar igualmente os campos magnético e eléctrico numa célula unitária da rede. Estes são calculados a partir das equações (6.1), (6.3) e (6.4), uma vez conhecidos os coeficientes A_n e C_n , e estão representados na figura 6.6, para uma frequência próxima da frequência de ressonância para os parâmetros apresentados.

Da análise das figuras referidas observa-se que, como imposto pelas condições fronteira, o campo magnético é descontínuo através do grafeno, mas contínuo onde este não existe. É também este o comportamento verificado para a componente do campo eléctrico normal à superfície; apenas a componente tangencial deste é sempre contínua. Por outro lado, o campo eléctrico apresenta uma maior intensidade perto das bordas das fitas (como já observado em outros problemas), o que é consistente com uma elevada densidade de cargas nesta região prevista pela condição de borda [cf. equação (H.18)]. Esta acumulação de cargas resulta em que as extremidades de fitas contíguas interajam como dipólos eléctricos, observando-se, nessa região, linhas de campo que se assemelham, em certa medida, esse comportamento [30].

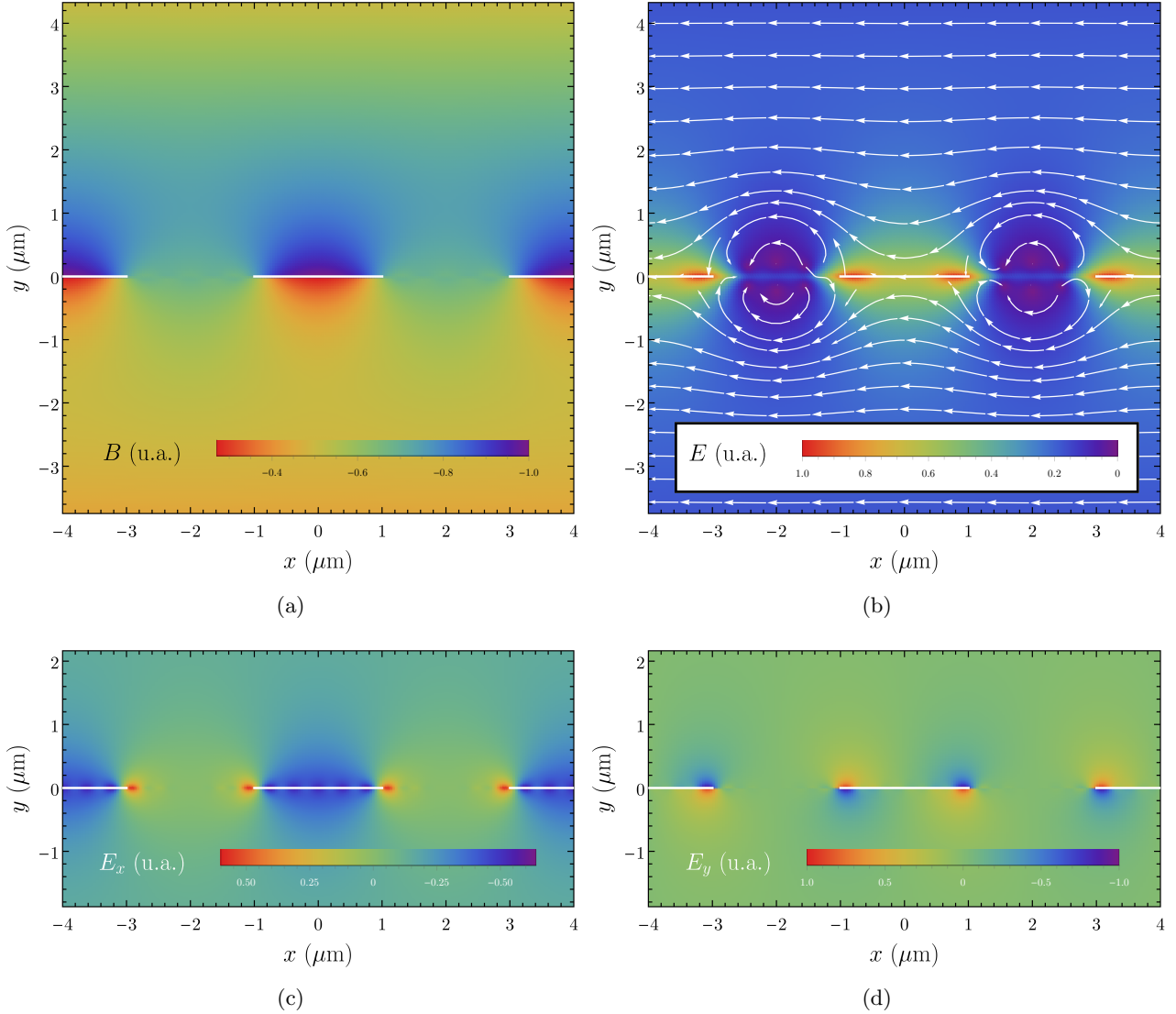


Figura 6.6: Representação gráfica do (a) campo magnético total, (b) campo eléctrico total (e respectivas linhas de campo), (c) componente x e (d) componente y do campo eléctrico, para uma rede difracção de periodicidade $L = 4 \mu\text{m}$ e cujas tiras de grafeno (representadas por um traço branco) têm uma largura $w = 2 \mu\text{m}$. Os gráficos (a) e (b) estão normalizados ao seu máximo na área representada, enquanto os campos (c) e (d) estão normalizados ao máximo do gráfico (b). Restantes parâmetros: $E_F = 0.5 \text{ eV}$, $\Gamma = 3 \text{ meV}$, $\omega = 5 \text{ THz}$, $\theta = 0$, $\varepsilon_1 = 3$ e $\varepsilon_2 = 4$.

Por fim, e visto que este modelo foi desenvolvido a partir de uma hipótese, a sua validade tem que ser atestada. A análise dos campos magnético e eléctrico foi coerente com os resultados esperados, o que representa um bom indicador da validade do modelo, mas não é suficiente —em última análise, a comparação mais legítima deve ser feita com resultados experimentais. Esta comparação foi realizada recentemente [4], não só com dados experimentais (de Ju *et al.* [116]), como também com a solução exacta deste problema (método semi-analítico referido anteriormente). Para ambos os casos, observou-se uma concordância aceitável, que vem confirmar este método como uma opção viável para o estudo de problemas análogos ao estudado. Esta abordagem é particularmente útil quando o objectivo é obter, de modo rápido (ainda que mais grosseiro), o comportamento geral do sistema considerado —por exemplo, para ter uma estimativa minimamente rigorosa da aplicabilidade de um sistema a um determinado fim.

De seguida, e de modo a ilustrar a versatilidade deste método, este será aplicado a um sistema ligeiramente diferente daquele estudado nesta secção, composto exclusivamente por uma única fita de grafeno isolada.

6.2 Espalhamento por uma Fita de Grafeno

No seguimento do problema anterior, considere-se agora o caso particular em que existe apenas uma fita de grafeno isolada, envolvida num meio dieléctrico uniforme de permitividade ε . Assume-se que esta fita tem as mesmas características das fitas consideradas no problema anterior, nomeadamente uma largura w e comprimento infinito na direcção z . Mais uma vez, considerar-se-á que é impingida na fita uma onda plana electromagnética de frequência ω e inclinação θ em relação à direcção normal à fita, tal como representado na figura 6.7.

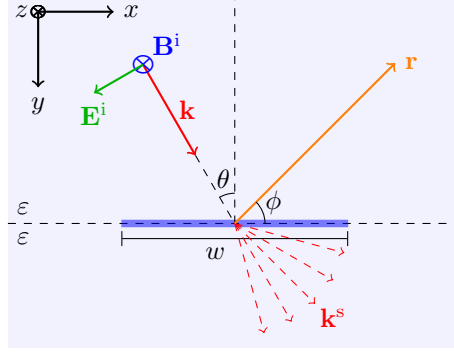


Figura 6.7: Representação esquemática da fita de grafeno estudada, representada a azul. A fita é infinita na direcção z . Os diferentes vectores \mathbf{k}_n^s distribuem-se em todas as direcções no plano xy —foi apenas representado um pequeno conjunto, para ilustrar a situação.

Existem duas grandes diferenças conceptuais entre o problema da rede de difracção e o problema da fita isolada: em primeiro lugar, este sistema não tem simetria de translação na direcção x , pois existe apenas uma fita; em segundo lugar, já não faz sentido definir funções ópticas como reflectância e transmitância, pois deixa de existir uma interface entre dois meios. Neste problema, a fita constitui simplesmente um obstáculo à radiação, que conseqüentemente a irá espalhar em todas as direcções. O objectivo deste estudo é caracterizar o espalhamento devido a essa interacção.

Deste modo, e como anteriormente, será admitido que as ondas incidentes são descritas pelos campos

$$\mathbf{B}^i(\mathbf{r}) = B_0^i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\hat{z}}, \quad \mathbf{E}^i(\mathbf{r}) = -\frac{c^2 B_0^i}{\varepsilon\omega} (k_y \hat{x} - k_x \hat{y}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (6.41)$$

com $\mathbf{k} = k_x \hat{x} + k_y \hat{y}$, onde, analogamente à equação (6.2),

$$k_x = k \sin(\theta), \quad k_y = k \cos(\theta), \quad k = \frac{\sqrt{\varepsilon}\omega}{c}, \quad (6.42)$$

e, como usualmente, se omite a dependência temporal da forma $e^{-i\omega t}$.

Neste ponto, a resolução adoptada para o cálculo dos campos espalhados será significativamente diferente daquela usada no problema anterior, pois basear-se-á nos potenciais electromagnéticos correspondentes.

Considerem-se, como tal, os potenciais \mathbf{A} e ϕ (designados, respectivamente, potencial vector e potencial escalar), que se relacionam com os campos espalhados num determinado ponto pelas expressões (D.57) e (D.59), ou seja,

$$\mathbf{B}^S(\mathbf{r}) = -\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{E}^S(\mathbf{r}) = -\frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r})}{\partial t} - \nabla \phi(\mathbf{r}). \quad (6.43)$$

Como é bem conhecido [30,31] e está demonstrado no apêndice D.4, existe uma liberdade de padrão (*gauge*) associada à escolha dos potenciais electromagnéticos. Uma escolha habitual é o padrão de Lorentz [31], correspondente à condição

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial \phi(\mathbf{r})}{\partial t} = 0, \quad (6.44)$$

no qual os potenciais obedecem a equações de onda,

$$\nabla^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}(\mathbf{r})}{\partial t^2} = -\mu_0 \mathbf{J}(\mathbf{r}), \quad \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial t^2} = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (6.45)$$

onde \mathbf{J} e ρ são as distribuições locais de corrente e carga. Estas distribuições relacionam-se pela equação da continuidade (D.9),

$$\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}) + \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial t} = 0. \quad (6.46)$$

A equação (6.44) permite reescrever os potenciais \mathbf{A} e ϕ com base numa única entidade vectorial, $\boldsymbol{\pi}$, através das expressões

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial \boldsymbol{\pi}(\mathbf{r})}{\partial t}, \quad \phi(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \boldsymbol{\pi}(\mathbf{r}). \quad (6.47)$$

É trivial demonstrar que as equações anteriores satisfazem o padrão de Lorentz. À entidade $\boldsymbol{\pi}$ dá-se usualmente o nome potencial de Hertz [31]. Nesta representação, os campos eléctrico e magnético escrevem-se como

$$\mathbf{E}^S(\mathbf{r}) = -\frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \boldsymbol{\pi}(\mathbf{r})}{\partial t^2} + \nabla[\nabla \cdot \boldsymbol{\pi}(\mathbf{r})], \quad (6.48)$$

$$\mathbf{B}^S(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon}{c^2} \nabla \times \frac{\partial \boldsymbol{\pi}(\mathbf{r})}{\partial t}. \quad (6.49)$$

Por outro lado, o potencial de Hertz obedece também a uma equação de onda da forma

$$\nabla^2 \boldsymbol{\pi}(\mathbf{r}) - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \boldsymbol{\pi}(\mathbf{r})}{\partial t^2} = -\frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \mathbf{P}, \quad (6.50)$$

como se pode demonstrar utilizando a equação (6.47) na equação (6.45), e onde se define \mathbf{P} tal que $\mathbf{J} \equiv \partial \mathbf{P} / \partial t$. Assumindo que $\boldsymbol{\pi}$ e \mathbf{J} também variam harmonicamente no tempo, então $\mathbf{J} = -i\omega \mathbf{P}$, e a equação (6.50) passa a

$$\nabla^2 \boldsymbol{\pi}(\mathbf{r}) + \varepsilon \frac{\omega^2}{c^2} \boldsymbol{\pi}(\mathbf{r}) = \frac{-i}{\varepsilon \varepsilon_0 \omega} \mathbf{J}(\mathbf{r}). \quad (6.51)$$

É necessário, agora, resolver uma equação diferencial da forma

$$\nabla^2 \boldsymbol{\pi} + k^2 \boldsymbol{\pi} = \mathbf{j}, \quad (6.52)$$

onde

$$k^2 = \varepsilon \frac{\omega^2}{c^2}, \quad \mathbf{j} = \frac{-i}{\varepsilon \varepsilon_0 \omega} \mathbf{J}. \quad (6.53)$$

De modo a resolver esta equação diferencial, é útil introduzir uma função de Green $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ tal que

$$\nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + k^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (6.54)$$

Facilmente se demonstra que, agora, $\boldsymbol{\pi}(\mathbf{r})$ se relaciona com a função de Green como [123]

$$\boldsymbol{\pi}(\mathbf{r}) = - \int d^3 \mathbf{r}' \mathbf{j}(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (6.55)$$

A equação (6.54) é uma equação diferencial muito estudada, chamada equação de Helmholtz, e a sua solução é amplamente conhecida como sendo [123]

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (6.56)$$

pelo que

$$\boldsymbol{\pi}(\mathbf{r}) = \frac{i}{\varepsilon \varepsilon_0 \omega} \int d^3 \mathbf{r}' \mathbf{J}(\mathbf{r}') \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (6.57)$$

Esta derivação permitiu encontrar uma expressão que determina o potencial π conhecendo a densidade volúmica de corrente, \mathbf{J} . Uma vez que, no sistema, apenas existem correntes na fita de grafeno, \mathbf{J} deve relacionar-se com a densidade superficial de correntes na fita, \mathbf{K} , como

$$\mathbf{J}(\omega, \mathbf{r}) = \mathbf{K}(\omega, \mathbf{r})\delta(y), \quad (6.58)$$

onde $\delta(y)$ é a função Delta de Dirac. Adicionalmente, e segundo a Lei de Ohm (2.39), a densidade de correntes na superfície do grafeno deve ter a direcção do campo eléctrico na sua superfície; observando a equação (6.41), fica claro que \mathbf{K} deve ter a direcção $-\hat{\mathbf{x}}$.² Por outro lado, explicitando que só deve existir corrente onde existe grafeno, esta função pode ser escrita como

$$\mathbf{K}(\omega, x) = K_x(x)\Theta\left(\frac{w}{2} - |x|\right)(-\hat{\mathbf{x}}), \quad (6.59)$$

onde $\Theta(x)$ é a função de Heaviside. Na equação anterior, admitiu-se que \mathbf{K} não deve depender da variável z , devido à invariância de translação do sistema nesta direcção. Através destas simplificações, chega-se ao resultado [137]

$$\pi(\mathbf{r}) = \frac{i\hat{\mathbf{x}}}{\varepsilon\varepsilon_0\omega} \int_{-w/2}^{w/2} dx' K(x') \int dz' \frac{e^{ik\sqrt{(x-x')^2+y^2+(z-z')^2}}}{4\pi\sqrt{(x-x')^2+y^2+(z-z')^2}} \quad (6.60)$$

$$= \frac{-\hat{\mathbf{x}}}{4\varepsilon\varepsilon_0\omega} \int_{-w/2}^{w/2} dx' K(x') H_0^{(1)}\left[k\sqrt{(x-x')^2+y^2}\right], \quad (6.61)$$

onde $H_0^{(1)}(x) = J_0(x) + iY_0(x)$ é uma função de Hankel do primeiro tipo [127] (J_0 e Y_0 são funções de Bessel).

A partir da expressão anterior e da equação (6.48), determina-se que o campo eléctrico espalhado tem a forma

$$\mathbf{E}^S(\mathbf{r}) = \nabla[\nabla \cdot \pi(\mathbf{r})] + \frac{\varepsilon\omega^2}{c^2}\pi(\mathbf{r}) \quad (6.62)$$

$$= \frac{-1}{4\varepsilon\varepsilon_0\omega} \int_{-w/2}^{w/2} dx' K(x') \left[\nabla \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\varepsilon\omega^2}{c^2}\hat{\mathbf{x}} \right] H_0^{(1)}\left[k\sqrt{(x-x')^2+y^2}\right]. \quad (6.63)$$

Para determinar totalmente o campo eléctrico espalhado, é necessário utilizar a forma explícita de $K(x)$. Esta grandeza relaciona-se com o campo eléctrico tangente à fita de grafeno através da Lei de Ohm [equação (2.39)] —onde, neste caso, devem ser contabilizadas as contribuições dos campos incidente e espalhado. Admitindo, como discutido, que ambos têm apenas componente x , obtém-se da equação (6.59) que

$$-K(x) = \sigma(\omega)[E_x^i(x, 0) + E_x^S(x, 0)]. \quad (6.64)$$

Deste modo, substituindo a equação anterior na equação (6.63), resta apenas uma variável indeterminada, que é o próprio campo \mathbf{E}^S . No entanto, a equação resultante é uma equação integral que, em princípio, pode apenas ser resolvida numericamente.

Para evitar este processo, será novamente considerada a condição de borda para simplificar o problema. De facto, visto que a fita considerada é completamente equivalente às fitas que compunham a rede de difracção considerada na secção 6.1, então a densidade de corrente a considerar neste problema deve ter uma forma análoga à equação (6.12), ou seja,

$$K(\omega, x) = \frac{B_0^i c}{w} \chi(\omega) \sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 - x^2} e^{ik_x x}, \quad (6.65)$$

²Note-se que a corrente induzida no grafeno é devida ao campo total (incidente e espalhado) tangencial à sua superfície. Para retirar a conclusão de que $\mathbf{K} \parallel \hat{\mathbf{x}}$, assumiu-se desde logo que o campo eléctrico espalhado não vai ter nenhuma componente na direcção $\hat{\mathbf{z}}$. Esta é uma assumpção justa considerando que o grafeno é isotrópico [1], pelo que deve conservar a invariância do sistema em z —não podendo, por esse motivo, dar origem um campo espalhado nessa direcção. O sinal negativo foi introduzido arbitrariamente, de modo a que \mathbf{K} aponte no mesmo sentido de \mathbf{E}^i , na direcção x .

onde agora foi omitida a função de Heaviside por estar já explicitada na equação (6.59). Naturalmente, toda a análise desta equação realizada no problema anterior permanece válida neste problema.

Através desta simplificação, existem duas variáveis a ser determinadas — \mathbf{E}^S e χ — a partir do sistema composto pelas equações (6.63) e (6.64). Inserindo a primeira equação na segunda, com o auxílio das equações (6.41) e (6.65), obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{B_0^i c \chi(\omega)}{w \sigma(\omega)} \frac{w}{2} \sqrt{1 - \alpha^2} e^{ik_x \alpha w/2} &= \frac{c B_0^i}{\sqrt{\varepsilon}} \cos(\theta) e^{ik_x \alpha w/2} - \\ &- \frac{B_0^i c}{w} \frac{\chi(\omega)}{4\varepsilon\varepsilon_0\omega} \frac{\varepsilon\omega^2}{c^2} \left(\frac{w}{2}\right)^2 \int_{-1}^1 d\alpha' \sqrt{1 - (\alpha')^2} e^{ik_x \alpha' w/2} H_0^{(1)}\left(\frac{kw}{2}|\alpha - \alpha'|\right) - \\ &- \frac{B_0^i c}{w} \frac{\chi(\omega)}{4\varepsilon\varepsilon_0\omega} \int_{-1}^1 d\alpha' \sqrt{1 - (\alpha')^2} e^{ik_x \alpha' w/2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} H_0^{(1)}\left(\frac{kw}{2}|\alpha - \alpha'|\right), \end{aligned} \quad (6.66)$$

onde se introduziu a notação adimensional $\alpha \equiv 2x/w$, $\alpha' \equiv 2x'/w$. O passo seguinte é integrar a equação anterior em x em toda a largura da fita (ou, na nova notação, em α entre -1 e 1). Neste processo surgem quatro integrais distintos para resolver. Os dois primeiros são triviais,

$$\int_{-1}^1 d\alpha \sqrt{1 - \alpha^2} e^{ik_x \alpha w/2} = \frac{2\pi}{k_x w} J_1\left(\frac{k_x w}{2}\right), \quad \int_{-1}^1 d\alpha e^{ik_x \alpha w/2} = 2 \operatorname{sinc}\left(\frac{k_x w}{2}\right), \quad (6.67)$$

onde $J_1(x)$ é uma função de Bessel do primeiro tipo [123] e $\operatorname{sinc}(x) \equiv \sin(x)/x$ [130]. Por sua vez, e apesar de ser menos óbvio, o integral

$$h(\beta, \alpha') \equiv \int_{-1}^1 d\alpha H_0^{(1)}\left(\frac{\beta}{2}|\alpha - \alpha'|\right) \quad (6.68)$$

também tem solução analítica (a qual, por simplicidade, não será apresentada). Por fim, resta calcular o integral

$$I(\beta, \alpha') \equiv \int_{-1}^1 d\alpha \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} H_0^{(1)}\left(\frac{\beta}{2}|\alpha - \alpha'|\right). \quad (6.69)$$

Para o fazer, é útil observar a propriedade [127]

$$\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} H_0^{(1)}\left(\frac{\beta}{2}|\alpha - \alpha'|\right) = -\frac{\partial}{\partial \alpha'} \frac{\partial}{\partial \alpha} H_0^{(1)}\left(\frac{\beta}{2}|\alpha - \alpha'|\right), \quad (6.70)$$

que permite reescrever a função $I(\beta, \alpha')$ como

$$I(\beta, \alpha') = -\frac{\partial}{\partial \alpha'} \int_{-1}^1 d\alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} H_0^{(1)}\left(\frac{\beta}{2}|\alpha - \alpha'|\right) \quad (6.71)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \alpha'} \left[H_0^{(1)}\left(\frac{\beta}{2}|1 - \alpha'|\right) - H_0^{(1)}\left(\frac{\beta}{2}|1 + \alpha'|\right) \right]. \quad (6.72)$$

Sobram agora os integrais em α' presentes na equação (6.66); o primeiro tem a forma

$$F(\beta) = \int_{-1}^1 d\alpha' \sqrt{1 - (\alpha')^2} e^{i\beta\alpha'/2} h(\beta, \alpha') \quad (6.73)$$

e, apesar de ter que ser resolvido numericamente, converge com facilidade. Por sua vez, o segundo integral tem a forma

$$G(\beta) = \int_{-1}^1 d\alpha' \sqrt{1 - (\alpha')^2} e^{ik_x \alpha' w/2} I(\beta, \alpha'), \quad (6.74)$$

a qual pode ainda ser simplificada. Observando a forma da função $I(\beta, \alpha')$ presente na equação (6.72) e utilizando a regra de derivação do produto [122], obtém-se

$$G(\beta) = - \int_{-1}^1 d\alpha' \sqrt{1 - (\alpha')^2} e^{ik_x \alpha' w/2} \frac{\partial}{\partial \alpha'} \left[H_0^{(1)} \left(\frac{\beta}{2} |1 - \alpha'| \right) - H_0^{(1)} \left(\frac{\beta}{2} |1 + \alpha'| \right) \right] \quad (6.75)$$

$$= - \int_{-1}^1 d\alpha' \frac{\partial}{\partial \alpha'} \left\{ \sqrt{1 - (\alpha')^2} e^{ik_x \alpha' w/2} \left[H_0^{(1)} \left(\frac{\beta}{2} |1 - \alpha'| \right) - H_0^{(1)} \left(\frac{\beta}{2} |1 + \alpha'| \right) \right] \right\} + \int_{-1}^1 d\alpha' \frac{\partial}{\partial \alpha'} \left\{ \sqrt{1 - (\alpha')^2} e^{ik_x \alpha' w/2} \right\} \left[H_0^{(1)} \left(\frac{\beta}{2} |1 - \alpha'| \right) - H_0^{(1)} \left(\frac{\beta}{2} |1 + \alpha'| \right) \right]. \quad (6.76)$$

O termo presente na segunda linha da equação anterior é facilmente calculável com recurso ao Teorema Fundamental do Cálculo [122], correspondendo trivialmente a

$$\sqrt{1 - (\alpha')^2} e^{ik_x \alpha' w/2} \left[H_0^{(1)} \left(\frac{\beta}{2} |1 - \alpha'| \right) - H_0^{(1)} \left(\frac{\beta}{2} |1 + \alpha'| \right) \right] \Big|_{\alpha'=-1}^1 = 0. \quad (6.77)$$

Deste modo, realizando a derivada presente na última linha da equação (6.76), a função $G(\beta)$ escreve-se como

$$G(\beta) = \int_{-1}^1 d\alpha' \left[\frac{i e^{ik_x \alpha' w/2} \left\{ [1 - (\alpha')^2] k_x w/2 + i\alpha' \right\}}{\sqrt{1 - (\alpha')^2}} \right] \left[H_0^{(1)} \left(\frac{\beta}{2} |1 - \alpha'| \right) - H_0^{(1)} \left(\frac{\beta}{2} |1 + \alpha'| \right) \right]. \quad (6.78)$$

O integral anterior não tem solução analítica mas, uma vez que está agora livre de derivadas, é muito simples de computar numericamente.

Terminada esta derivação, e recordando as definições das equações (6.73) e (6.78), a equação (6.66) pode ser resolvida para $\chi(\omega)$, obtendo-se o resultado

$$\chi(\omega) = \frac{w^2 \cos(\theta)}{\sqrt{\varepsilon}} \operatorname{sinc} \left(\frac{k_x w}{2} \right) \left\{ \frac{1}{\sigma(\omega)} \frac{\pi w}{2k_x} J_1 \left(\frac{k_x w}{2} \right) + \frac{\omega}{4\varepsilon_0 c^2} \left(\frac{w}{2} \right)^3 F(k_x w) + \frac{w/2}{4\varepsilon \varepsilon_0 \omega} G(k_x w) \right\}^{-1}. \quad (6.79)$$

Conhecida a função $\chi(\omega)$, fica imediatamente determinada a densidade superficial de cargas no grafeno, $K(x)$, através da equação (6.64). A sua dependência espectral está representada no gráfico da figura 6.8.

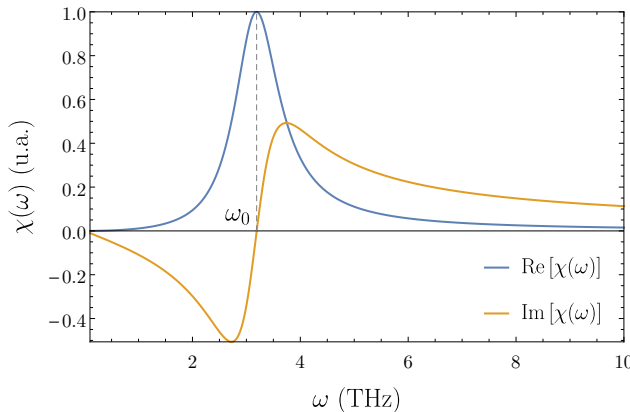


Figura 6.8: Representação gráfica da dependência espectral $\chi(\omega)$ — nas suas partes real (azul) e imaginária (laranja) — da densidade de correntes na fita de grafeno. Utilizaram-se os parâmetros: $w = 4 \mu\text{m}$, $E_F = 0.4 \text{ eV}$, $\Gamma = 4 \text{ meV}$, $\theta = 0$ e $\varepsilon = 4$. A ressonância ocorre para $\omega_0 = 3.18 \text{ THz}$.

Comparando as figuras 6.8 e 6.5, observa-se uma grande semelhança entre as densidades de corrente obtidas nos problemas da rede de difração e da fita de grafeno isolada. Este resultado não é surpreendente, pois a fita considerada neste problema é fisicamente igual às fitas que compunham a rede no sistema anterior. Deste modo, toda a análise realizada à forma obtida para a densidade de corrente nesse problema estende-se naturalmente também a este.

Esta discussão sugere ainda que, neste caso, as ressonâncias se devam igualmente a excitações plasmônicas na fita de grafeno. Para confirmar este resultado, foram novamente registadas as variações da posição da ressonância, ω_0 , com a variação da energia de Fermi do grafeno, E_F , e a largura da fita, w . Seguindo um procedimento análogo ao realizado no problema da rede de difração, concluiu-se desta análise que ω_0 varia proporcionalmente a $n_e^{1/4}$ e \sqrt{q} , como está representado na figura 6.9. Este resultado vem confirmar que a ressonância verificada para $\chi(\omega)$ corresponde, como no caso anterior, à excitação de um plasmão de superfície na fita de grafeno.

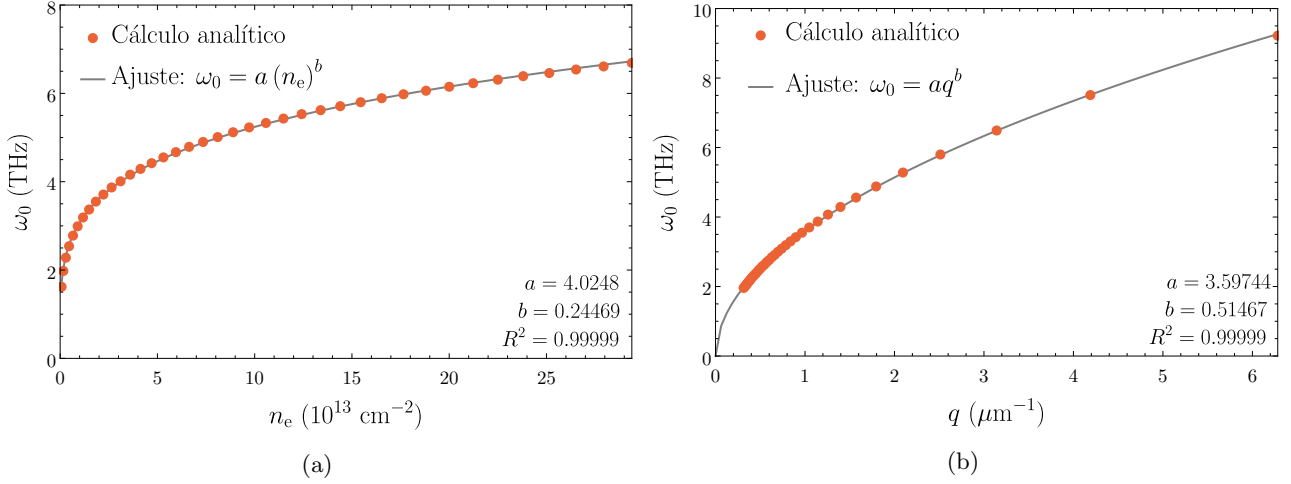


Figura 6.9: Representações gráficas da posição da ressonância ω_0 em função (a) da densidade de portadores de carga no grafeno, n_e , e (b) do momento dos plasmões de superfície, $q \approx \pi/w$. Para ambas as representações, foram utilizados os parâmetros $\Gamma = 4.1$ meV, $\theta = 0$, $\varepsilon = 4$. Adicionalmente, na figura (a) considerou-se $w = 4 \mu\text{m}$, e na figura (b) $E_F = 0.5$ eV. Em ambas as figuras, estão também representados ajustes realizados aos pontos obtidos, com as formas e os parâmetros apresentados na figura.

O potencial de Hertz pode agora ser encontrado através da combinação da equação (6.61) com a equação (6.65), de onde se obtém

$$\boldsymbol{\pi}(\mathbf{r}) = \frac{-\hat{\mathbf{x}}}{4\varepsilon\varepsilon_0\omega} \frac{B_0^i c}{w} \chi(\omega) \int_{-w/2}^{w/2} dx' \sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 - (x')^2} e^{ik_x x'} H_0^{(1)} \left[k \sqrt{(x-x')^2 + y^2} \right]. \quad (6.80)$$

Determinado este potencial, os campos espalhados podem ser calculados através das equações (6.48) e (6.49). Em particular, através da última equação, o campo magnético espalhado em $\mathbf{r} = r \cos(\phi)\hat{\mathbf{x}} + r \sin(\phi)\hat{\mathbf{y}}$ tem o valor

$$\begin{aligned} \mathbf{B}^S(\mathbf{r}) &= -\frac{i\omega\varepsilon}{c^2} \nabla \times \boldsymbol{\pi}(\mathbf{r}) \\ &= iB_0^i \hat{\mathbf{z}} \chi(\omega) \frac{\mu_0 c k r \sin(\phi)}{4w} \int_{-w/2}^{w/2} dx' e^{ik \cos(\theta) x'} \sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 - (x')^2} \frac{H_1^{(1)} \left[k \sqrt{(r \cos(\phi) - x')^2 + r^2 \sin^2(\phi)} \right]}{\sqrt{(r \cos(\phi) - x')^2 + r^2 \sin^2(\phi)}}. \end{aligned} \quad (6.81)$$

Para campo distante, $r \gg x'$ (ou seja, $r \gg w$), e a expressão anterior pode ser simplificada para

$$\mathbf{B}^S(\mathbf{r}) = -B_0^i \frac{i\mu_0 c}{4} \sqrt{\frac{i\pi}{2k}} \chi(\omega) \sin(\phi) \frac{J_1[kw \cos(\theta)/2]}{\cos(\theta)} \frac{e^{ikr}}{\sqrt{r}} \hat{\mathbf{z}}, \quad (6.82)$$

onde se usou a aproximação assintótica [127]

$$H_\alpha^{(1)}(\beta) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi\beta}} \exp \left[i \left(\beta - \frac{\alpha\pi}{2} - \frac{\pi}{4} \right) \right], \quad (6.83)$$

válida para $\beta \gg 1$, e ainda a aproximação $(r \cos(\phi) - x')^2 + r^2 \sin^2(\phi) \approx r^2$. Note-se que, longe da fita, $\mathbf{B}^S(\mathbf{r})$ decai com $1/\sqrt{r}$, como é característico das ondas cilíndricas [136]. Este resultado é coerente com o facto de, quando $w \ll r$, a largura da fita se tornar desprezável, e esta corresponder essencialmente a um fio. No entanto, devido ao factor $\sin(\phi)$ presente na equação (6.82), o campo magnético nunca adquire simetria cilíndrica, ou seja, mesmo no limite em que a fita corresponde a um fio, o campo magnético conserva a informação da sua orientação espacial. Este resultado estende-se também ao campo eléctrico, para o qual, realizando uma análise análoga para $\mathbf{E}^S(\mathbf{r})$, se conclui que, em $r \gg w$, apenas sobrevive uma componente $\hat{\mathbf{x}}$ que decai com $1/\sqrt{r}$.

Os comportamentos agora descritos podem ser facilmente observados nos gráficos da figura 6.10, onde estão representados o campo magnético e o campo eléctrico numa vizinhança da fita.

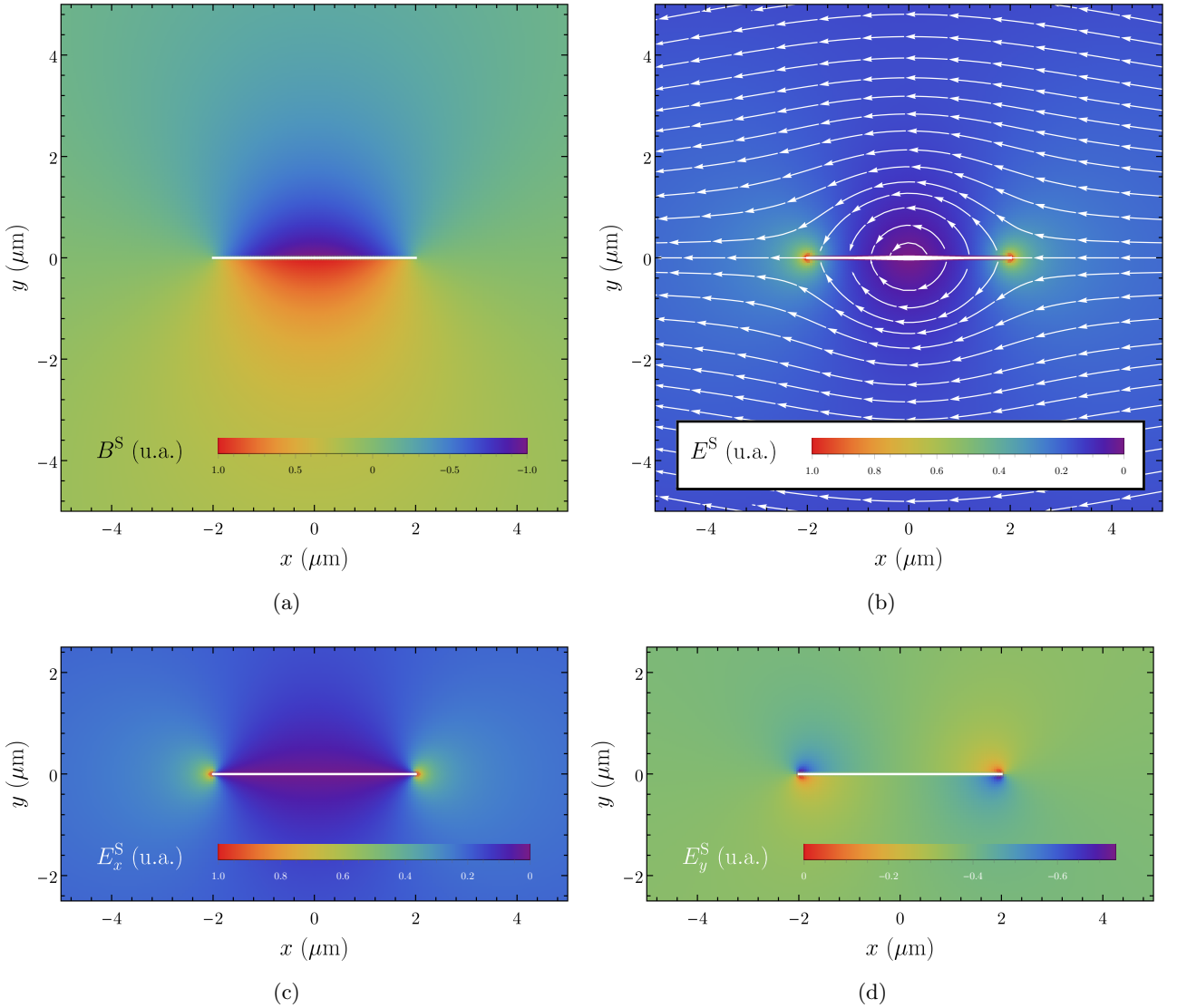


Figura 6.10: Representação gráfica do (a) campo magnético total, (b) campo eléctrico total (e respectivas linhas de campo), (c) componente x do campo eléctrico e (d) componente y do campo eléctrico, para uma fita de grafeno de largura $L = 2 \mu\text{m}$, envolvida num meio dieléctrico de permitividade $\varepsilon = 4$. Os gráficos (a) e (b) estão normalizados ao seu máximo na área representada, enquanto os campos (c) e (d) estão normalizados ao máximo do gráfico (b). Os restantes parâmetros usados foram usados os parâmetros: $E_F = 0.4 \text{ eV}$, $\Gamma = 4.1 \text{ meV}$ e $\theta = 0$. Foi usada, para a radiação incidente, a frequência de ressonância para os parâmetros já apresentados.

Comparando estes gráficos com aqueles obtidos para a rede de difracção, apresentados na figura 6.6, verifica-se que o comportamento obtido para o campo magnético junto da fita isolada é semelhante ao obtido para cada fita da rede de difracção. No entanto, esta observação não é válida para o

campo eléctrico, onde o perfil obtido para as linhas de campo em redor da fita isolada foi ligeiramente diferente daquele observado para a rede. Apesar de, em ambos os casos, se ter observado uma maior acumulação de cargas nas bordas das fitas —como sugerido pela condição de borda—, a interacção “dipolar” ocorre, no primeiro caso, entre as duas bordas da mesma fita, enquanto que, no segundo caso, ocorre entre bordas opostas de fitas contíguas. Esta comparação sugere que a interacção inter-fitas é maior que a interacção intra-fitas. Este comportamento poderá ser devido a uma blindagem desta interacção pelos electrões livres na fita de grafeno, que não existem no espaço entre as diferentes fitas.

Por fim, para um objecto bidimensional iluminado por radiação TM, é usual definir-se uma grandeza

$$\sigma_S^{2D}(\phi, \omega) = \lim_{r \rightarrow \infty} 2\pi r \left| \frac{B_z^S(\mathbf{r})}{B_0^i} \right|^2, \quad (6.84)$$

denominada “secção eficaz de radar” (*radar cross-section*, RCS) ou “comprimento de espalhamento” (*scattering width*) [136, 142], que tem unidades de comprimento e corresponde a uma medida da detectabilidade do campo espalhado pelo objecto por um detector colocado no campo distante, numa determinada coordenada azimutal ϕ . A partir da expressão (6.82), conclui-se facilmente que

$$\sigma_S^{2D}(\phi, \omega) = \left(\frac{\mu_0 c}{4} \right)^2 \frac{\pi^2}{k} |\chi(\omega)|^2 \frac{J_1^2[kw \cos(\theta)/2]}{\cos^2(\theta)} \sin^2(\phi). \quad (6.85)$$

A expressão anterior permite concluir que a RCS é máxima na direcção normal à fita de grafeno independentemente do ângulo de incidência da radiação; por sua vez, um radar colocado no plano da fita de grafeno não o consegue detectar. Este comportamento é visível no gráfico da figura 6.11(a), onde se representou a função (6.84) antes de ser tomado o respectivo limite em r . Esta representação permite observar que, em termos práticos, o limite $r \rightarrow \infty$ é válido a apenas uns micrómetros de distância da fita.

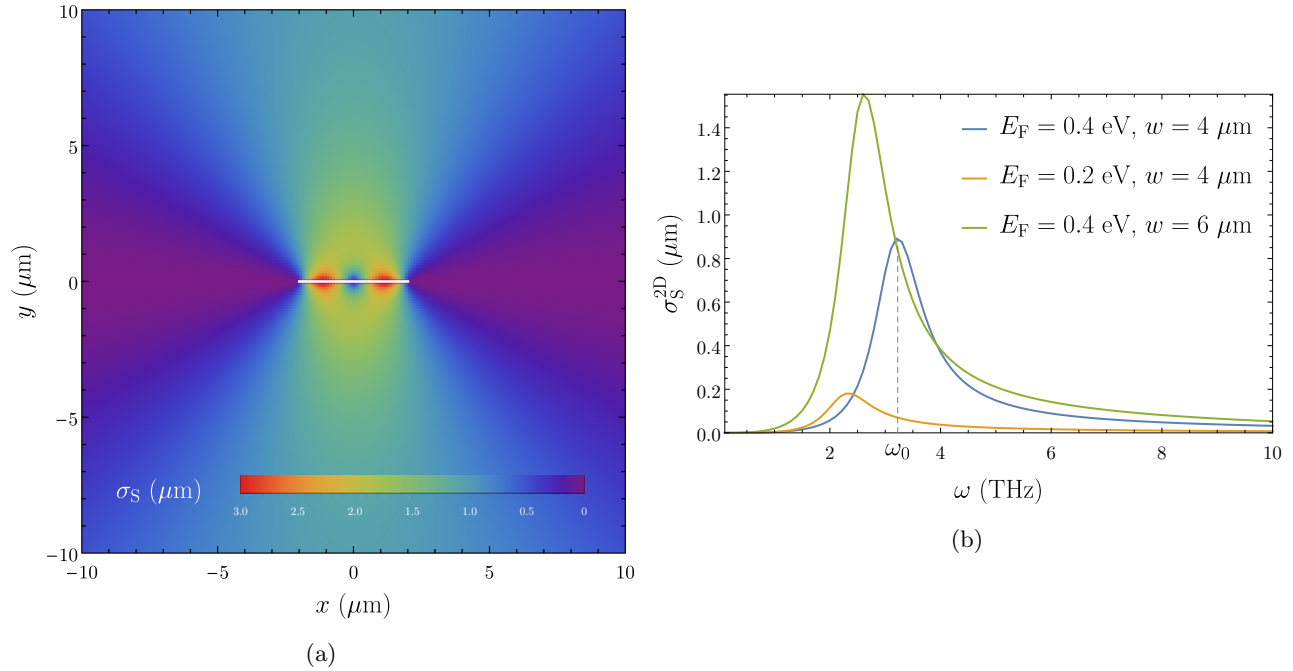


Figura 6.11: Variação (a) espacial [calculada antes de tomar o limite na equação (6.84)] e (b) espectral da secção eficaz de radar para a fita de grafeno. No gráfico (a), a fita de grafeno surge representada por um traço branco, e usaram-se os parâmetros $E_F = 0.4$ eV, $\Gamma = 4.1$ meV, $w = 4$ μm , $\theta = 0$, $\varepsilon = 4$ e a frequência de ressonância para estes parâmetros, $\omega_0 = 3.22$ THz. Na figura (b), e para além dos indicados na figura, usaram-se os parâmetros $\Gamma = 4.1$ meV, $w = 4$ μm , $\theta = 0$ e $\varepsilon = 4$. Nesta figura está assinalada a frequência de ressonância ω_0 utilizada no gráfico da figura (a).

Por sua vez, a variação espectral de σ_S^{2D} é caracterizada por uma forte ressonância numa frequência ω_0 , tal como apresentado no gráfico da figura 6.11(b). Esta ressonância, para uns mesmos parâmetros, ocorre para a mesma frequência observada na figura 6.8,³ a qual, como discutido, é devida à excitação de modos plasmónicos na fita de grafeno. Assim, depreende-se que a excitação de plasmões potencia um maior espalhamento da radiação incidente, o que é consistente com os resultados obtidos no problema da rede de difracção, onde a transparência do sistema diminuía significativamente nesta região. Adicionalmente, o gráfico da figura 6.11(b) permite ainda observar que, naturalmente, a “visibilidade” da fita por um detector aumenta quanto maior o seu tamanho (a largura w) ou a sua energia de Fermi E_F . A posição da ressonância, por sua vez, varia com estes parâmetros da mesma forma que $\chi(\omega)$, coerentemente com a natureza plasmónica da ressonância.

Esta análise dá por terminado o estudo dos problemas de uma rede de difracção composta por fitas de grafeno e o espalhamento de radiação numa fita de grafeno isolada. A resolução de ambos os problemas teve em comum a utilização da condição de borda de modo a simplificar o seu tratamento. Esta técnica provou ser capaz de encontrar soluções analíticas para os problemas considerados, o que tem duas grandes vantagens: não só a sua implementação numérica é muito rápida e leve, como também permite retirar conclusões importantes acerca do comportamento dos sistemas. A validade desta aproximação foi ainda discutida, para o caso da rede de difracção, tendo sido concluído que os resultados obtido são bastante satisfatórios, principalmente se o objectivo é avaliar o comportamento geral do sistema.

³Este resultado segue directamente do facto de a única dependência espectral da RCS provir do termo $|\chi(\omega)|^2$.

Capítulo 7

Conclusões

Em jeito de conclusão, serão, seguidamente, discutidas as principais técnicas e os principais resultados usadas e obtidos ao longo deste trabalho. Esta discussão centrar-se-á nos estudos desenvolvidos nos capítulos 4, 5 e 6, pois aí se concentram as contribuições originais desta dissertação.

Começando pelo capítulo 4, referente ao estudo de uma nanoestrutura com a geometria de uma cunha infinita, a análise deste problema dividiu-se em dois casos distintos: o caso mais simples da cunha isolada, e o caso mais complexo da cunha com um revestimento de grafeno. Para ambos os casos, foi considerado apenas o limite electrostático, para simplificar a sua resolução.

No que respeita a cunha sem grafeno, foram, em primeiro lugar, recuperados os resultados de Dobrzynski e Maradudin [2] relativamente à dispersão dos plasmões de superfície numa cunha metálica envolvida num dieléctrico; adicionalmente, foi demonstrado que estes modos não são suportados se a cunha é dieléctrica.

Por outro lado, no caso da cunha revestida por grafeno, concluiu-se que o problema se complexifica consideravelmente por comparação ao caso mais simples, não sendo possível, nessa situação, encontrar uma solução analítica para a dispersão dos plasmões. Por simplicidade, foi apenas considerado o caso em que a cunha é dieléctrica, e, nessas condições, demonstrou-se que a dispersão dos plasmões na cunha é equivalente à dispersão dos mesmos numa folha plana de grafeno envolvida por um meio dieléctrico com uma determinada permitividade efectiva. Determinou-se ainda que esta permitividade depende apenas da geometria da cunha e da permitividade dos meios envolventes à mesma, sendo independente das características da folha de grafeno. Este resultado tem uma elevada importância pois significa que, para um dado sistema, é necessário determinar apenas uma vez esta permitividade efectiva, e a dispersão fica determinada para qualquer frequência ou energia de Fermi da folha de grafeno.

Para encontrar essa permitividade efectiva, foi desenvolvido um método numérico com base na expansão do potencial em polinómios de Laguerre, o qual provou convergir mais facilmente no caso dos modos ímpares, como discutido no Apêndice G. Os resultados deste método foram comparados com resultados do mesmo problema resolvido através do método de elementos finitos, com recurso ao *software* comercial *COMSOL Multiphysics*, tendo sido obtida uma concordância assinalável [5].

Assim, em suma, pode ser concluído que foi encontrado um método eficiente para a determinação dos modos plasmónicos suportados por uma cunha dieléctrica revestida por grafeno. A abordagem utilizada tem a vantagem de poder ser facilmente adaptada ao problema de um guia de ondas, realizando apenas uma troca dos dois meios envolventes ou, alternativamente, redefinindo adequadamente o ângulo da cunha.

Para o sistema considerado neste trabalho, foi determinado um número reduzido de modos, mas, em princípio, o número de modos bem descritos pode aumentar facilmente considerando mais termos na expansão do potencial; no entanto, este processo implica, naturalmente, um aumento na capacidade de computação necessária. Comparando os resultados apresentados neste trabalho com aqueles apresentados na referência [5], pode observar-se que o método numérico converge mais facilmente para a geometria de guia de ondas. Por fim, é importante referir que este método não é facilmente generalizável para o caso da cunha metálica, o que constitui uma limitação do mesmo.

Seguidamente, no capítulo 5, considerou-se o problema da existência de plasmões de superfície num condutor perfeito. Em primeiro lugar, demonstrou-se que os plasmões de superfície não são suportados por uma superfície lisa perfeitamente condutora. Para contornar este problema, foram introduzidas ranhuras rectangulares nessa superfície, e foram considerados dois casos alternativos: o

caso mais simples, sem grafeno, e o caso mais complexo, onde as ranhuras foram cobertas por tiras deste material.

Começando pelo caso mais simples, demonstrou-se em primeiro lugar que a introdução das ranhuras resulta em que passem a ser suportados modos plasmónicos pelo condutor perfeito. Com base na abordagem de Maradudin, Sambles e Barnes [3], foi calculada a relação de dispersão para os plasmões de superfície, tendo sido encontrados dois modos: um modo subluminal, não-radiativo, e um modo sobreluminal, radiativo, que intersecta a dispersão da luz. De seguida, foi calculado o espectro de reflectância deste sistema, mas determinou-se que, independentemente da sua frequência, toda a radiação incidente na superfície é reflectida pelo condutor. Este comportamento decorre do facto de estar a ser considerado um condutor perfeito descrito por uma constante dieléctrica real e infinita, que é incapaz de absorver energia e consequentemente de excitar plasmões através da incidência de radiação na sua superfície.

Para contornar esta limitação, foi de seguida considerado o caso em que são colocadas tiras de grafeno na interface entre os dieléctricos no interior e exterior das ranhuras. De modo a encontrar os modos plasmónicos permitidos pelo novo sistema, foi adoptado um procedimento semelhante ao anterior, mas a sua resolução numérica provou ser consideravelmente mais complexa. Através do método exacto, foi obtida uma multitude de soluções para o problema; no entanto, destas, apenas duas foram consideradas físicas, por três motivos principais: (i) o comportamento destes dois modos é, por um lado, semelhante ao caso sem grafeno (apenas mais energético, o que é consistente com a comparação entre as interfaces planas metal/dieléctrico e metal/grafeno/dieléctrico, estudadas no capítulo 3) e, por outro lado, destaca-se dos restantes, que são muito planos (quase independentes de q); (ii) apenas essas duas soluções são recuperadas quando é empregue um método aproximado para encontrar os modos próprios do sistema (método esse que provou ser muito preciso no caso sem grafeno); (iii) o terceiro motivo —e aquele determinante para esta conclusão— é de que, quando calculado o espectro de reflectância deste problema (o qual é calculado de forma independente), apenas se identifica uma ressonância consistente com o modo “físico” radiativo.

No entanto, reconhecidamente, esta análise carece de uma prova mais rigorosa que permita, com segurança, descartar os modos “não-físicos” do problema, a qual não foi encontrada no âmbito desta dissertação. Por esse motivo, as conclusões apresentadas relativamente a este comportamento devem ser entendidas como plausíveis, mas não como definitivas —estas correspondem simplesmente a uma interpretação dos resultados, e não a uma afirmação. De modo a clarificar esta questão, esta análise carece de um entendimento mais profundo da Física do problema, pelo que este continuará a ser estudado em trabalho futuro.

Por outro lado, e independentemente desta análise, o espectro de reflectância foi estudado para dois problemas distintos, o que permitiu concluir que os modos plasmónicos deste problema correspondem a hibridizações entre os modos plasmónicos permitidos pelo condutor ou pelo grafeno individualmente; adicionalmente, concluiu-se que se a energia dos plasmões próprios do grafeno e do condutor são da mesma ordem de grandeza, os plasmões híbridos são maioritariamente influenciados pelo condutor; no entanto, se estas energias são muito diferentes, a única ressonância que surge nas curvas de reflexão é a associada exclusivamente ao grafeno, embora o metal tenha um impacto significativo na intensidade do campo dentro das ranhuras.

Por fim, é interessante notar que, em princípio, os resultados encontrados para este problema não sofreriam alterações se, em vez de pequenas tiras, a superfície ranhurada fosse revestida por uma folha de grafeno plana e infinita. Esta expectativa decorre do facto de o campo eléctrico tangente a qualquer interface ser contínuo através da mesma, pelo que, como não existe campo eléctrico tangencial na superfície do condutor, também não existirá campo tangente nessa região se lá existir uma folha de grafeno. Esta observação tem uma elevada importância pois, a nível experimental, é enormemente mais simples revestir uma superfície ranhurada por uma folha de grafeno do que por pequenas tiras colocadas apenas nas ranhuras.

Finalmente, no capítulo 6, foi considerado um problema conceptualmente diferente dos anteriores, pois foram consideradas estruturas exclusivamente compostas por grafeno. Em primeiro lugar, estudou-se uma rede de difracção composta por um arranjo periódico de tiras infinitas deste material, onde

incidia um campo electromagnético com frequência e ângulo de incidência arbitrários. O objectivo deste problema era encontrar uma solução completamente analítica para as propriedades ópticas da rede de difracção —nomeadamente, a reflectância, transmitância e absorvância. Para tal, utilizou-se a condição de borda derivada por Rothwell e Cloud [136] para intuir uma expressão para a densidade superficial de cargas na superfície de cada fita de grafeno. Esta expressão simplificou consideravelmente o problema, que passou a ter uma solução analítica —ao contrário do método exacto, que teria que ser resolvido numericamente. Observou-se deste modo que a fita é essencialmente transparente à radiação excepto na vizinhança de uma determinada frequência, a qual foi identificada como a frequência de excitação de um modo plasmónico na fita de grafeno. Para avaliar a validade da aproximação efectuada, os resultados obtidos foram comparados quer com os obtidos pelo método exacto, quer os obtidos experimentalmente, onde se mostrou que os resultados aproximados foram concordantes com o método numérico (considerado exacto) [4].

De seguida, e de modo a mostrar a versatilidade do método, foi estudado o caso de uma única fita de grafeno isolada. Nesta fita incidia igualmente um campo electromagnético arbitrário, e o objectivo desse problema era determinar de que forma os campos eram espalhados pela interacção com a fita. Foi utilizada, neste problema, uma formulação diferente (baseada nos potenciais electromagnéticos), mas utilizou-se novamente a condição de borda para intuir a densidade superficial de cargas, e a resolução tornou-se, a partir desse ponto, relativamente simples, tendo sido obtidas expressões analíticas para os campos espalhados, e tendo sido novamente identificadas ressonâncias consistentes com excitações plasmónicas na fita.

Assim, demonstrou-se que este método constitui uma alternativa simples e rápida à resolução exacta do problema, permitindo, ao mesmo tempo, obter resultados concordantes. O facto de este permitir obter soluções analíticas permite ainda alcançar uma maior compreensão acerca da Física do problema, nomeadamente perceber qualitativamente como é que os parâmetros do mesmo influenciam os resultados de interesse.

Apêndices

A. Bandas de Energia do Grafeno no Formalismo de Segunda Quantificação

O objectivo deste apêndice é derivar novamente as equações (2.20) e (2.25), correspondentes, respectivamente, à relação de dispersão e às funções de onda que descrevem as bandas de energia do grafeno, utilizando o formalismo de segunda quantificação [113]. Para além de esta demonstração ser mais elegante do que aquela apresentada na secção 2.1, será útil para introduzir este formalismo que será também usado na secção 2.2.

Como visto na secção 2.1, no modelo *tight-binding* considerado, cada átomo só interage com os seus primeiros vizinhos, que no caso do grafeno são três. A energia desta interacção é $-t$. Considerem-se agora operadores de criação de estados de posição nas sub-redes A e B , $a_{\mathbf{R}_n}^\dagger$ e $b_{\mathbf{R}_n}^\dagger$, tais que, se $|0\rangle$ é o estado de vácuo,

$$|\mathbf{R}_n\rangle_A = a_{\mathbf{R}_n}^\dagger |0\rangle, \quad |\mathbf{R}_n\rangle_B = b_{\mathbf{R}_n}^\dagger |0\rangle, \quad (\text{A.1})$$

e ainda os respectivos operadores de destruição associados, $a_{\mathbf{R}_n}$ e $b_{\mathbf{R}_n}$,

$$a_{\mathbf{R}_n} |\mathbf{R}_n\rangle_A = |0\rangle, \quad b_{\mathbf{R}_n} |\mathbf{R}_n\rangle_B = |0\rangle. \quad (\text{A.2})$$

Estes operadores obedecem às regras de anti-comutação canónicas para fermiões [113],

$$\{a_{\mathbf{R}_n}, a_{\mathbf{R}_n}^\dagger\} = \{b_{\mathbf{R}_n}, b_{\mathbf{R}_n}^\dagger\} = 1, \quad (\text{A.3})$$

com todas as outras combinações destes operadores a anti-comutarem. Nesse caso, o Hamiltoniano que descreve a interacção apresentada é dado, em segunda quantificação, por

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\mathbf{R}_n} \sum_{\Delta} \left(a_{\mathbf{R}_n}^\dagger b_{\mathbf{R}_n+\Delta} + a_{\mathbf{R}_n} b_{\mathbf{R}_n+\Delta}^\dagger \right) \quad (\text{A.4})$$

$$= \sum_{\mathbf{R}_n} \sum_{\Delta} \begin{bmatrix} a_{\mathbf{R}_n}^\dagger & b_{\mathbf{R}_n+\Delta}^\dagger \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & -t \\ -t & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_{\mathbf{R}_n} \\ b_{\mathbf{R}_n+\Delta} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.5})$$

onde o somatório em \mathbf{R}_n percorre todas posições dos átomos da sub-rede A , e o somatório em Δ percorre os seus correspondentes primeiros vizinhos, todos da sub-rede B , dados por

$$\Delta \in \{\boldsymbol{\delta}, -\mathbf{a}_2 + \boldsymbol{\delta}, -\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 + \boldsymbol{\delta}\} \equiv G_{\Delta}, \quad (\text{A.6})$$

o que perfaz todas as interacções entre quaisquer dois átomos da rede. A forma da equação (A.5) sugere que a matriz quadrada do seu lado direito corresponde à representação matricial do Hamiltoniano no espaço das posições, escrito na base dos operadores $a_{\mathbf{R}_n}$ e $b_{\mathbf{R}_n+\Delta}$. A sua representação em segunda quantificação preserva os seus elementos de matriz, que são, em particular, nulos entre dois átomos da sub-rede A , $\langle \mathbf{R}_n | \mathcal{H} | \mathbf{R}_m \rangle$, ou dois átomos da sub-rede B , $\langle \mathbf{R}_n + \mathbf{u}_1 | \mathcal{H} | \mathbf{R}_m + \mathbf{u}_2 \rangle$ ($\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2 \in G_{\Delta}$), bem como entre átomos de sub-redes diferentes que não sejam primeiros vizinhos. Por outro lado, no caso de primeiros vizinhos, verifica-se facilmente que $\langle \mathbf{R}_n + \mathbf{u}_1 | \mathcal{H} | \mathbf{R}_n \rangle = \langle \mathbf{R}_m | \mathcal{H} | \mathbf{R}_m + \mathbf{u}_2 \rangle = -t$.

Apesar de este Hamiltoniano descrever as interacções pretendidas, não está ainda diagonalizado. Para tal, considerem-se os operadores de criação e destruição de estados de momento, que se relacionam

com os operadores análogos na base das posições através de transformadas de Fourier

$$a_{\mathbf{R}_n} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} a_{\mathbf{k}}, \quad b_{\mathbf{R}_n} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} b_{\mathbf{k}}, \quad (\text{A.7})$$

e respectivos complexos conjugados. Verifica-se facilmente que estes operadores preservam as relações de anti-comutação canónicas, isto é, todos os anti-comutadores são zero à excepção de

$$\{a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}}^\dagger\} = \{b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}}^\dagger\} = 1. \quad (\text{A.8})$$

Usando as relações (A.7) no Hamiltoniano (A.5), obtém-se

$$\mathcal{H} = \frac{-t}{N} \sum_{\mathbf{R}_n} \sum_{\Delta} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left[e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} a_{\mathbf{k}}^\dagger e^{i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{R}_n+\Delta)} b_{\mathbf{k}'} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n+\Delta)} b_{\mathbf{k}}^\dagger e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_n} a_{\mathbf{k}'} \right] \quad (\text{A.9})$$

$$= \frac{-t}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left[\sum_{\mathbf{R}_n} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_n} \right] \left[\left(\sum_{\Delta} e^{i\mathbf{k}'\cdot\Delta} \right) a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}'} + \left(\sum_{\Delta} e^{-i\mathbf{k}\cdot\Delta} \right) b_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} \right]. \quad (\text{A.10})$$

Notando agora que o somatório em \mathbf{R}_n na equação anterior corresponde simplesmente a $N\delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ (como demonstrado no apêndice A.1), e definindo ainda

$$g(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\Delta} e^{-i\mathbf{k}\cdot\Delta}, \quad (\text{A.11})$$

obtém-se

$$H = -t \sum_{\mathbf{k}} \left[g^*(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} + g(\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \right] \quad (\text{A.12})$$

$$= -t \sum_{\mathbf{k}} \begin{bmatrix} a_{\mathbf{k}}^\dagger & b_{\mathbf{k}}^\dagger \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & g^*(\mathbf{k}) \\ g(\mathbf{k}) & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_{\mathbf{k}} \\ b_{\mathbf{k}} \end{bmatrix}. \quad (\text{A.13})$$

A equação anterior explicita que, na base dos operadores $V \equiv \begin{bmatrix} a_{\mathbf{k}} & b_{\mathbf{k}} \end{bmatrix}^T$, o Hamiltoniano do sistema no espaço dos momentos tem a representação matricial

$$H = -t \begin{bmatrix} 0 & g^*(\mathbf{k}) \\ g(\mathbf{k}) & 0 \end{bmatrix}, \quad (\text{A.14})$$

escrevendo-se, em segunda quantificação, como

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\mathbf{k}} V^\dagger \cdot H \cdot V. \quad (\text{A.15})$$

O objectivo seguinte é encontrar a base na qual o Hamiltoniano anterior é diagonal. Admitindo que U é uma matriz unitária que admite a inversa $U^{-1} = U^\dagger$, então

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\mathbf{k}} V^\dagger \cdot U \cdot U^\dagger \cdot H \cdot U \cdot U^\dagger \cdot V. \quad (\text{A.16})$$

Escrevendo o Hamiltoniano na forma anterior, torna-se evidente que a matriz U^\dagger representa uma transformação linear que torna o Hamiltoniano diagonal na base $V' \equiv U^\dagger \cdot V$, se U for tal que $H' \equiv U^\dagger \cdot H \cdot U$ é uma matriz diagonal. Este é o caso se U for uma matriz composta pelos vectores próprios de H dispostos em colunas. Este é um exercício trivial de Álgebra Linear [143], do qual se obtém que os valores próprios $E_{\pm}(\mathbf{k})$ e os vectores próprios $W_{\pm}(\mathbf{k})$ são dados por

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm |g(\mathbf{k})|, \quad W_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm \sqrt{\frac{g(\mathbf{k})}{g^*(\mathbf{k})}} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.17})$$

pelo que

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \sqrt{\frac{g(\mathbf{k})}{g^*(\mathbf{k})}} & -\sqrt{\frac{g(\mathbf{k})}{g^*(\mathbf{k})}} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.18})$$

e ainda, finalmente,

$$H' = U^\dagger \cdot H \cdot U = \begin{bmatrix} |g(\mathbf{k})| & 0 \\ 0 & -|g(\mathbf{k})| \end{bmatrix}, \quad (\text{A.19})$$

$$V' = U^\dagger \cdot V \equiv \begin{bmatrix} c_{1\mathbf{k}} \\ c_{2\mathbf{k}} \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} a_{\mathbf{k}} + \sqrt{\frac{g^*(\mathbf{k})}{g(\mathbf{k})}} b_{\mathbf{k}} \\ a_{\mathbf{k}} - \sqrt{\frac{g^*(\mathbf{k})}{g(\mathbf{k})}} b_{\mathbf{k}} \end{bmatrix}. \quad (\text{A.20})$$

O Hamiltoniano, na nova base, toma a forma diagonal

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\mathbf{k}} |g(\mathbf{k})| \left[c_{1\mathbf{k}}^\dagger c_{1\mathbf{k}} - c_{2\mathbf{k}}^\dagger c_{2\mathbf{k}} \right], \quad (\text{A.21})$$

onde, por definição, os operadores $c_{1\mathbf{k}}$ e $c_{2\mathbf{k}}$ encontrados, e respectivos complexos conjugados, são chamados operadores de criação e destruição de estados de Wannier [113]. Verifica-se facilmente que estes novos operadores obedecem às relações canónicas de anti-comutação,

$$\{c_{i\mathbf{k}}, c_{j\mathbf{k}}^\dagger\} = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, \quad (\text{A.22})$$

sendo todos os restantes anti-comutadores nulos. Assim, conclui-se que a matriz U^\dagger representa uma transformação canónica da base.

A.1 Soma de Bloch

O objectivo deste sub-apêndice é demonstrar que

$$\sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} = N \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{0}}, \quad (\text{A.23})$$

onde o somatório é sobre o vector posição \mathbf{R}_n de todos os N átomos de uma dada rede, sendo, em três dimensões, dado por

$$\mathbf{R}_n \equiv \mathbf{R}_{n_1, n_2, n_3} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (\text{A.24})$$

e \mathbf{k} é um vector da rede recíproca desta rede,

$$\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_{m_1, m_2, m_3} = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad (\text{A.25})$$

onde os n_i e m_i ($i = 1, 2, 3$) são números inteiros, e N_i é o número de átomos na direcção i , tal que $N = N_1 N_2 N_3$.

O primeiro caso a considerar é aquele no qual $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. Nesse caso, tem-se simplesmente

$$\sum_{\mathbf{R}_n} 1 = N. \quad (\text{A.26})$$

Porém, se $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$, então, fazendo explicitamente o produto interno,

$$\sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} = \sum_{\mathbf{R}_n} \exp \left[i \left(n_1 \frac{m_1}{N_1} \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 + n_2 \frac{m_2}{N_2} \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2 + n_3 \frac{m_3}{N_3} \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{b}_3 \right) \right] \quad (\text{A.27})$$

$$= \left[\sum_{n_1=0}^{N_1-1} \exp \left(2\pi i \frac{n_1 m_1}{N_1} \right) \right] \left[\sum_{n_2=0}^{N_2-1} \exp \left(2\pi i \frac{n_2 m_2}{N_2} \right) \right] \left[\sum_{n_3=0}^{N_3-1} \exp \left(2\pi i \frac{n_3 m_3}{N_3} \right) \right] \quad (\text{A.28})$$

$$= \prod_{j=1}^3 \left[\sum_{n_j=0}^{N_j-1} \exp \left(2\pi i \frac{n_j m_j}{N_j} \right) \right], \quad (\text{A.29})$$

onde, na transição da primeira para a segunda linha da equação anterior, foi usado o facto de que $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \delta_{ij}$. É necessário agora calcular o termo genérico

$$\sum_{n_j=0}^{N_j-1} \exp \left(2\pi i \frac{n_j m_j}{N_j} \right) = \sum_{n_j=0}^{N_j-1} \left[\exp \left(2\pi i \frac{m_j}{N_j} \right) \right]^{n_j}. \quad (\text{A.30})$$

Para tal, considere-se agora a série $\sum_{n=a}^b r^n$, com $b > a$. Através de manipulação algébrica,

$$\sum_{n=a}^b r^n = r \left(r^{a-1} + \sum_{n=a}^b r^n - r^b \right) \Leftrightarrow \sum_{n=a}^b r^n = \frac{r^a - r^{b+1}}{1 - r}. \quad (\text{A.31})$$

Assim, conclui-se que

$$\sum_{n_j=0}^{N_j-1} \left[\exp \left(2\pi i \frac{m_j}{N_j} \right) \right]^{n_j} = \frac{1 - \left[\exp \left(2\pi i \frac{m_j}{N_j} \right) \right]^{N_j}}{1 - \exp \left(2\pi i \frac{m_j}{N_j} \right)} = \frac{1 - \exp(2\pi i m_j)}{1 - \exp \left(2\pi i \frac{m_j}{N_j} \right)} = 0, \quad (\text{A.32})$$

já que m_j é inteiro e, com tal, $\exp(2\pi i m_j) = 1$. Assim, chega-se à conclusão de que, se $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$,

$$\sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} = 0, \quad (\text{A.33})$$

o que, juntamente com o resultado da expressão (A.26), permite demonstrar a equação (A.23).

B. Operador Corrente no Grafeno

Ao longo deste apêndice, será derivada uma expressão para o operador corrente associado ao Hamiltoniano dos electrões do grafeno perto do ponto K dado pela equação (2.34),

$$H = v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}. \quad (\text{B.1})$$

Para tal, começar-se-á por calcular o fluxo de probabilidade associado ao mesmo. Como habitualmente, a probabilidade de uma partícula descrita por uma função de onda $\psi(\mathbf{r})$ (neste caso, um *spinor*) se encontrar numa área A é dada por [111]

$$P = \int_A d^2\mathbf{r} \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), \quad (\text{B.2})$$

pelo que a sua derivada temporal é

$$\frac{dP}{dt} = \int_A d^2\mathbf{r} \left[\frac{d\psi^\dagger(\mathbf{r})}{dt} \psi(\mathbf{r}) + \psi^\dagger(\mathbf{r}) \frac{d\psi(\mathbf{r})}{dt} \right]. \quad (\text{B.3})$$

Por outro lado, através da equação de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{d\psi(\mathbf{r})}{dt} = H\psi(\mathbf{r}), \quad -i\hbar \frac{d\psi^\dagger(\mathbf{r})}{dt} = [H\psi(\mathbf{r})]^\dagger, \quad (\text{B.4})$$

pelo que

$$\frac{dP}{dt} = \int_A d^2\mathbf{r} \left\{ \frac{i}{\hbar} [H\psi(\mathbf{r})]^\dagger \psi(\mathbf{r}) - \frac{i}{\hbar} \psi^\dagger(\mathbf{r}) H\psi(\mathbf{r}) \right\}. \quad (\text{B.5})$$

Uma vez que o operador momento linear se escreve, no espaço real, como $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$ [111], então, usando ainda a expressão (B.1),

$$\frac{dP}{dt} = -v_F \int_A d^2\mathbf{r} \left\{ [\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \psi(\mathbf{r})]^\dagger \psi(\mathbf{r}) + \psi^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \psi(\mathbf{r}) \right\} \quad (\text{B.6})$$

$$= -v_F \int_A d^2\mathbf{r} \nabla \cdot [\psi(\mathbf{r})^\dagger \boldsymbol{\sigma} \psi(\mathbf{r})], \quad (\text{B.7})$$

onde a transição entre a primeira e a segunda linha da equação anterior se demonstra facilmente para um *spinor* genérico, usando a forma explícita das matrizes de Pauli. Uma vez que, pela equação da continuidade, o fluxo de probabilidade \mathbf{J}_p é tal que [38]

$$\frac{dP}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_p = 0, \quad (\text{B.8})$$

chega-se a

$$\mathbf{J}_p = v_F \int_A d^2\mathbf{r} \psi(\mathbf{r})^\dagger \boldsymbol{\sigma} \psi(\mathbf{r}). \quad (\text{B.9})$$

Definindo ainda $\hat{\mathbf{J}}_p$ como o operador fluxo de probabilidade, tal que, para o estado $\psi(\mathbf{r})$,

$$\mathbf{J}_p = \int_A d^2\mathbf{r} \psi(\mathbf{r})^\dagger \hat{\mathbf{J}}_p \psi(\mathbf{r}), \quad (\text{B.10})$$

então

$$\hat{\mathbf{J}}_p = v_F \boldsymbol{\sigma}. \quad (\text{B.11})$$

Por fim, o fluxo de corrente corresponde simplesmente ao fluxo de probabilidade multiplicado pela carga dos portadores da mesma. Neste caso, os portadores são electrões, de carga $-e$, pelo que o operador corrente $\hat{\mathbf{j}}$ é dado por

$$\hat{\mathbf{j}} = -ev_F \boldsymbol{\sigma}. \quad (\text{B.12})$$

C. Distribuição de Fermi-Dirac

O objectivo deste apêndice é deduzir a equação (2.73), correspondente à distribuição de Fermi-Dirac, dada pela média térmica do operador $\hat{N}_\lambda(\mathbf{k}) \equiv a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda}$,

$$N_\lambda(\mathbf{k}) = \langle a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} \rangle. \quad (\text{C.1})$$

Esta média é realizada sobre os estados próprios de um Hamiltoniano H_0 , $|\mathbf{k}\lambda\rangle$, com uma energia $\epsilon_{\mathbf{k}\lambda}$, ao qual corresponde a função de partição Z_0 e o operador matriz densidade $\hat{\rho}_0$,

$$\hat{\rho}_0 = \frac{e^{-(H_0 - \mu \hat{N})/k_B T}}{Z_0}, \quad (\text{C.2})$$

sendo μ o potencial químico do sistema, e $\hat{N} \equiv \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hat{N}_\lambda(\mathbf{k})$ é o operador relativo ao número total de partículas.

Por definição, e usando várias vezes a propriedade cíclica do traço [143, 144],

$$\langle a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \text{Tr} \left[a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} \hat{\rho}_0 \right] \quad (\text{C.3})$$

$$= \frac{1}{Z_0} \sum_{\mathbf{q}\nu} \langle \mathbf{q}\nu | a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} e^{-(H_0 - \mu \hat{N})/k_B T} | \mathbf{q}\nu \rangle \quad (\text{C.4})$$

$$= \frac{1}{Z_0} \sum_{\mathbf{q}\nu} \langle \mathbf{q}\nu | a_{\mathbf{k}\lambda} e^{-(H_0 - \mu \hat{N})/k_B T} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger | \mathbf{q}\nu \rangle \quad (\text{C.5})$$

$$= \frac{1}{Z_0} \sum_{\mathbf{q}\nu} \langle \mathbf{q}\nu | a_{\mathbf{k}\lambda} e^{-(H_0 - \mu \hat{N})/k_B T} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{(H_0 - \mu \hat{N})/k_B T} e^{-(H_0 - \mu \hat{N})/k_B T} | \mathbf{q}\nu \rangle, \quad (\text{C.6})$$

onde, na última linha, se usou o facto evidente de que

$$e^{(H_0 - \mu \hat{N})/k_B T} e^{-(H_0 - \mu \hat{N})/k_B T} | \mathbf{q}\nu \rangle = | \mathbf{q}\nu \rangle. \quad (\text{C.7})$$

Observe-se agora que, para dois operadores genéricos \hat{A} e \hat{B} tais que $[\hat{A}, \hat{B}] = \gamma \hat{B}$, então [145]

$$e^{\hat{B}} \hat{A} e^{-\hat{B}} = e^\gamma \hat{A}. \quad (\text{C.8})$$

Visto que, neste caso,

$$\left[\frac{H_0 - \mu \hat{N}}{k_B T}, a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \right] = \left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \mu}{k_B T} \right) a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger, \quad (\text{C.9})$$

então

$$e^{-(H_0 - \mu \hat{N})/k_B T} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{(H_0 - \mu \hat{N})/k_B T} = e^{-(\epsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \mu)/k_B T} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger. \quad (\text{C.10})$$

Substituindo a relação anterior na equação (C.6), obtém-se

$$\langle a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \frac{1}{Z_0} \sum_{\mathbf{q}\nu} \langle \mathbf{q}\nu | a_{\mathbf{k}\lambda} e^{-(\epsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \mu)/k_B T} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{-(H_0 - \mu \hat{N})/k_B T} | \mathbf{q}\nu \rangle \quad (\text{C.11})$$

$$= e^{-(\epsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \mu)/k_B T} \frac{1}{Z_0} \sum_{\mathbf{q}\nu} \langle \mathbf{q}\nu | e^{-(H_0 - \mu \hat{N})/k_B T} a_{\mathbf{k}\lambda} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger | \mathbf{q}\nu \rangle \quad (\text{C.12})$$

$$= e^{-(\epsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \mu)/k_B T} \langle a_{\mathbf{k}\lambda} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \rangle \quad (\text{C.13})$$

$$= e^{-(\epsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \mu)/k_B T} \left[1 - \langle a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} \rangle \right]. \quad (\text{C.14})$$

Resolvendo a equação anterior para $\langle a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} \rangle$, obtém-se finalmente que

$$N_\lambda(\mathbf{k}) = \langle a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_{\mathbf{k}\lambda} - E_F)/k_B T}}, \quad (\text{C.15})$$

o que corresponde à equação de Fermi-Dirac, e onde o potencial químico μ foi, como habitualmente, renomeado E_F , a energia de Fermi do sistema.

D. Conceitos Úteis de Electromagnetismo

O objectivo do presente apêndice é derivar alguns resultados importantes no âmbito do Electromagnetismo, nomeadamente relativos às condições fronteira dos campos através de uma interface, as propriedades das ondas electromagnéticas, e ainda o conceito de vector de Poynting e a sua aplicabilidade. Esta análise será restrita aos meios dieléctricos lineares¹, com uma permissividade eléctrica $\varepsilon_d = \varepsilon\varepsilon_0$ e uma permeabilidade magnética $\mu_d = \mu\mu_0$ [onde as grandezas com o índice 0 (ε_0 , μ_0) se referem ao vácuo, e os parâmetros sem índice (ε , μ) são parâmetros relativos]. Nessas condições, as equações de Maxwell correspondem localmente às equações [31]

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_d}, \quad (\text{D.1})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (\text{D.2})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (\text{D.3})$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_d \mathbf{J} + \varepsilon_d \mu_d \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (\text{D.4})$$

onde \mathbf{E} e \mathbf{B} são, respectivamente, os campos eléctrico e magnético², e ρ e \mathbf{J} são as densidades locais de carga e corrente (sendo todas estas grandezas, em geral, funções de \mathbf{r} e de t). Esta é a formulação diferencial, ou local, das equações de Maxwell. Alternativamente, é possível recorrer aos Teoremas de Green e de Stokes [122] de modo reescrevê-las numa formulação integral,

$$\oint_S \varepsilon \mathbf{E} \cdot d\mathbf{a} = \frac{1}{\varepsilon_0} \int_V d^3\mathbf{r} \rho, \quad (\text{D.5})$$

$$\oint_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{a} = 0, \quad (\text{D.6})$$

$$\oint_C \mathbf{E} \cdot d\boldsymbol{\ell} = - \int_S \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \cdot d\mathbf{a}, \quad (\text{D.7})$$

$$\oint_C \frac{1}{\mu} \mathbf{B} \cdot d\boldsymbol{\ell} = \int_S \left[\mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right] \cdot d\mathbf{a}. \quad (\text{D.8})$$

Nas primeiras duas equações, S é uma qualquer superfície fechada que engloba o volume V , e $d\mathbf{a} = \hat{\mathbf{n}} da$ é um vector normal a S de comprimento da (elemento de área de S), que aponta para o exterior do volume V . Nas duas últimas equações, C é uma qualquer curva fechada que limita uma superfície aberta S qualquer, $d\boldsymbol{\ell} = \hat{\mathbf{t}} d\ell$ um vector tangencial a C com norma igual ao elemento de linha $d\ell$, e $d\mathbf{a}$ é um vector normal a S de comprimento da , e que aponta segundo a *regra da mão direita*, de acordo com o sentido de integração do contorno [31].

Antes de avançar, é útil observar que, fazendo a divergência da equação (D.4), conjugando-a com a equação (D.1), e observando que a divergência de um rotacional é nula [122], obtém-se que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \quad \int_V d^3\mathbf{r} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \oint_S \mathbf{J} \cdot d\mathbf{a} = 0, \quad (\text{D.9})$$

onde também se escreveu a forma integral da mesma equação, obtida analogamente das equações de Maxwell na forma integral. Esta equação é denominada equação da continuidade (ou de conservação de carga), e significa que a variação da carga num volume V implica a existência de um fluxo de corrente através da sua superfície S .

¹Num meio linear, considera-se que $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$ e $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu$, onde \mathbf{D} é o deslocamento eléctrico e \mathbf{H} é conhecido como vector intensidade do campo magnético.

²Em rigor, o vector \mathbf{B} devia ser indicado como “indução magnética”, mas será apelidado de “campo magnético” por uma questão de simplicidade.

Adicionalmente, por motivos de aplicabilidade prática, importa referir que, no caso dos campos \mathbf{E} e \mathbf{B} variarem harmonicamente no tempo com a mesma função $e^{-i\omega t}$, as equações de Maxwell (D.3) e (D.4) (na ausência de correntes \mathbf{J}) permitem relacioná-los respectivamente por³

$$\mathbf{B} = \frac{1}{i\omega} \nabla \times \mathbf{E}, \quad \mathbf{E} = \frac{ic^2}{\omega\epsilon} \nabla \times \mathbf{B}. \quad (\text{D.10})$$

Com base nestas equações, serão agora apresentados alguns resultados que serão úteis no texto principal deste trabalho.

D.1 Propriedades das Ondas Electromagnéticas

Neste subapêndice, serão determinadas algumas propriedades das ondas electromagnéticas num meio dieléctrico. Será apenas considerado o caso em que não existe densidade de cargas ($\rho = 0$) ou de correntes ($\mathbf{J} = \mathbf{0}$), o que permite simplificar as equações de Maxwell. Nestas condições, fazendo o rotacional da equação (D.3), obtém-se

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{B}). \quad (\text{D.11})$$

Para vectores genéricos \mathbf{A}_1 , \mathbf{A}_2 e \mathbf{A}_3 , tem-se que $\mathbf{A}_1 \times \mathbf{A}_2 \times \mathbf{A}_3 = \mathbf{A}_2(\mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{A}_3) - (\mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{A}_2)\mathbf{A}_3$ [122]. Através desta propriedade, e ainda da equação (D.4), chega-se a

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\nabla^2 \mathbf{E} = -\epsilon_d \mu_d \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}, \quad (\text{D.12})$$

onde se utilizou também, na primeira igualdade, a equação (D.1). Obtém-se então, finalmente,

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \epsilon_d \mu_d \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (\text{D.13})$$

Por outro lado, fazendo o rotacional da equação (D.4) e utilizando a equação (D.2), chega-se analogamente a

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \epsilon_d \mu_d \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0. \quad (\text{D.14})$$

Comparando as equações (D.13) e (D.14), verifica-se, em primeiro lugar, que têm formas idênticas para os campos \mathbf{E} e \mathbf{B} ; em segundo lugar, verifica-se ainda que esta forma corresponde à forma de uma equação de onda genérica se for realizada a associação

$$\epsilon_d \mu_d = \frac{1}{v^2}. \quad (\text{D.15})$$

Deste exercício conclui-se que os campos \mathbf{E} e \mathbf{B} se propagam num determinado meio dieléctrico como uma onda de velocidade $v = (\epsilon_d \mu_d)^{-1/2}$. Visto que, no vácuo, $\epsilon_d = \epsilon_0$ e $\mu_d = \mu_0$, então a velocidade da luz no vácuo é dada por $c = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$. Assim, a velocidade das ondas no meio pode ser relacionada com a velocidade análoga no vácuo por $v = c(\epsilon\mu)^{-1/2}$. Visto que, para meios não-magnéticos (como os que serão sempre considerados ao longo deste trabalho), $\mu = 1$, a relação entre as velocidades no meio e no vácuo toma a forma mais simples $v = c/\sqrt{\epsilon}$, onde ϵ é a permitividade relativa do meio. A partir deste ponto, será sempre considerado que $\mu = 1$.

Introduzindo agora uma grandeza vectorial \mathbf{k} , com unidades de inverso de comprimento, e definindo, a partir desta, a grandeza escalar

$$\omega \equiv kv = \frac{kc}{\sqrt{\epsilon}}, \quad k = |\mathbf{k}|, \quad (\text{D.16})$$

³Antecipando que $(\epsilon_0 \mu_0)^{-1} = c^2$, como será demonstrado posteriormente neste apêndice.

verifica-se facilmente que a solução da equação de onda, para cada um dos campos, pode ser escrita na forma de ondas planas⁴

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}_E \cdot \mathbf{r} - \omega_E t)}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{B}_0 e^{i(\mathbf{k}_B \cdot \mathbf{r} - \omega_B t)}. \quad (\text{D.17})$$

Para determinar completamente as soluções, falta encontrar as constantes do problema, \mathbf{k}_E , \mathbf{k}_B , \mathbf{E}_0 e \mathbf{B}_0 . No entanto, estas constantes não são todas independentes entre si. Usando as duas primeiras equações de Maxwell, (D.1) e (D.2), e notando que, para $\mathbf{C} = \mathbf{E}, \mathbf{B}$, então $\nabla \cdot \mathbf{C} = i\mathbf{k}_C \cdot \mathbf{C}$, estas passam a

$$\mathbf{k}_E \cdot \mathbf{E} = 0, \quad \mathbf{k}_B \cdot \mathbf{B} = 0. \quad (\text{D.18})$$

Assim, as primeiras duas equações de Maxwell restringem: 1) $\mathbf{k}_E \perp \mathbf{E}$ e 2) $\mathbf{k}_B \perp \mathbf{B}$. Por outro lado, as duas últimas equações de Maxwell, (D.3) e (D.4), associadas ao facto de que $\nabla \times \mathbf{C} = i\mathbf{k}_C \times \mathbf{C}$ e $\partial \mathbf{C} / \partial t = -i\omega_C \mathbf{C}$, e ainda às equações (D.15) e (D.16), resultam em

$$\hat{\mathbf{k}}_E \times \mathbf{E} = v\mathbf{B}, \quad \hat{\mathbf{k}}_B \times \mathbf{B} = -\frac{\mathbf{E}}{v}. \quad (\text{D.19})$$

Destas duas equações, conclui-se que: 3) $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$, 4) $\mathbf{k}_E \perp \mathbf{B}$ e 5) $\mathbf{k}_B \perp \mathbf{E}$. Estas 5 relações de perpendicularidade permitem concluir que \mathbf{k}_E e \mathbf{k}_B têm que ter a mesma direcção, simultaneamente perpendicular aos vectores \mathbf{E} e \mathbf{B} . Para além disso, sabendo que $v > 0$, as relações (D.19) indicam que estes vectores devam apontar também no mesmo sentido. Utilizando, finalmente, a expressão (D.3),

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = i\omega_B \mathbf{B}, \quad (\text{D.20})$$

e fazendo o seu rotacional,

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = i\omega_B \nabla \times \mathbf{B} \quad (\text{D.21})$$

$$\Leftrightarrow -\nabla^2 \mathbf{E} = i\frac{\omega_B}{v^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (\text{D.22})$$

$$\Leftrightarrow k_E^2 \mathbf{E} = \frac{\omega_B \omega_E}{v^2} \mathbf{E} \quad (\text{D.23})$$

$$\Rightarrow k_E^2 = \frac{\omega_B \omega_E}{v^2} = k_E k_B, \quad (\text{D.24})$$

conclui-se que $k_E = k_B$. Assim, como se verificou que \mathbf{k}_E e \mathbf{k}_B têm a mesma direcção, sentido e norma, chega-se a que $\mathbf{k}_E = \mathbf{k}_B \equiv \mathbf{k}$. As equações de Maxwell impõem, portanto, que os vectores de onda (e respectivas frequências) dos campos eléctrico e magnético devem ser iguais, ou seja,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{B}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}. \quad (\text{D.25})$$

Como justificado até este ponto, estes campos \mathbf{E} e \mathbf{B} devem ser perpendiculares entre si e perpendiculares a \mathbf{k} , que indica a direcção de propagação das ondas. Para além disso, fazendo o módulo das expressões da equação (D.19), conclui-se que

$$E_0 = vB_0, \quad E_0 = |\mathbf{E}|, \quad B_0 = |\mathbf{B}|. \quad (\text{D.26})$$

Esta relação indica que, em geral, o campo eléctrico é muito mais intenso que o campo magnético (em particular no vácuo, onde $\varepsilon = 1$ e, como tal, a intensidade do campo eléctrico é 8 ordens de grandeza superior à intensidade do campo magnético).

⁴Na realidade, a solução física é apenas a parte real de cada uma das seguintes equações.

D.2 Condições Fronteira Electromagnéticas

De seguida, serão brevemente derivadas as condições fronteira às quais os campos eléctrico e magnético devem obedecer através de uma interface entre dois meios 1 e 2, e que surgem directamente da aplicação das equações de Maxwell. Considere-se, em geral, que em tal interface existe uma densidade superficial de cargas $\sigma(\mathbf{r})$ e uma densidade superficial de correntes $\mathbf{K}(\mathbf{r})$, estando \mathbf{r} restrito à interface. Considere-se ainda que $\hat{\mathbf{n}}$ é um versor normal à interface que aponta do meio 1 para o meio 2. Os campos no meio i serão denotados pelo índice i .

Considere-se, em primeiro lugar, o esquema da figura D.1, onde está representada uma caixa fechada de volume V e superfície $S \equiv S_1 \cup S_2 \cup S_{\text{lat}}$.

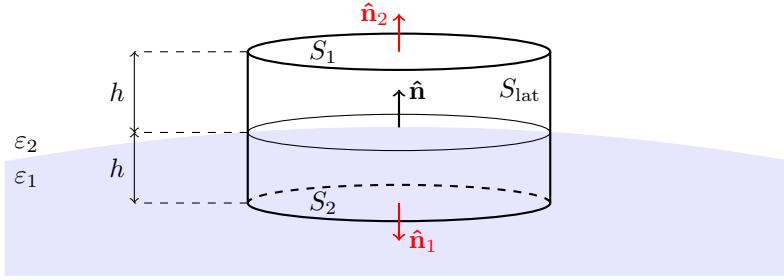


Figura D.1: Representação esquemática de uma interface entre dois meios 1 e 2 e de uma superfície $S = S_1 \cup S_2 \cup S_{\text{lat}}$, contendo um volume V . Os versores não estão representados à escala, pois se assume que a distância h e a área das superfícies S_1 e S_2 (denotada a) são infinitesimais.

Sem perda de generalidade, considera-se que ambas as superfícies S_1 e S_2 têm a mesma área a e a área da interface contida dentro da caixa é Δa (e os versores relativos a cada superfície estão representados na figura). Segundo a equação de Maxwell (D.5), o campo eléctrico \mathbf{E} deve obedecer a

$$\oint_S \varepsilon \mathbf{E} \cdot d\mathbf{a} = \frac{1}{\varepsilon_0} \int_V d^3\mathbf{r} \rho. \quad (\text{D.27})$$

No entanto, no limite em que $h \rightarrow 0$, a contribuição das superfícies laterais para o integral torna-se nula. Adicionalmente, este limite garante que $a = \Delta a$, e ainda que $-\hat{\mathbf{n}}_1 = \hat{\mathbf{n}}_2 = \hat{\mathbf{n}}$. Considerando que Δa é infinitesimal, então pode ser considerado que o campo eléctrico não varia na integração no mesmo, obtendo-se

$$\oint_S \varepsilon \mathbf{E} \cdot d\mathbf{a} = \int_{S_1} \varepsilon_1 \mathbf{E}_1 \cdot d\mathbf{a}_1 + \int_{S_2} \varepsilon_2 \mathbf{E}_2 \cdot d\mathbf{a}_2 = (\varepsilon_2 \mathbf{E}_2 - \varepsilon_1 \mathbf{E}_1) \cdot \hat{\mathbf{n}} \Delta a. \quad (\text{D.28})$$

Por outro lado, o integral do termo do lado direito da equação de Maxwell reduz-se a

$$\int_V d^3\mathbf{r} \rho = \sigma \Delta a. \quad (\text{D.29})$$

A conjugação destes dois resultados permite concluir que

$$(\varepsilon_2 \mathbf{E}_2 - \varepsilon_1 \mathbf{E}_1) \cdot \hat{\mathbf{n}} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0}, \quad (\text{D.30})$$

o que se traduz na descontinuidade da componente normal do campo eléctrico através de uma superfície carregada⁵. A primeira parte deste cálculo estende-se trivialmente à equação de Maxwell (D.6) para o campo magnético, de onde se obtém directamente

$$(\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_1) \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0. \quad (\text{D.31})$$

Conclui-se que a componente normal do campo magnético é sempre contínua através de uma interface.

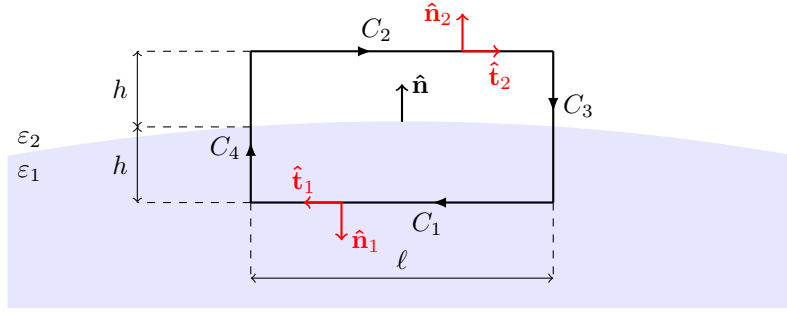


Figura D.2: Representação esquemática de uma interface entre dois meios 1 e 2 e de um caminho de integração arbitrário $C = C_1 \cup C_2 \cup C_3 \cup C_4$. Os versores não estão representados à escala, pois se assume que as distâncias h e ℓ são infinitesimais.

No esquema da figura D.2 está representada uma curva $C = C_1 \cup C_2 \cup C_3 \cup C_4$. As curvas C_1 e C_2 têm comprimento ℓ , enquanto as curvas C_3 e C_4 têm comprimento $2h$. Por sua vez, a componente da interface contida em C tem um comprimento $\Delta\ell$.

Será agora adoptado um procedimento análogo ao anterior. No limite em que $h \rightarrow 0$, torna-se nulo o integral de linha ao longo das curvas C_3 e C_4 . Por outro lado, neste limite, $\ell = \Delta\ell$, $-\hat{\mathbf{n}}_1 = \hat{\mathbf{n}}_2 = \hat{\mathbf{n}}$ e $-\hat{\mathbf{t}}_1 = \hat{\mathbf{t}}_2 \equiv \hat{\mathbf{t}}$. Considerando ainda que $\Delta\ell$ é infinitesimal, o lado esquerdo das equações (D.7) e (D.8) torna-se

$$\oint_C \mathbf{E} \cdot d\boldsymbol{\ell} = \int_{C_1} \mathbf{E}_1 \cdot d\boldsymbol{\ell}_1 + \int_{C_2} \mathbf{E}_2 \cdot d\boldsymbol{\ell}_2 = (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) \cdot \hat{\mathbf{t}}\Delta\ell, \quad (\text{D.32})$$

$$\oint_C \frac{\mathbf{B}}{\mu} \cdot d\boldsymbol{\ell} = \int_{C_1} \frac{\mathbf{B}_1}{\mu_1} \cdot d\boldsymbol{\ell}_1 + \int_{C_2} \frac{\mathbf{B}_2}{\mu_2} \cdot d\boldsymbol{\ell}_2 = \left(\frac{\mathbf{B}_2}{\mu_2} - \frac{\mathbf{B}_1}{\mu_1} \right) \cdot \hat{\mathbf{t}}\Delta\ell. \quad (\text{D.33})$$

Por sua vez, os termos presentes no lado direito das equações (D.7) e (D.8)

$$\int_S \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \cdot d\mathbf{a} = \int_S \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \cdot d\mathbf{a} = 0, \quad (\text{D.34})$$

pois $\partial \mathbf{B} / \partial t$ e $\partial \mathbf{E} / \partial t$ são finitos, e a área de S tende para zero quando $h \rightarrow 0$. No entanto, o mesmo não se aplica à densidade volúmica de correntes \mathbf{J} que, devido à presença da densidade superficial de correntes \mathbf{K} na interface, não tem que ser finita em S , obtendo-se

$$\int_S \mathbf{J} \cdot d\mathbf{a} = \mathbf{K} \cdot \hat{\mathbf{t}}\Delta\ell. \quad (\text{D.35})$$

Da conjugação das equações (D.32)–(D.35), obtém-se as condições fronteira (reescritas em função de $\hat{\mathbf{n}}$, em detrimento de $\hat{\mathbf{t}}$)

$$\hat{\mathbf{n}} \times (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) = 0, \quad (\text{D.36})$$

$$\hat{\mathbf{n}} \times \left(\frac{\mathbf{B}_2}{\mu_2} - \frac{\mathbf{B}_1}{\mu_1} \right) = \mu_0 \mathbf{K}. \quad (\text{D.37})$$

Estas condições determinam que a componente tangencial do campo eléctrico é sempre contínua, enquanto que a componente tangencial do campo magnético tem uma descontinuidade proporcional à densidade superficial de correntes \mathbf{K} presente na interface.

D.3 Reflectância, Transmitância e Absorvância

Para finalizar este apêndice, serão derivadas expressões para a reflectância, transmitância e absorvância de uma onda electromagnética através de uma interface entre dois meios dieléctricos. Para tal, será

⁵Note-se que, na equação (D.30), σ é a densidade de cargas local, medida no ponto onde está a ser avaliada a continuidade dos campos.

brevemente derivado o teorema de Poynting, e discutido o significado físico do vector de Poynting, \mathbf{S} , que advém do mesmo.

Considere-se então, por simplicidade, uma configuração de cargas $\rho(\mathbf{r})$, num volume V que produz, num instante, campos eléctrico e magnético \mathbf{E} e \mathbf{B} . Após um instante dt , a distribuição movimenta-se uma distância $d\ell$, realizando um trabalho igual a

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\ell = \int_V d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot (\mathbf{v}dt) = \int_V d^3\mathbf{r} \rho \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}dt. \quad (\text{D.38})$$

Observando que $\rho\mathbf{v} = \mathbf{J}$ (onde \mathbf{J} é uma densidade de corrente), o trabalho varia no tempo como

$$\frac{dW}{dt} = \int_V d^3\mathbf{r} \mathbf{E} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{\mu_d} \int_V d^3\mathbf{r} \left[\mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{B}) - \mu_d \varepsilon_d \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right], \quad (\text{D.39})$$

onde se usou a equação de Maxwell (D.4). Considerando agora que, para dois vectores genéricos \mathbf{A}_1 e \mathbf{A}_2 , $\nabla \cdot (\mathbf{A}_1 \times \mathbf{A}_2) = \mathbf{A}_2 \cdot (\nabla \times \mathbf{A}_1) - \mathbf{A}_1 \cdot (\nabla \times \mathbf{A}_2)$ [122] e ainda que, para um vector \mathbf{A} cuja orientação não varie no tempo, $\mathbf{A} \cdot (\partial \mathbf{A} / \partial t) = (1/2) \partial |\mathbf{A}|^2 / \partial t$, a expressão anterior pode ser simplificada para

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{\partial}{\partial t} \int_V d^3\mathbf{r} \frac{1}{2} \left[\varepsilon_d E_0^2 + \frac{1}{\mu_d} B_0^2 \right] - \frac{1}{\mu_d} \int_V d^3\mathbf{r} \nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{B}). \quad (\text{D.40})$$

Identificando a energia de um campo electromagnético [30],

$$U = \frac{1}{2} \int_V d^3\mathbf{r} \left[\varepsilon_d E_0^2 + \frac{1}{\mu_d} B_0^2 \right], \quad (\text{D.41})$$

e utilizando o Teorema da Divergência [122] no segundo termo do lado direito, chega-se finalmente a

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial t} - \oint_S \mathbf{S} \cdot d\mathbf{a}, \quad (\text{D.42})$$

onde se define o vector de Poynting,

$$\mathbf{S} \equiv \frac{1}{\mu\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B}. \quad (\text{D.43})$$

À equação (D.42) dá-se o nome de Teorema de Poynting, o qual afirma que qualquer variação da energia no interior de um volume V deve ser traduzida num fluxo de energia através da sua fronteira S . Esta equação reflecte portanto a conservação local de energia, sendo evidente a sua semelhança com a equação da continuidade (D.9).

Deste modo, ao vector de Poynting \mathbf{S} surge associada a interpretação de densidade fluxo de energia de um campo electromagnético. Em particular, para uma onda electromagnética descrita por \mathbf{E} e \mathbf{B} , \mathbf{S} tem a direcção da propagação da onda e a sua norma corresponde à energia transportada por unidade de tempo e de área.

Usualmente, a variação temporal de uma onda electromagnética é descrita por um termo $e^{-i\omega t}$, onde a frequência da onda, ω , é muito elevada (para a escala de interesse deste trabalho —terahertz— é da ordem de 10^{12} s^{-1}). Esta rápida oscilação no tempo permite definir o fluxo de energia (energia por área) como a média temporal do vector de Poynting [135],

$$I = \langle S \rangle = |\langle \mathbf{S} \rangle|. \quad (\text{D.44})$$

Se \mathbf{E} e \mathbf{B} são, como na notação adoptada, vectores complexos e harmónicos no tempo (ou seja, variam com $e^{-i\omega t}$), então é possível demonstrar que [31]

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{2\mu_0} \text{Re}(\mathbf{E} \times \mathbf{B}^*). \quad (\text{D.45})$$

Através da análise realizada até este ponto, torna-se evidente a importância deste conceito para o cálculo de propriedades ópticas das ondas electromagnéticas, nomeadamente a sua reflectância e

transmitância numa superfície —pois estas grandezas não são mais do que as fracções da intensidade incidente que são, respectivamente, reflectida e transmitida. Considere-se então o caso concreto em que os campos magnéticos incidente, reflectido e transmitido (considerando arbitrariamente modos TM na direcção z , e omitindo a componente temporal referida) são descritos como a sobreposição de ondas planas

$$\mathbf{B}^i(\mathbf{r}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n e^{ik_n^i \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{z}}, \quad \mathbf{B}^r(\mathbf{r}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} r_n A_n e^{ik_n^r \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{z}}, \quad \mathbf{B}^t(\mathbf{r}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \tau_n A_n e^{ik_n^t \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{z}}. \quad (\text{D.46})$$

A equação de Maxwell (D.4), na ausência de cargas e correntes livres, impõe que

$$\mathbf{E} = \frac{ic^2}{\omega \varepsilon \mu} \nabla \times \mathbf{B}, \quad (\text{D.47})$$

pelo que, admitindo que a superfície onde ocorre a difracção divide dois meios de permitividades ε_1 e ε_2 (e considerando que $\mu_1 = \mu_2 = 1$), o campo eléctrico associado a cada um dos campos magnéticos anteriores é dado por

$$\mathbf{E}^i(\mathbf{r}) = \frac{c^2}{\omega \varepsilon_1} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n [k_{nx}^i \hat{\mathbf{y}} - k_{ny}^i \hat{\mathbf{x}}] e^{ik_n^i \cdot \mathbf{r}}, \quad \mathbf{E}^r(\mathbf{r}) = \frac{c^2}{\omega \varepsilon_1} \sum_{n=-\infty}^{\infty} r_n A_n [k_{nx}^r \hat{\mathbf{y}} - k_{ny}^r \hat{\mathbf{x}}] e^{ik_n^r \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{D.48})$$

$$\mathbf{E}^t(\mathbf{r}) = \frac{c^2}{\omega \varepsilon_2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \tau_n A_n [k_{nx}^t \hat{\mathbf{y}} - k_{ny}^t \hat{\mathbf{x}}] e^{ik_n^t \cdot \mathbf{r}}. \quad (\text{D.49})$$

Note-se agora que cada campo é descrito como uma sobreposição de ondas planas, as quais são ortogonais entre si, pelo que cada onda é difractada independentemente de todas as outras. Assim, para cada campo, e definindo $k_n^\alpha \equiv |\mathbf{k}_n^\alpha|$ ($\alpha = i, r, t$), o vector de Poynting associado ao n -ésimo modo é dado por

$$\langle \mathbf{S}_n^i \rangle = \frac{c^2}{2\mu_0 \omega \varepsilon_1} |A_n|^2 \mathbf{k}_n^i, \quad I_n^i = |\langle \mathbf{S}_n^i \rangle| = \frac{c^2}{2\mu_0 \omega \varepsilon_1} k_n^i |A_n|^2. \quad (\text{D.50})$$

$$\langle \mathbf{S}_n^r \rangle = \frac{c^2}{2\mu_0 \omega \varepsilon_1} \mathbf{k}_n^r |A_n|^2 |r_n|^2, \quad I_n^r = |\langle \mathbf{S}_n^r \rangle| = \frac{c^2}{2\mu_0 \omega \varepsilon_1} k_n^r |A_n|^2 |r_n|^2, \quad (\text{D.51})$$

$$\langle \mathbf{S}_n^t \rangle = \frac{c^2}{2\mu_0 \omega \varepsilon_2} \mathbf{k}_n^t |A_n|^2 |\tau_n|^2, \quad I_n^t = |\langle \mathbf{S}_n^t \rangle| = \frac{c^2}{2\mu_0 \omega \varepsilon_2} k_n^t |A_n|^2 |\tau_n|^2. \quad (\text{D.52})$$

Por fim, a reflectância \mathcal{R} e a transmitância \mathcal{T} definem-se como o rácio entre a intensidade da radiação incidente e a intensidade da radiação reflectida ou transmitida, respectivamente. Assim, para o modo n ,

$$\mathcal{R}_n = \frac{I_n^r}{I_n^i} = \frac{k_n^r}{k_n^i} |r_n|^2, \quad \mathcal{T}_n = \frac{I_n^t}{I_n^i} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \frac{k_n^t}{k_n^i} |\tau_n|^2. \quad (\text{D.53})$$

Somando a contribuição de cada modo, obtém-se a reflectância e a transmitância totais. No entanto, é necessário observar que estas grandezas são referentes à energia medida em campo distante, pelo que só contribuem para as mesmas os modos que transportam estas energias para longe da superfície —denominados modos propagantes (MP). Desse modo, a reflectância e transmitância totais são dados por

$$\mathcal{R} = \sum_{n \in \text{MP}} \mathcal{R}_n = \sum_{n \in \text{MP}} \frac{k_n^r}{k_n^i} |r_n|^2, \quad (\text{D.54})$$

$$\mathcal{T} = \sum_{n \in \text{MP}} \mathcal{T}_n = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \sum_{n \in \text{MP}} \frac{k_n^t}{k_n^i} |\tau_n|^2. \quad (\text{D.55})$$

Finalmente, pode ainda existir uma componente de energia que não é reflectida ou transmitida, mas antes absorvida pela superfície. Assim, é usual definir também uma absorvância como a fracção de energia que sobra, ou seja,

$$\mathcal{A} = 1 - \mathcal{R} - \mathcal{T}. \quad (\text{D.56})$$

D.4 Potenciais Electromagnéticos e Liberdade de Padrão

Para terminar este apêndice, serão discutidos rapidamente os conceitos de potenciais electromagnéticos e de liberdade de padrão (ou *gauge*).

A observação de que, segundo a equação de Maxwell (D.2), $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ em qualquer meio sugere que o campo magnético se possa escrever como o rotacional de uma qualquer entidade \mathbf{A} ,

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (\text{D.57})$$

uma vez que a divergência de um rotacional é nula [122]. Usando a definição anterior na equação de Maxwell (D.7), obtém-se que

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\nabla \times \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}. \quad (\text{D.58})$$

Visto que o rotacional do gradiente de uma função escalar é nulo [122], então fica claro que, se ϕ é uma qualquer função escalar, a equação anterior implica que

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \nabla \phi. \quad (\text{D.59})$$

As entidades \mathbf{A} e ϕ são habitualmente designadas potencial vector e potencial escalar, respectivamente, e constituem os potenciais electromagnéticos, os quais geram os campos electromagnéticos a partir das equações (D.57) e (D.59).

Note-se, no entanto, que a definição destes potenciais não é única. De facto, se Λ é uma qualquer função escalar, definindo novos potenciais como

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \Lambda, \quad \phi' = \phi - \frac{\partial \Lambda}{\partial t}, \quad (\text{D.60})$$

obtém-se que

$$\mathbf{B}' = \nabla \times \mathbf{A}' = \nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}, \quad (\text{D.61})$$

$$\mathbf{E}' = -\frac{\partial \mathbf{A}'}{\partial t} + \nabla \phi' = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \nabla \phi = \mathbf{E}. \quad (\text{D.62})$$

Assim, conclui-se que a introdução da função Λ na definição dos potenciais electromagnéticos não altera os respectivos campos eléctrico e magnético. A esta liberdade chama-se liberdade de padrão, ou de *gauge*.

E. Modelo de Drude para os Metais

Ao longo deste trabalho serão continuamente consideradas estruturas metálicas, pelo que surge a necessidade de descrever a respectiva permitividade $\varepsilon(\omega)$. Para tal, será usado o modelo desenvolvido por Paul Drude no início do século XX, que descreve os metais como gases de electrões livres [146].

Nesta descrição, os electrões são partículas clássicas que se movem livremente e independentemente uns dos outros e dos núcleos atómicos, à excepção de colisões aleatórias e instantâneas entre estes, que ocorrem com uma taxa τ^{-1} , tal que τ é denominado tempo de relaxação, e é um parâmetro fenomenológico do modelo. Quando é aplicado um campo eléctrico $\mathbf{E}(t)$ da forma

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0(\omega)e^{-i\omega t}, \quad (\text{E.1})$$

a equação de movimento para o momento linear \mathbf{p} dos electrões (com carga $-e$) é¹ [35]

$$\frac{\partial \mathbf{p}(t)}{\partial t} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} - e\mathbf{E}(t). \quad (\text{E.2})$$

Visto que é pretendida uma solução estacionária da forma $\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}$, uma transformada de Fourier da equação anterior resulta em

$$-i\omega \mathbf{p}(\omega) = -\frac{\mathbf{p}(\omega)}{\tau} - e\mathbf{E}_0(\omega), \quad (\text{E.3})$$

o que, resolvendo para $\mathbf{p}(\omega)$, resulta em

$$\mathbf{p}(\omega) = \frac{e\mathbf{E}_0(\omega)}{i\omega - 1/\tau}. \quad (\text{E.4})$$

Por sua vez, $\mathbf{p} = m_e \mathbf{v}$, onde \mathbf{v} é a velocidade e m_e é a massa dos electrões [35]; por outro lado, o movimento dos electrões gera uma densidade de corrente da forma $\mathbf{J} = -en_e \mathbf{v}$, onde n_e é sua densidade electrónica [30]. A combinação destas duas equações com a equação (E.4) resulta em

$$\mathbf{J}(\omega) = -\frac{e^2 n_e}{m_e} \frac{\mathbf{E}_0(\omega)}{i\omega - 1/\tau}. \quad (\text{E.5})$$

Comparando esta equação com a formulação espectral da Lei de Ohm [análoga à equação (2.39)], com a forma $\mathbf{J}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega)$, conclui-se a condutividade dos metais segundo este modelo é dada por

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}, \quad \sigma_0 \equiv \frac{e^2 n_e \tau}{m_e}. \quad (\text{E.6})$$

Considerem-se agora as equações de Maxwell apresentadas no apêndice D. Admitindo que o campo magnético \mathbf{B} tem a mesma dependência temporal que o campo eléctrico \mathbf{E} ($e^{-i\omega t}$), então \mathbf{B} pode escrever-se segundo a equação (D.10). Combinando esta equação com o rotacional da equação (D.4) (repetindo o procedimento adoptado no apêndice D.1), obtém-se que

$$\nabla^2 \mathbf{E} = i\omega\mu_0 \mathbf{J} + \frac{\omega^2 \varepsilon_\infty}{c^2} \mathbf{E}, \quad (\text{E.7})$$

onde ε_∞ é a permitividade do meio na ausência de correntes. Usando ainda a equação (E.5), obtém-se

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \left[\varepsilon_\infty + \frac{i\sigma(\omega)}{\omega\varepsilon_0} \right] \mathbf{E}. \quad (\text{E.8})$$

¹Em rigor, segundo a expressão da força de Lorentz [30], deveria existir também um termo correspondente ao campo magnético associado ao campo eléctrico, mas esse termo foi omitido pois é proporcional a v/c e assume-se que $v \ll c$.

Esta equação tem a estrutura de uma equação de onda semelhante à obtida para o campo eléctrico na ausência de correntes e cargas, dada pela equação (D.13). Assim faz sentido definir uma permissividade efectiva do meio, $\varepsilon(\omega)$, tal que a equação (E.8) tenda para a equação (D.13) quando $\varepsilon \rightarrow \varepsilon(\omega)$. Através desta definição, e usando a equação (E.6), obtém-se finalmente

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\omega/\tau}, \quad \omega_P = \frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 m_e}, \quad (\text{E.9})$$

onde ω_P é a frequência de plasma. Esta é a permissividade de um metal obtida pelo modelo de Drude, e, apesar de muito simples e de ter falhas conceptuais [por exemplo, a equação (E.2) assume implicitamente que os campos são uniformes no espaço, o que não é verdade], descreve razoavelmente bem os metais muitos metais (principalmente os alcalinos) na região dos infravermelhos e dos terahertz [1] —precisamente a gama considerada neste trabalho— bem como alguns semicondutores altamente dopados [147].

No limite das altas frequências (ou seja, $\omega \gg 1/\tau$), a expressão anterior pode ser simplificada para

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2}, \quad (\text{E.10})$$

o que é uma boa aproximação para os metais com menos perdas, usualmente usados em plasmónica, como o ouro e a prata [118]. De facto, note-se que este limite é equivalente ao limite $\tau \rightarrow \infty$, ou seja, ao limite em que o tempo médio entre colisões é infinito; nestas condições, efectivamente não existem colisões, e conseqüentemente não existe dissipação de energia. Por este motivo, é usual definir-se o amortecimento do metal como $\gamma \equiv 1/\tau$ [1], o que, associado ao facto de este termo, na equação (E.9), estar associado a uma unidade imaginária, leva a concluir que o amortecimento de um metal descrito por Drude é controlado pela parte imaginária da sua função dieléctrica.

Na figura E.1, está representado o espectro da permissividade de Drude para os casos da prata e de silício altamente dopado, o que permite observar que a aproximação (E.10) é válida para as frequências mais elevadas em ambos os casos, apesar de estes terem frequências de plasma significativamente diferentes. Por este motivo, será esta a expressão que vai ser utilizada no desenvolvimento do mesmo.

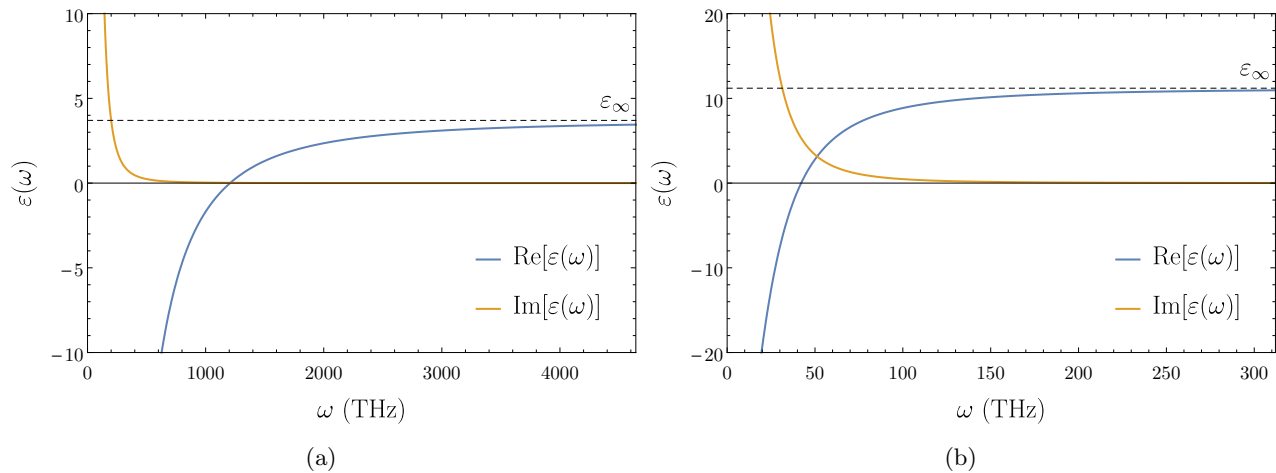


Figura E.1: Representação gráfica das partes real e imaginária da permissividade, obtida pelo modelo de Drude, para (a) prata e (b) silício altamente dopado (com fósforo). Ambos os gráficos estão representados até ao dobro da sua frequência de plasma, o que permite observar que se tratam de escalas completamente diferentes. Parâmetros usados: para a prata, $\omega_P = 9.6 \text{ eV} \sim 2300 \text{ THz}$, $\gamma = 22.8 \text{ meV}$, $\varepsilon_{\text{inf}} = 3.7$ [118, 148]; para o silício, $\omega_P = 156.0 \text{ THz}$, $\gamma = 82.6 \text{ meV}$, $\varepsilon_{\text{inf}} = 11.20$ [120].

F. Funções de Green para a Cunha Revestida por Grafeno

Tal como definido na secção 4.2, as funções de Green do problema da cunha revestida por uma folha de grafeno têm a forma dada pela equação (4.52),

$$\begin{cases} G_{1\lambda}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) = \int_0^\infty d\mu a_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \operatorname{hyp}_\lambda(\mu\theta) K_{i\mu}(qr), & -\beta < \theta < \beta, \quad (\text{F.1a}) \\ G_{2\lambda}^-(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) = \int_0^\infty d\mu \{b_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \operatorname{hyp}_\lambda(\mu\theta) + c_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \operatorname{hyp}_{\bar{\lambda}}(\mu\theta)\} K_{i\mu}(qr), & \beta < \theta < \theta', \quad (\text{F.1b}) \\ G_{2\lambda}^+(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) = \int_0^\infty d\mu d_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \operatorname{hyp}_\lambda[\mu(\pi - \theta)] K_{i\mu}(qr), & \theta' < \theta < 2\pi \quad (\text{F.1c}) \end{cases}$$

onde se definiu

$$\operatorname{hyp}_\lambda(x) \equiv \begin{cases} \cosh(x), & \lambda = e, \\ \sinh(x), & \lambda = o, \end{cases} \quad \bar{\lambda} \equiv \begin{cases} o, & \lambda = e, \\ e, & \lambda = o. \end{cases} \quad (\text{F.2})$$

Estão ainda claras as propriedades

$$\operatorname{hyp}_\lambda(-x) = (1 - 2\delta_{\lambda,o}) \operatorname{hyp}_\lambda(x), \quad \frac{d \operatorname{hyp}_\lambda(x)}{dx} = \operatorname{hyp}_{\bar{\lambda}}(x). \quad (\text{F.3})$$

Neste apêndice, serão determinados os coeficientes $a(\mu, \tilde{\mathbf{r}}'), \dots, d(\mu, \tilde{\mathbf{r}}')$, necessários para caracterizar completamente estas funções.

Como já indicado no texto principal, as funções de Green devem obedecer às condições fronteira indicadas nas equações (4.53), (4.54) e (4.57), aqui condensadas como

$$\begin{cases} G_{1\lambda}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)|_{\theta=\beta} = G_{2\lambda}^-(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)|_{\theta=\beta}, & (\text{F.4a}) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \varepsilon_1 \left. \frac{\partial G_{1\lambda}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)}{\partial \theta} \right|_{\theta=\beta} = \varepsilon_2 \left. \frac{\partial G_{2\lambda}^-(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)}{\partial \theta} \right|_{\theta=\beta}, & (\text{F.4b}) \end{cases}$$

$$\begin{cases} G_{2\lambda}^-(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)|_{\theta=\theta'} = G_{2\lambda}^+(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)|_{\theta=\theta'}, & (\text{F.4c}) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \left[\left. \frac{\partial G_{2\lambda}^+(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)}{\partial \theta} - \frac{\partial G_{2\lambda}^-(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q)}{\partial \theta} \right]_{\theta=\theta'} = -\frac{\delta(r-r')}{\varepsilon_2 \varepsilon_0}. & (\text{F.4d}) \end{cases}$$

As três primeiras condições fronteira estão escritas já na sua forma final, visto que, substituindo explicitamente as expressões (F.1) nestas condições, obtém-se

$$\begin{cases} a_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \operatorname{hyp}_\lambda(\mu\beta) = b_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \sinh(\mu\beta) + c_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \cosh(\mu\beta), & (\text{F.5a}) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \varepsilon_1 a_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \operatorname{hyp}_{\bar{\lambda}}(\mu\beta) = \varepsilon_2 \{b_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \operatorname{hyp}_{\bar{\lambda}}(\mu\beta) + c_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \operatorname{hyp}_\lambda(\mu\beta)\}, & (\text{F.5b}) \end{cases}$$

$$\begin{cases} b_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \operatorname{hyp}_\lambda(\mu\theta') + c_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \operatorname{hyp}_{\bar{\lambda}}(\mu\theta') = d_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \operatorname{hyp}_\lambda[\mu(\theta' - \pi)]. & (\text{F.5c}) \end{cases}$$

Por outro lado, a equação (F.4d) tem ainda que ser reformulada antes de poder ser aplicada, devido à função Delta de Dirac presente na mesma. Para o fazer, é necessário reescrevê-la na sua forma explícita, ou seja,

$$\int_0^\infty d\mu \{d_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \operatorname{hyp}_{\bar{\lambda}}[\mu(\theta' - \pi)] - b_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \cosh(\mu\theta') - c_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \sinh(\mu\theta')\} \mu \frac{K_{i\mu}(qr)}{r} = -\frac{\delta(r-r')}{\varepsilon_2 \varepsilon_0}. \quad (\text{F.6})$$

Multiplicando agora ambos os lados da equação anterior por $K_{i\nu}(qr)$, e integrando a equação em r entre 0 e ∞ , obtém-se o integral [149]

$$\int_0^\infty dr \frac{K_{i\nu}(qr) K_{i\mu}(qr)}{r} = \frac{\pi^2}{2} \frac{\delta(\mu - \nu)}{\nu \sinh(\nu\pi)}, \quad (\text{F.7})$$

pelo que

$$d_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \operatorname{hyp}_{\bar{\lambda}}[\mu(\theta' - \pi)] - b_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \operatorname{hyp}_{\bar{\lambda}}(\mu\theta') - c_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \operatorname{hyp}_\lambda(\mu\theta') = -\frac{2}{\pi^2} \frac{\sinh(\mu\pi)}{\varepsilon_2\varepsilon_0} K_{i\mu}(qr'). \quad (\text{F.8})$$

Desta forma, o Delta de Dirac desaparece, pelo que, agora, torna-se um simples problema de álgebra linear a resolução do sistema composto pelas equações (F.5a)–(F.5c) e (F.8). A solução, para os coeficientes $a_o(\mu, \tilde{\mathbf{r}}')$ e $a_e(\mu, \tilde{\mathbf{r}}')$ é, respectivamente,

$$a_o(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') = \left\{ \frac{2\Lambda \sinh[\mu(\pi - \theta')]}{\sinh(\mu\pi) - \Gamma \sinh[\mu(\pi - 2\beta)]} \right\} \frac{\sinh(\mu\pi)}{\pi^2\varepsilon_2\varepsilon_0} K_{i\mu}(qr'), \quad (\text{F.9})$$

$$a_e(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') = \left\{ \frac{2\Lambda \cosh[\mu(\pi - \theta')]}{\sinh(\mu\pi) + \Gamma \sinh[\mu(\pi - 2\beta)]} \right\} \frac{\sinh(\mu\pi)}{\pi^2\varepsilon_2\varepsilon_0} K_{i\mu}(qr'), \quad (\text{F.10})$$

onde os parâmetros Γ (denominado contraste dielétrico [126]) e Λ são dados por

$$\Gamma \equiv \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}, \quad \Lambda \equiv \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} (1 - \Gamma) = \frac{2\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}. \quad (\text{F.11})$$

Deste modo, as funções de Green par e ímpar para a região 1 (a cunha) ficam totalmente determinadas,

$$G_{1o}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) = 2 \int_0^\infty d\mu \left\{ \frac{\sinh[\mu(\pi - \theta')] \sinh(\mu\theta)}{\sinh(\mu\pi) - \Gamma \sinh[\mu(\pi - 2\beta)]} \right\} \frac{\Lambda \sinh(\mu\pi)}{\pi^2\varepsilon_2\varepsilon_0} K_{i\mu}(qr') K_{i\mu}(qr), \quad (\text{F.12})$$

$$G_{1e}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}', q) = 2 \int_0^\infty d\mu \left\{ \frac{\cosh[\mu(\pi - \theta')] \cosh(\mu\theta)}{\sinh(\mu\pi) + \Gamma \sinh[\mu(\pi - 2\beta)]} \right\} \frac{\Lambda \sinh(\mu\pi)}{\pi^2\varepsilon_2\varepsilon_0} K_{i\mu}(qr') K_{i\mu}(qr). \quad (\text{F.13})$$

Uma vez alcançados estes resultados, importa agora relembrar que, como é bem conhecido, as energias próprias do problema livre (i.e., sem fontes — neste caso, sem o revestimento de grafeno) correspondem aos pólos das respectivas funções de Green [113]. Como já discutido na secção 4.1, o problema livre só admite soluções se a cunha for metálica, ou seja, considerando que ε_1 é uma função da frequência da forma da equação (E.10), obtida pelo modelo de Drude,

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \left(\frac{\omega_P}{\omega} \right)^2, \quad (\text{F.14})$$

onde ω_P é a frequência de plasma do metal. Os pólos de cada função de Green ocorrem para as raízes do seu denominador, pelo que existe um pólo para cada modo par e ímpar, dado respectivamente por

$$\sinh(\mu\pi) \pm \left[\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1(\omega)} \right] \sinh[\mu(\pi - 2\beta)] = 0. \quad (\text{F.15})$$

Resolvendo esta equação para ω , com recurso à equação (F.14), obtém-se as soluções

$$\omega^{(e)}(\mu) = \omega_P \left[\frac{1}{1 + \varepsilon_2\gamma(\mu)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \omega^{(o)}(\mu) = \omega_P \left[\frac{\gamma(\mu)}{\gamma(\mu) + \varepsilon_2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \gamma(\mu) \equiv \frac{\tanh[\mu(\pi - \beta)]}{\tanh(\mu\beta)}, \quad (\text{F.16})$$

que correspondem, respectivamente, às dispersões obtidas para os modos pares e ímpares [cf. equações (4.34a) e (4.34b)] dos plasmões na cunha sem revestimento. Esta análise permite então, por um lado, garantir a consistência das funções de Green obtidas, e, por outro lado, validar um método alternativo (e mais poderoso) para estudar o caso da cunha sem revestimento.

Finalmente, por uma questão de completude, os restantes coeficientes $b_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}'), \dots, d_\lambda(\mu, \tilde{\mathbf{r}}')$ são dados por

$$b_o(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') = \left\{ \frac{[1 - \Gamma \cosh(2\mu\beta)] \sinh[\mu(\theta' - \pi)]}{\sinh(\mu\pi) - \Gamma \sinh[\mu(\pi - 2\beta)]} \right\} \frac{\sinh(\mu\pi)}{\pi^2\varepsilon_2\varepsilon_0} K_{i\mu}(qr'), \quad (\text{F.17})$$

$$b_e(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') = \left\{ \frac{[1 + \Gamma \cosh(2\mu\beta)] \cosh[\mu(\theta' - \pi)]}{\sinh(\mu\pi) + \Gamma \sinh[\mu(\pi - 2\beta)]} \right\} \frac{\sinh(\mu\pi)}{\pi^2 \varepsilon_2 \varepsilon_0} K_{i\mu}(qr'), \quad (\text{F.18})$$

$$c_o(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') = \left\{ \frac{\Gamma \sinh(2\mu\beta) \sinh[\mu(\theta' - \pi)]}{\sinh(\mu\pi) - \Gamma \sinh[\mu(\pi - 2\beta)]} \right\} \frac{\sinh(\mu\pi)}{\pi^2 \varepsilon_2 \varepsilon_0} K_{i\mu}(qr'), \quad (\text{F.19})$$

$$c_e(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') = \left\{ \frac{\Gamma \sinh(2\mu\beta) \cosh[\mu(\theta' - \pi)]}{\sinh(\mu\pi) + \Gamma \sinh[\mu(\pi - 2\beta)]} \right\} \frac{\sinh(\mu\pi)}{\pi^2 \varepsilon_2 \varepsilon_0} K_{i\mu}(qr'), \quad (\text{F.20})$$

$$d_o(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') = \left\{ \frac{\sinh(\mu\theta') + \Gamma \sinh[\mu(\theta' - 2\beta)]}{\sinh(\mu\pi) - \Gamma \sinh[\mu(\pi - 2\beta)]} \right\} \frac{\sinh(\mu\pi)}{\pi^2 \varepsilon_2 \varepsilon_0} K_{i\mu}(qr'), \quad (\text{F.21})$$

$$d_e(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') = \left\{ \frac{\cosh(\mu\theta') - \Gamma \cosh[\mu(\theta' - 2\beta)]}{\sinh(\mu\pi) + \Gamma \sinh[\mu(\pi - 2\beta)]} \right\} \frac{\sinh(\mu\pi)}{\pi^2 \varepsilon_2 \varepsilon_0} K_{i\mu}(qr'). \quad (\text{F.22})$$

Através destas expressões, também as funções de Green $G_{2\lambda}^+$ e $G_{2\lambda}^-$ ficam completamente determinadas, e verifica-se imediatamente que têm, para cada paridade, os mesmos pólos da função $G_{1\lambda}$, o que vem confirmar a consistência dos resultados.

Verifica-se ainda que a dependência de todos estes coeficientes em r' corresponde apenas a um termo separável da forma $K_{i\mu}(qr')$, pelo que estes podem ser denotados por

$$\varsigma(\mu, \tilde{\mathbf{r}}') \equiv \varsigma(\mu, \theta') K_{i\mu}(qr'), \quad \varsigma = \{a, \dots, f\}, \quad (\text{F.23})$$

notação que será adoptada no texto principal de modo a explicitar a dependência dos coeficientes em r' , o que facilitará a compreensão dos cálculos posteriores.

G. Convergência Numérica do Problema da Cunha Revestida por Grafeno

Neste apêndice serão apresentados os resultados de um breve estudo de convergência realizado de modo a validar os resultados apresentados na secção 4.2.

Como descrito na referida secção, a solução do problema é obtida através da determinação dos valores e vectores próprios da matriz

$$\mathbb{P}_N^{(\lambda)} = \begin{bmatrix} P_{00}^{(\lambda)}(\beta, \beta) & P_{01}^{(\lambda)}(\beta, \beta) & \cdots & P_{0N}^{(\lambda)}(\beta, \beta) \\ P_{10}^{(\lambda)}(\beta, \beta) & P_{11}^{(\lambda)}(\beta, \beta) & \cdots & P_{1N}^{(\lambda)}(\beta, \beta) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{N0}^{(\lambda)}(\beta, \beta) & P_{N1}^{(\lambda)}(\beta, \beta) & \cdots & P_{NN}^{(\lambda)}(\beta, \beta) \end{bmatrix}, \quad (\text{G.1})$$

onde os elementos de matriz $P_{mn}^{(\lambda)}(\theta, \theta')$ são dados pela equação (4.83) e N deve tender para infinito. Porém, em termos práticos, não é possível tomar este limite, pelo que o objectivo deste apêndice é estudar a convergência das soluções encontradas com o aumento de N .

Se $P_{mn}^{(\lambda)}(\beta, \beta)$ tendesse para 0 para valores elevados o suficiente de m e n , o problema seria facilmente solúvel, pois, para efeitos práticos, $\mathbb{P}_\infty^{(\lambda)}$ seria aproximadamente igual a $\mathbb{P}_N^{(\lambda)}$ para um N suficientemente elevado. Contudo, este não é o caso, como se pode ver na figura G.1, onde se representa, em forma de uma densidade, a variação de $P_{mn}^{(\lambda)}(\beta, \beta)$ com m e n .

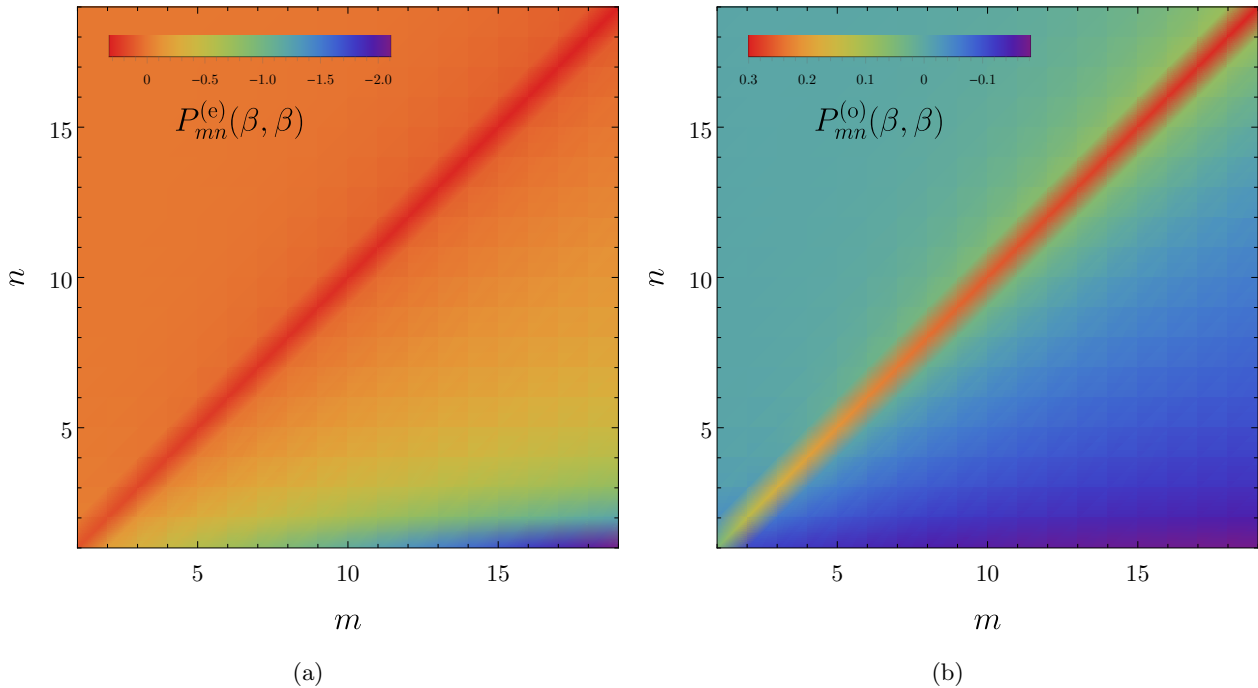


Figura G.1: Representação gráfica da densidade das matrizes (a) $\mathbb{P}^{(e)}$ e (b) $\mathbb{P}^{(o)}$, truncadas a $N = 18$. Estes gráficos foram obtidos calculando o valor de $P_{mn}^{(\lambda)}(\beta, \beta)$ para os valores inteiros de m e n e interpolando para obter a representação nos valores intermédios, de modo a obter uma representação visualmente muito mais informativa.

Como se observa na figura anterior, não só os elementos $P_{mn}^{(\lambda)}(\beta, \beta)$ não tendem para zero, como têm inclusivamente um comportamento crescente em algumas direcções, o que dificulta adicionalmente a abordagem ao problema. Deste modo, nunca será possível resolver totalmente o problema, pois nenhum número N de termos é suficientemente elevado para tal.

No entanto, considere-se o seguinte raciocínio: para um valor N finito, a matriz $\mathbb{P}_N^{(\lambda)}$ tem N valores próprios e N vectores próprios, que descrevem N modos para o problema; assim, sempre que se aumenta o valor de N , surgem modos adicionais. É plausível então supor que, para um N suficientemente grande, a influência das novas linhas e colunas seja cada vez menor¹, o que poderá significar que os primeiros modos comecem a convergir. Os restantes modos não convergirão e, como tal, não deverão representar modos fisicamente aceitáveis.

Para testar esta hipótese, o valor de N foi variado entre 2 e 18, e foram calculados os valores dos valores próprios e vectores próprios para cada valor de N . Começou-se por estudar a estrutura dos valores próprios das matrizes de maior dimensão, os quais tinham uma composição semelhante: eram compostos por um valor próprio que tendia para zero, um número pequeno de valores próprios reais, e os restantes valores próprios (correspondentes aos últimos modos) eram pares complexos conjugados um do outro. Visto que os valores próprios devem ser reais para os modos fisicamente aceitáveis, esta estrutura é consistente com a previsão de que os últimos modos não estão bem descritos. Por outro lado, não faz sentido existir um valor próprio igual a zero, pois significaria que poderiam ser excitados plasmões com frequências nulas e momentos arbitrariamente altos; esta solução será portanto desprezada, tratando-se, provavelmente, apenas de um artifício matemático. Sobram portanto os valores próprios reais; para perceber se estes são soluções fisicamente aceitáveis do problema, foi calculada a evolução dos dois primeiros modos (exceptuando aquele com o valor próprio igual a zero; estes serão identificados daqui em diante como $j = 1$ e $j = 2$) com o aumento de N , como apresentado na figura G.2(a). Visto que, para que o modo esteja bem descrito, é necessário também que os vectores próprios converjam, foi também registada a evolução do primeiro elemento dos vectores próprios associados aos valores próprios $j = 1, 2$ com o aumento de N , apresentada na figura G.2(b).

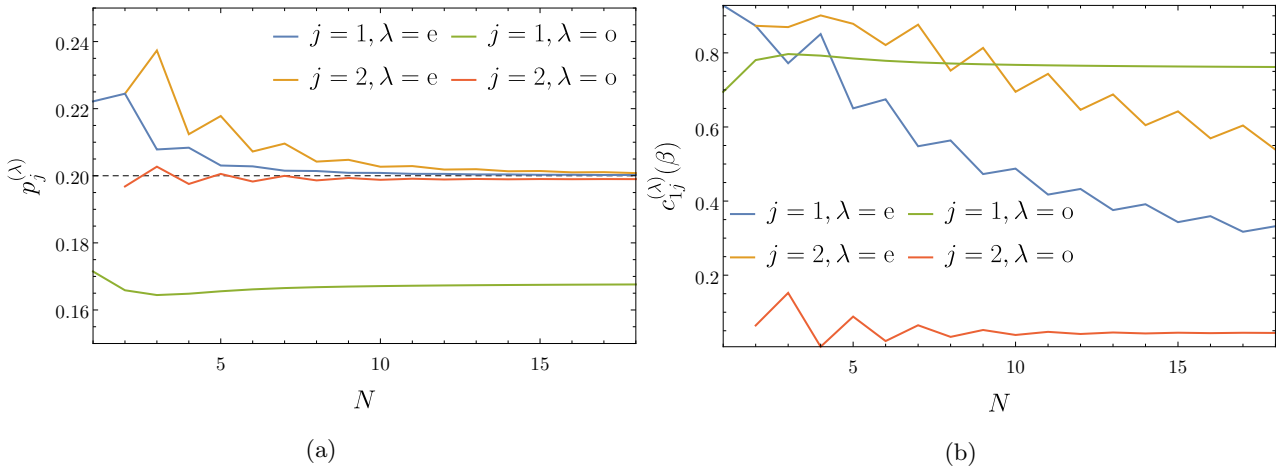


Figura G.2: Representação gráfica da evolução dos (a) valores próprios $p_j^{(\lambda)}$ e (b) o primeiro elemento $c_{1j}^{(\lambda)}(\beta)$ dos vectores próprios $j = 1$ e $j = 2$ da matriz $\mathbb{P}_N^{(\lambda)}$, para ambos os valores de $\lambda = \{e, o\}$. Os parâmetros utilizados foram: $\beta = 10^\circ$, $\varepsilon_1 = 4$, $\varepsilon_2 = 1$, $E_F = 0.5$ eV e $\Gamma = 0$.

Verifica-se agora que, apesar de todos os valores próprios estudados convergirem, apenas o primeiro elemento dos vectores próprios ímpares converge também. Em rigor, não é necessário que cada elemento dos vectores próprios converja individualmente (pois estes, isoladamente, não têm significado físico), mas é necessário que o potencial descrito por esses vectores próprios o faça. Na figura G.3, estão representados os potenciais pares e ímpares nos modos $j = 1$ e $j = 2$ para diferentes valores de N , na superfície da cunha ($\theta = \beta$). Tal como a figura G.2(a) permitia antever, apenas o potencial nos modos ímpares convergiu. Chega-se então a uma conclusão importante: através deste método, e para um número N da ordem do referido, apenas os modos ímpares são bem descritos.

Um motivo que pode ajudar a compreender esta diferença de comportamento é o seguinte: obser-

¹Isto é, aumento N de 4 para 5, ocorre um aumento de 25% na dimensão da matriz, enquanto que um aumento de 14 para 15 corresponde a “apenas” 7%, e assim sucessivamente.

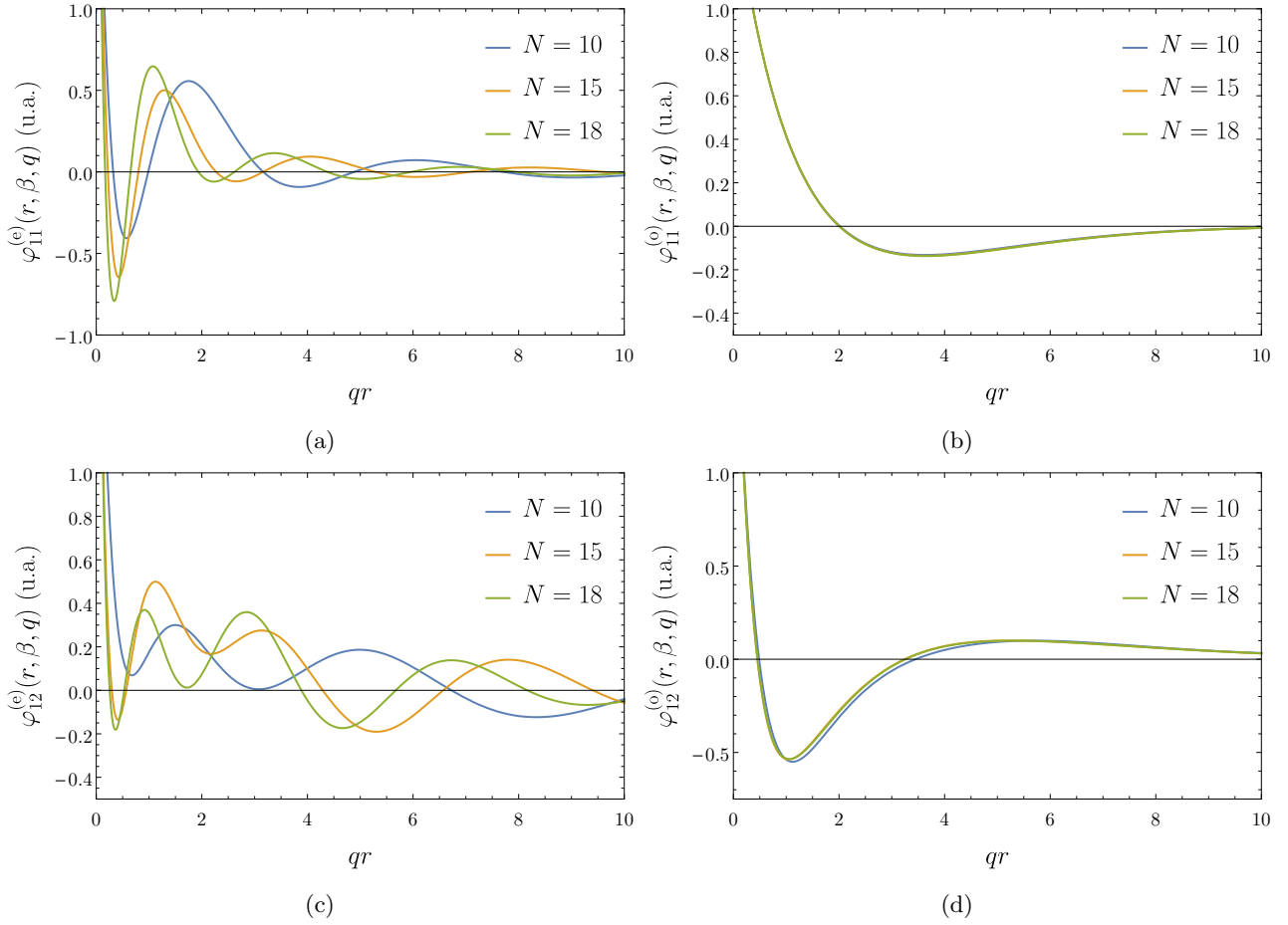


Figura G.3: Representação gráfica do potencial na superfície da cunha ($\theta = \beta$) para os modos (a) $j = 1$, par, (b) $j = 1$, ímpar, (c) $j = 2$, par e (d) $j = 2$, ímpar, em função da dimensão N considerada para a matriz $\mathbb{P}_N^{(\lambda)}$. Os parâmetros utilizados foram: $\beta = 10^\circ$, $\varepsilon_1 = 4$, $\varepsilon_2 = 1$, $E_F = 0.5$ eV e $\Gamma = 0$.

vando a figura G.1, conclui-se que a matriz correspondente aos modos pares cresce muito rapidamente que a matriz correspondente aos modos ímpares (por exemplo, verificar que na região correspondente a um m grande e a um n pequeno, os valores na matriz par são cerca de uma ordem de grandeza superiores aos da matriz ímpar). Isto significa que, sempre que N aumenta, as linhas e colunas adicionadas à matriz par vão ter uma influência muito maior nos valores e vectores próprios do que as linhas e colunas adicionadas à matriz ímpar, o que sugere que estes valores não converjam tão facilmente.

É necessário, porém, salientar que estes resultados são exclusivos dos parâmetros indicados, não sendo, de modo nenhum, gerais. Alterando ε_1 , ε_2 e/ou β (os parâmetros que influenciam a matriz $\mathbb{P}_N^{(\lambda)}$), verifica-se que os resultados obtidos são, em geral, diferentes, existindo inclusivamente, para certas combinações, modos pares bem descritos [5]. Assim, este apêndice pretende apenas ilustrar as dificuldades na aplicação deste método e exemplificar um teste de convergência dos seus resultados —um procedimento necessário em qualquer problema resolvido numericamente. Para além disso, mesmo para os parâmetros considerados, há ainda margem para o melhoramento do método. Para este estudo, foram apenas consideradas matrizes $\mathbb{P}_N^{(\lambda)}$ com uma dimensão até $N = 18$ pois, para valores de N superiores, o tempo de computação começa a aumentar rapidamente; no entanto, esta limitação que pode ser ultrapassada com relativa facilidade com recurso a computadores mais eficientes, o que pode permitir o cálculo eficaz de modos adicionais.

Por fim, resta referir que, apesar de todas as limitações, os resultados provenientes deste método foram recentemente comparados com simulações com base no método de elementos finitos (com recurso ao *software* comercial *COMSOL Multiphysics*), onde se obteve uma concordância notável [5], o que constitui uma evidência sólida da validade e aplicabilidade deste método.

H. Derivação da Condição de Borda

Neste apêndice será derivada uma aproximação, denominada *condição de borda* [136, 150], a qual, sob certas condições, permite descrever o comportamento da densidade superficial de corrente, \mathbf{K}_S , na vizinhança da borda de alguma superfície.

Para tal, considere-se uma cunha condutora de ângulo $2\pi - \beta$, infinita na direcção z , tal como apresentada na figura H.1. O objectivo da demonstração passará, no final, por fazer β tender para 2π , passando a cunha a corresponder a um semi-plano infinito.

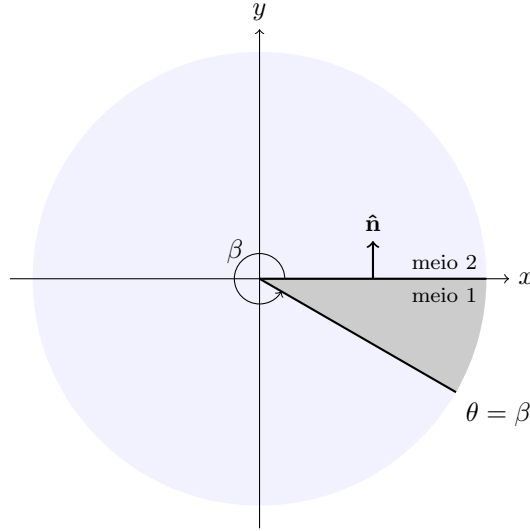


Figura H.1: Representação esquemática da cunha estudada com o objectivo de derivar a condição de borda. Note-se que a cunha é infinita na direcção z , e que o ângulo β pode variar entre 0 e 2π .

Assumindo que a cunha é um condutor perfeito, então o seu potencial eléctrico ϕ_0 é constante, e o campo eléctrico é nulo no seu interior [30]. Sem perda de generalidade, será considerado que $\phi_0 = 0$. Por outro lado, o potencial eléctrico no dieléctrico obedece à equação de Laplace, ou seja,

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = 0. \quad (\text{H.1})$$

Assuma-se agora que este potencial é independente da variável z . Nessas condições, podem ser separadas as variáveis r e θ como $\phi(\mathbf{r}) = R(r)\Theta(\theta)$, e a equação de Laplace toma a forma, em coordenadas cilíndricas,

$$\frac{r}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right] = -\frac{1}{\Theta(\theta)} \frac{\partial^2 \Theta(\theta)}{\partial \theta^2} \equiv \lambda^2. \quad (\text{H.2})$$

Assumindo que $\lambda \neq 0$,¹ a solução para $\Theta(\theta)$ toma imediatamente a forma

$$\Theta(\theta) = A \cos(\lambda\theta) + B \sin(\lambda\theta). \quad (\text{H.3})$$

Por outro lado, a equação diferencial para r toma a forma

$$r^2 \frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + r \frac{\partial R(r)}{\partial r} = \lambda^2 R(r). \quad (\text{H.4})$$

Por substituição, prova-se facilmente que r^λ e $r^{-\lambda}$ são suas soluções particulares da equação anterior, pelo que a solução geral é

$$R(r) = Cr^\lambda + Dr^{-\lambda}. \quad (\text{H.5})$$

¹Apesar de o problema ter uma solução para $\lambda = 0$, é fácil mostrar que a mesma não é compatível com as condições fronteira do problema aqui considerado, discutidas mais à frente.

A expressão para o potencial toma, portanto, a forma

$$\phi_\lambda(\mathbf{r}) = [A \cos(\lambda\theta) + B \sin(\lambda\theta)] [Cr^\lambda + Dr^{-\lambda}], \quad (\text{H.6})$$

onde foi explicitada a dependência no parâmetro λ . Como habitualmente, as constantes A , B , C e D são determinadas pelas condições fronteira do problema. Neste caso, como discutido anteriormente, o potencial à superfície do condutor tem que ser $\phi_0 = 0$, pelo que é necessário impor

1. $\phi(r, \theta = 0) = 0 \Rightarrow A = 0$;
2. $\phi(r, \theta = \beta) = 0 \Rightarrow \lambda = \frac{n\pi}{\beta}$.

Adicionalmente, a solução encontrada deve ser válida para $r = 0$, pelo que é necessário salvaguardar que o potencial não divirja neste ponto —o que implica que $D = 0$. Assim, no final,

$$\phi_n(\mathbf{r}) = C_n \sin\left(\frac{n\pi\theta}{\beta}\right) r^{n\pi/\beta}, \quad (\text{H.7})$$

e, finalmente, a solução geral do problema é

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \sin\left(\frac{n\pi\theta}{\beta}\right) r^{n\pi/\beta}. \quad (\text{H.8})$$

Uma vez encontrado o potencial, é possível encontrar o campo eléctrico, através da expressão $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\phi(\mathbf{r})$, o qual resulta em

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = - \sum_{n=1}^{\infty} C_n r^{n\pi/\beta-1} \left(\frac{n\pi}{\beta}\right) \left[\sin\left(\frac{n\pi\theta}{\beta}\right) \hat{\mathbf{r}} + \cos\left(\frac{n\pi\theta}{\beta}\right) \hat{\boldsymbol{\theta}} \right]. \quad (\text{H.9})$$

Por outro lado, na fronteira entre dois meios lineares distintos 1 e 2, com permitividades relativas ε_1 e ε_2 , o campo eléctrico tem uma descontinuidade da forma da equação (D.30),

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot [\varepsilon_1 \mathbf{E}_1 - \varepsilon_2 \mathbf{E}_2] = \frac{\rho_S}{\varepsilon_0}, \quad (\text{H.10})$$

onde ρ_S é a densidade de cargas na superfície entre os meios, e os campos são calculados nessa superfície. Considere-se agora que o meio 1 é o condutor e o meio 2 é o dieléctrico envolvente, e a superfície correspondente à fronteira entre estes é o plano $\theta = 0$. Consequentemente, para este caso, $\hat{\mathbf{n}} = \hat{\boldsymbol{\theta}}$, com $\theta = 0$. Assim, devido às propriedades dos condutores, $\mathbf{E}_1 = \mathbf{0}$. Assumindo que o dieléctrico tem uma permitividade relativa ε , então

$$-\varepsilon E_\theta(r, \theta = 0) = \frac{\rho_S}{\varepsilon_0}, \quad (\text{H.11})$$

ou seja,

$$\rho_S = \varepsilon \varepsilon_0 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{n\pi}{\beta}\right) C_n r^{n\pi/\beta-1}. \quad (\text{H.12})$$

Na vizinhança do vértice (a *borda*) da cunha ($r \ll 1$), o termo dominante na expressão anterior corresponde a $n = 1$, pelo que é possível aproximar, nesta região,

$$\rho_S \propto r^{\pi/\beta-1}. \quad (\text{H.13})$$

É este o comportamento verificado para a densidade de carga superficial na vizinhança de um vértice. Note-se que, para $\beta > \pi$ (como se verifica numa cunha), as cargas têm tendência a acumular-se no vértice, enquanto que, para $\beta < \pi$ (caso correspondente a um guia de ondas), as cargas têm

tendência a afastar-se do vértice. Para $\beta = \pi$, as cargas distribuem-se uniformemente na superfície, como esperado pela simetria do problema, nessa situação.

Contudo, o objectivo principal deste apêndice é estender este resultado para a densidade superficial de correntes, $\mathbf{K}_S = K_S^r \hat{\mathbf{r}} + K_S^z \hat{\mathbf{z}}$. Para tal, considere-se agora a equação da continuidade (D.9) na superfície entre os dois meios,

$$\nabla \cdot \mathbf{K}_S + \frac{\partial \rho_S}{\partial t} = 0. \quad (\text{H.14})$$

É necessário, agora, introduzir duas assumções: em primeiro lugar, que as cargas evoluem harmonicamente no tempo, isto é, $\rho(t) \sim e^{-i\omega t}$; em segundo lugar, que a corrente varia apenas na direcção r , isto é, $\mathbf{K}_S = \mathbf{K}_S(r)$.² Nestas condições, a equação da continuidade toma a forma

$$\frac{\partial K_S^r(r)}{\partial r} = i\omega \rho_S(r) = i\omega \varepsilon \varepsilon_0 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{n\pi}{\beta} \right) C_n r^{n\pi/\beta - 1}. \quad (\text{H.15})$$

Integrando a equação anterior, obtém-se

$$K_S^r(r) = i\omega \varepsilon \varepsilon_0 \sum_{n=1}^{\infty} C_n r^{n\pi/\beta}. \quad (\text{H.16})$$

No mesmo limite considerado anteriormente, isto é, $r \ll 1$, o somatório anterior é dominado pelo termo correspondente a $n = 1$, pelo que, neste limite,

$$K_S^r \propto r^{\pi/\beta}. \quad (\text{H.17})$$

Assim, ao contrário da densidade de cargas, a densidade de correntes acumulam-se no vértice para $\beta > \pi$ e afastam-se do vértice quando $\beta < \pi$ —o que corresponde, naturalmente, a uma consequência directa da equação da continuidade. Para $\beta = \pi$, as correntes distribuem-se, mais uma vez, uniformemente na superfície.

Por fim, interessa particularizar esta demonstração para o caso limite em que a cunha passa apenas a uma tira semi-infinita, ou seja, $\beta = 2\pi$. Neste caso, obtém-se os resultados

$$\rho_S \propto r^{-1/2}, \quad K_S^r \propto r^{1/2}, \quad (\text{H.18})$$

perto da *borda* da tira. Está, portanto, demonstrada a condição de borda.

²Esta consideração é plausível já que foram procuradas soluções para o potencial que não dependessem de z —assim, o mesmo deve ocorrer para as correntes obtidas a partir dessas soluções.

I. Reflectância e Transmitância de uma Folha de Grafeno

Neste apêndice, serão derivadas expressões analíticas para a reflectância, transmitância e absorvância de uma folha de grafeno plana e infinita, posicionada entre dois meios dieléctricos uniformes e infinitos, com permitividades relativas ε_1 e ε_2 , em função da frequência ω da radiação incidente.

Será considerado apenas o caso da incidência normal, por simplicidade. Neste caso, todas as ondas –incidente, reflectida e transmitida– propagar-se-ão perpendicularmente à folha de grafeno. Admitindo soluções do tipo TM, então os campos magnéticos destas ondas terão a forma

$$\mathbf{B}^i = B_0^i e^{ik^i y} \hat{\mathbf{z}}, \quad \mathbf{B}^r = r B_0^i e^{-ik^r y} \hat{\mathbf{z}}, \quad \mathbf{B}^t = \tau B_0^i e^{ik^t y} \hat{\mathbf{z}}, \quad (\text{I.1})$$

onde os índices ‘i’, ‘r’ e ‘t’ denotam, respectivamente, as ondas incidente, reflectida e transmitida, e, em todas elas, está implícita uma variação temporal harmónica da forma $e^{-i\omega t}$. Uma vez que os campos magnéticos, tal como imposto pelas equações de Maxwell, devem obedecer a uma equação de onda da forma (D.14), então, conclui-se que

$$k^i = k^r = \frac{\sqrt{\varepsilon_1} \omega}{c}, \quad k^t = \frac{\sqrt{\varepsilon_2} \omega}{c}. \quad (\text{I.2})$$

Por outro lado, a partir da equação (D.10), vem que

$$\mathbf{E}^i = -\frac{B_0^i k^i c^2}{\varepsilon_1 \omega} e^{ik^i y} \hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{E}^r = r \frac{B_0^i k^r c^2}{\varepsilon_1 \omega} e^{-ik^r y} \hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{E}^t = -\tau \frac{B_0^i k^i c^2}{\varepsilon_2 \omega} e^{ik^t y} \hat{\mathbf{x}}. \quad (\text{I.3})$$

Note-se que, até agora, ainda não são conhecidos os coeficientes r e τ . Para tal, é necessário recorrer às condições fronteira do problema. A primeira, segundo a equação (D.36), refere-se à continuidade da componente tangencial do campo eléctrico,

$$E_x^i(x) + E_x^r(x) = E_x^t(x), \quad (\text{I.4})$$

onde a equação anterior é avaliada em $y = 0$ (plano do grafeno). Substituindo as equações (I.3) na condição anterior, obtém-se

$$-k^i + rk^r = -\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \tau k^t, \quad (\text{I.5})$$

ou, utilizando as expressões (I.2),

$$1 - r = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} \tau. \quad (\text{I.6})$$

A segunda condição fronteira corresponde à descontinuidade da componente normal do campo magnético através de uma superfície carregada, como ditado pela equação (D.37). Se, nesta superfície, existe uma densidade de corrente $K(\omega, x)$, então, em $y = 0$,

$$B_z^i(x) + B_z^r(x) - B_z^t(x) = -\mu_0 K(\omega, x). \quad (\text{I.7})$$

Para avaliar $K(\omega, x)$, é importante lembrar que, segundo a Lei de Ohm (2.39), se $\sigma(\omega)$ é a condutividade na superfície, então

$$K(\omega, x) = \sigma(\omega) E_x(x). \quad (\text{I.8})$$

Deste modo, a segunda condição fronteira pode ser reescrita como

$$B_z^i(x) + B_z^r(x) - B_z^t(x) = -\mu_0 \sigma(\omega) E_x^t(x). \quad (\text{I.9})$$

Utilizando as expressões (I.1) e (I.3), a equação anterior permite obter que

$$1 + r - \tau = \tau \frac{k^t}{\varepsilon_0 \varepsilon_2 \omega}. \quad (\text{I.10})$$

Utilizando as expressões (I.2) e (I.6), a expressão anterior pode ser reordenada, ficando com a forma

$$\tau = \frac{2\sqrt{\varepsilon_2}}{\frac{\sigma(\omega)}{c\varepsilon_0} + \sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2}}, \quad r = 1 - \frac{2\sqrt{\varepsilon_1}}{\frac{\sigma(\omega)}{c\varepsilon_0} + \sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2}}. \quad (\text{I.11})$$

Neste ponto, estão já completamente caracterizados os campos eléctricos e magnéticos incidentes, transmitidos e reflectidos. O passo seguinte desta demonstração é calcular a reflectância, transmitância e absorvância que se definem, respectivamente, como as fracções da energia incidente que são reflectidas, transmitidas ou absorvidas. Estas grandezas foram já estudadas no apêndice D.3, onde se determinou que eram dadas pelas equações (D.54), (D.55) e (D.56), as quais, adaptadas a este caso concreto, têm a forma

$$\mathcal{R}(\omega) = \frac{k^r}{k^i} |r|^2 = \left[1 - \frac{2\sqrt{\varepsilon_1}}{\frac{\sigma(\omega)}{c\varepsilon_0} + \sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2}} \right]^2, \quad (\text{I.12})$$

$$\mathcal{T}(\omega) = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \frac{k^t}{k^i} |\tau|^2 = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} \left[\frac{2\sqrt{\varepsilon_2}}{\frac{\sigma(\omega)}{c\varepsilon_0} + \sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2}} \right]^2. \quad (\text{I.13})$$

As expressões para a reflectância e a transmitância de uma folha de grafeno estão agora encontradas. A absorvância, por sua vez, corresponde à fracção da energia que não é reflectida nem transmitida, ou seja,

$$\mathcal{A}(\omega) = 1 - \mathcal{R}(\omega) - \mathcal{T}(\omega). \quad (\text{I.14})$$

É importante notar que toda a dependência destas funções em ω advém apenas da condutividade do grafeno, a qual é dada pela equação (2.93),

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2}{\pi\hbar} \left(\frac{E_F}{\Gamma - i\hbar\omega} \right). \quad (\text{I.15})$$

Na figura I.1, estão representados dois exemplos destas funções, para parâmetros E_F e Γ típicos, e para dois conjuntos de meios diferentes.

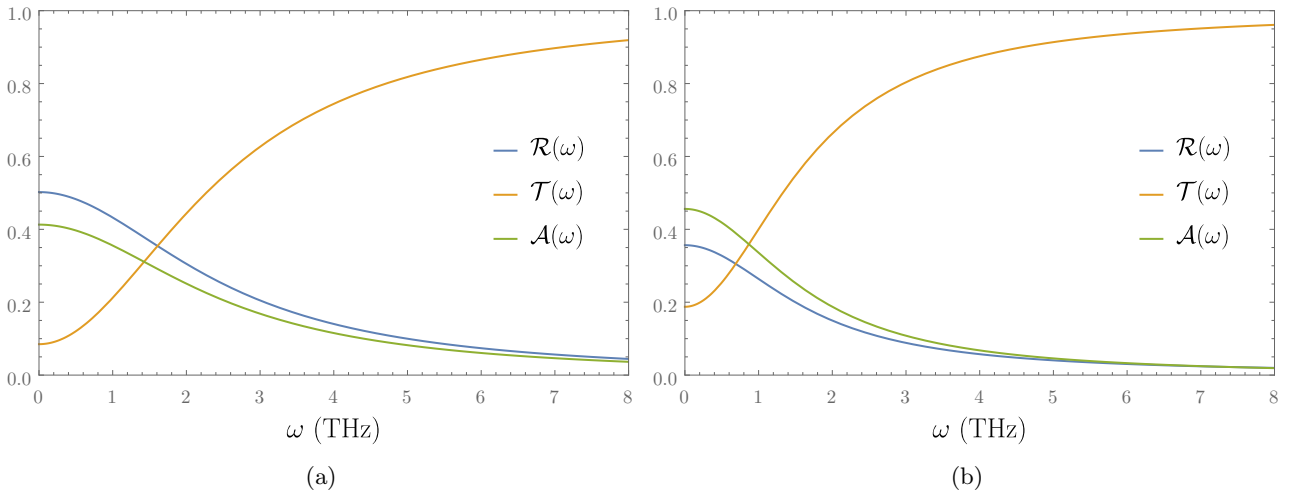


Figura I.1: Representações gráficas de \mathcal{R} , \mathcal{T} e \mathcal{A} , em função de ω , para os valores típicos $E_F = 0.5$ eV e $\Gamma = 3$ meV, e para (a) $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 1$ e (b) $\varepsilon_1 = 3$, $\varepsilon_2 = 4$. Compare-se, em particular, as curvas de \mathcal{R} e \mathcal{A} para ambos os casos.

Por fim, note-se que, no caso em que não existe grafeno [ou seja, $\sigma(\omega) = 0$], obtém-se as expressões para a reflectância e a transmitância da radiação entre dois meios com permitividades diferentes com a forma

$$\mathcal{R} = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2}} \right)^2, \quad \mathcal{T} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} \left(\frac{2\sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2}} \right)^2. \quad (\text{I.16})$$

A análise das expressões anteriores permite notar, em primeiro lugar, que $\mathcal{R} + \mathcal{T} = 1$, ou seja, $\mathcal{A} = 0$ —o que faz sentido, uma vez que não existe, entre os meios, nenhum “suporte” para absorver a radiação.

Em segundo lugar, verifica-se que estas expressões se tornam independentes da frequência da radiação incidente, dependendo apenas das características dos meios. Adicionalmente, nota-se ainda que as expressões anteriores podem ser escritas exclusivamente em função do rácio $\varepsilon_2/\varepsilon_1$, ou seja, estas não dependem individualmente das características de cada um dos meios, mas apenas do rácio entre as suas permitividades. Definindo $\xi \equiv \varepsilon_2/\varepsilon_1$, as expressões ficam

$$\mathcal{R}(\xi) = \left(\frac{\sqrt{\xi} - 1}{\sqrt{\xi} + 1} \right)^2, \quad \mathcal{T}(\xi) = \sqrt{\xi} \left(\frac{2}{\sqrt{\xi} + 1} \right)^2. \quad (\text{I.17})$$

Um pouco menos óbvio, mas também pertinente, e facilmente verificável, é o facto de que $\mathcal{R}(\xi) = \mathcal{R}(1/\xi)$ [e idem para $\mathcal{T}(\xi)$], o que significa que estas propriedades não se alteram através da troca $\varepsilon_1 \leftrightarrow \varepsilon_2$. Isto significa que a reflectância e a transmitância são independentes do lado a partir do qual a radiação incide.

Finalmente, a propriedade anterior é trivial para $\xi = 1$, caso particular em que $\mathcal{R} = 0$ e $\mathcal{T} = 1$. Neste caso, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, pelo que, de facto, não existe nenhuma mudança de meio por parte da radiação, não fazendo sentido que esta seja reflectida em algum ponto. O caso oposto a este ocorre quando ξ (ou $1/\xi$) tende para ∞ (ou 0); neste caso, uma das permitividades torna-se muito maior que a outra, ou seja, um dos meios é opticamente muito mais denso que o outro, reflectindo quase totalmente a radiação.

Para terminar este apêndice, está representada na figura I.2 a variação de \mathcal{R} e \mathcal{T} , em função de ξ , no caso em que não existe grafeno.

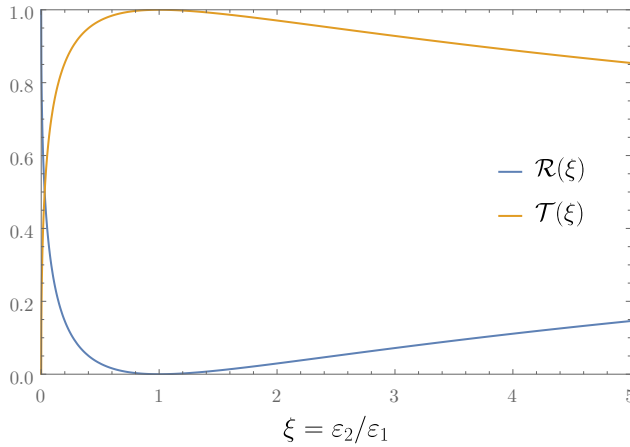


Figura I.2: Representações gráficas de \mathcal{R} e \mathcal{T} em função de $\varepsilon_1/\varepsilon_2$, através de uma interface que divide os meios com permitividades ε_1 e ε_2 . As curvas interceptam-se para $\xi = (1 \pm \sqrt{2})^4$, o que está em concordância com o discutido no texto principal, já que $(1 + \sqrt{2})^4 = 1/(1 - \sqrt{2})^4$.

J. Influência dos Parâmetros da Rede de Difracção na Ressonância Óptica

Na secção 6.1, foi desenvolvido um método para encontrar as funções ópticas —reflectância, transmitância e absorvância— de uma rede de difracção constituída por tiras periódicas de grafeno. O aspecto típico das curvas obtidas pode ser observado na figura J.1.

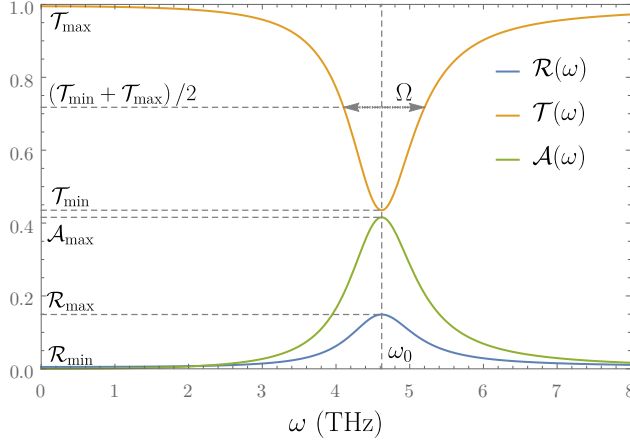


Figura J.1: Representações gráficas de \mathcal{R} , \mathcal{T} e \mathcal{A} em função de ω , para os parâmetros: $L = 4 \mu\text{m}$, $w = 2 \mu\text{m}$, $\theta = 0$, $\varepsilon_1 = 3$, $\varepsilon_2 = 4$, $E_F = 0.5 \text{ eV}$ e $\Gamma = 3 \text{ meV}$. Na figura, estão ainda assinalados os parâmetros ópticos base considerados ao longo deste estudo, com os valores: $\omega_0 = 4.1 \text{ THz}$, $\Omega = 1.1 \text{ THz}$, $\mathcal{R}_{\min} = 0.00515$, $\mathcal{R}_{\max} = 0.15$, $\mathcal{T}_{\min} = 0.43$, $\mathcal{T}_{\max} = 0.99485$ e $\mathcal{A}_{\max} = 0.42$.

A figura anterior permite observar que, como discutido no texto principal, a rede é essencialmente transparente à radiação incidente excepto em torno de uma frequência ω_0 , chamada frequência de ressonância. Nesta região existe um crescimento acentuado da reflectância e da absorvância, acompanhado por uma diminuição acentuada da transmitância.

Do ponto de vista da aplicação deste sistema, é necessário conhecer como varia esta ressonância com os parâmetros considerados do sistema. Para caracterizar estas ressonâncias, foram definidos alguns parâmetros —daqui em diante denominados *ópticos*— de interesse, assinalados na figura J.1: a posição da ressonância, ω_0 , e a sua largura, Ω , medida a meia altura; os valores de \mathcal{R} , \mathcal{T} e \mathcal{A} na ressonância, denotados \mathcal{R}_{\max} , \mathcal{T}_{\min} e \mathcal{A}_{\max} ; os valores de \mathcal{R} , \mathcal{T} longe da ressonância (em particular, quando $\omega \rightarrow 0$), denotados \mathcal{R}_{\min} , \mathcal{T}_{\max} .

Todos estes parâmetros devem ser influenciados, em alguma medida, pelos parâmetros característicos do sistema, nomeadamente: as energias de Fermi e de amortecimento do grafeno, E_F e Γ ; a periodicidade do sistema, L , e a largura das fitas, w ; o ângulo de incidência da radiação, θ ; as permitividades dos dieléctricos envolventes, ε_1 e ε_2 .

Para compreender de que forma os parâmetros ópticos são influenciados pelos parâmetros do sistema, foi realizado um estudo extensivo no qual todos estes parâmetros do sistema (ou combinações destes) foram variados de forma independente uns dos outros, e foi registada, para cada caso, a respectiva variação dos parâmetros ópticos. Adicionalmente, tentou-se, sempre que possível, encontrar uma regressão adequada para descrever o comportamento observado. Os resultados encontrados estão apresentados nas próximas páginas.

Neste apêndice, e para que este trabalho não fique demasiado extenso e pesado, optou-se por não se analisar os resultados obtidos, excepto aqueles cuja análise é realizada no texto principal. Assim, o principal objectivo deste estudo é demonstrar a utilidade da técnica analítica desenvolvida —com base na condição de borda— para o estudo das propriedades ópticas da rede de grafeno. Esta técnica tem como principal vantagem ser muito mais rápida e leve do ponto de vista computacional do que a alternativa exacta (semi-analítica), obtendo, ainda assim, resultados satisfatórios. Este apêndice é uma prova dessa vantagem, já que demonstra que a técnica analítica permite compreender de forma extensa o comportamento de diversas propriedades ópticas do sistema, tendo sido necessário significativamente menos tempo de computação do que aquele que seria necessário se tivesse sido empregue o método exacto.

J.1 Energia de Fermi do Grafeno

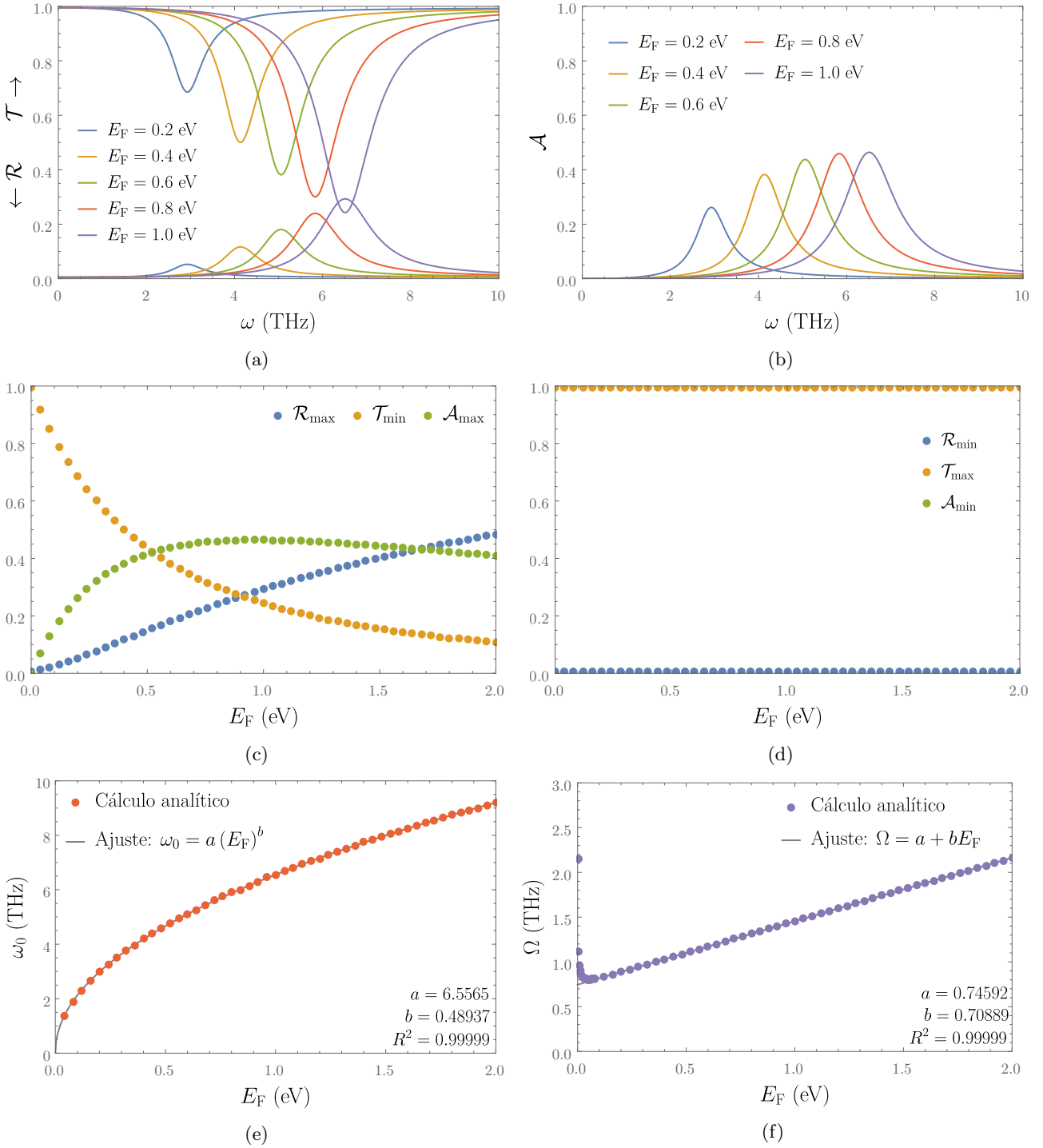


Figura J.2: Representações gráficas da (a) reflectância e transmitância e (b) absorvância para diversos valores da energia de Fermi do grafeno, E_F ; representações gráficas, em função da energia de Fermi escolhida, (c) dos valores de \mathcal{R} , \mathcal{T} e \mathcal{A} na ressonância (\mathcal{R}_{\max} , \mathcal{T}_{\min} e \mathcal{A}_{\max}); (c) de \mathcal{R} e \mathcal{T} longe da ressonância (\mathcal{R}_{\min} e \mathcal{T}_{\max}); (e) da posição da ressonância, ω_0 ; e (f) da largura da ressonância a meia altura, Ω . Nos últimos dois gráficos foi realizada uma regressão com a forma e os parâmetros apresentados na respectiva figura. Foram utilizados os parâmetros: $\Gamma = 3$ meV,

$$L = 4 \mu\text{m}, w = 2 \mu\text{m}, \theta = 0, \varepsilon_1 = 3, \varepsilon_2 = 4.$$

J.2 Energia de Amortecimento do Grafeno

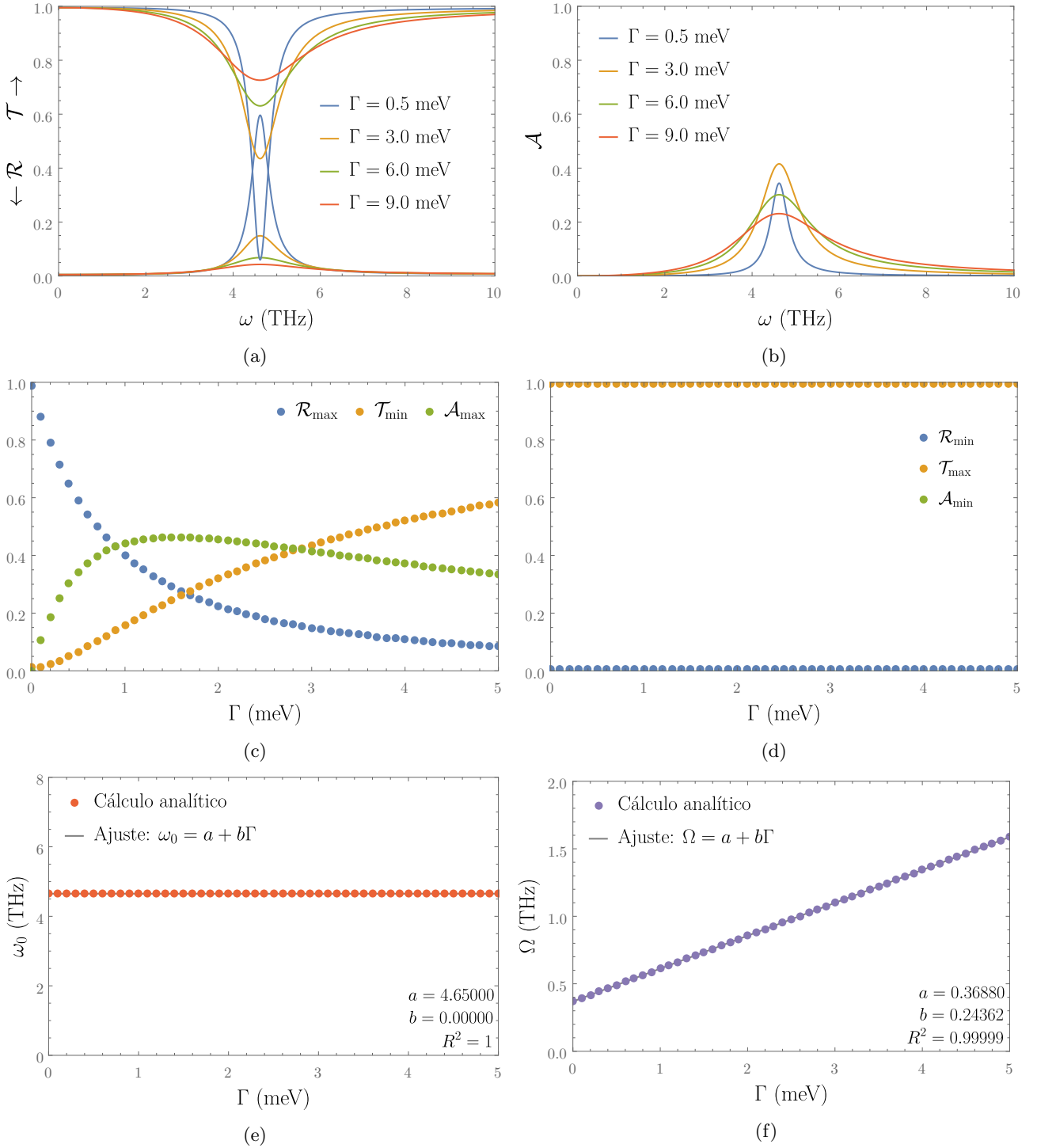


Figura J.3: Representações gráficas da (a) reflectância e transmitância e (b) absorvância para diversos valores da energia de amortecimento do grafeno, Γ ; representações gráficas, em função da energia de amortecimento escolhida, (c) dos valores de \mathcal{R} , \mathcal{T} e \mathcal{A} na ressonância (\mathcal{R}_{\max} , \mathcal{T}_{\min} e \mathcal{A}_{\max}); (d) de \mathcal{R} e \mathcal{T} longe da ressonância (\mathcal{R}_{\min} e \mathcal{T}_{\max}); (e) da posição da ressonância, ω_0 ; e (f) da largura da ressonância a meia altura, Ω . Nos últimos dois gráficos foi realizada uma regressão com a forma e os parâmetros apresentados na respectiva figura. Foram utilizados os parâmetros: $E_F = 0.5$ eV, $L = 4 \mu\text{m}$, $w = 2 \mu\text{m}$, $\theta = 0$, $\varepsilon_1 = 3$, $\varepsilon_2 = 4$.

J.3 Largura das Tiras de Grafeno

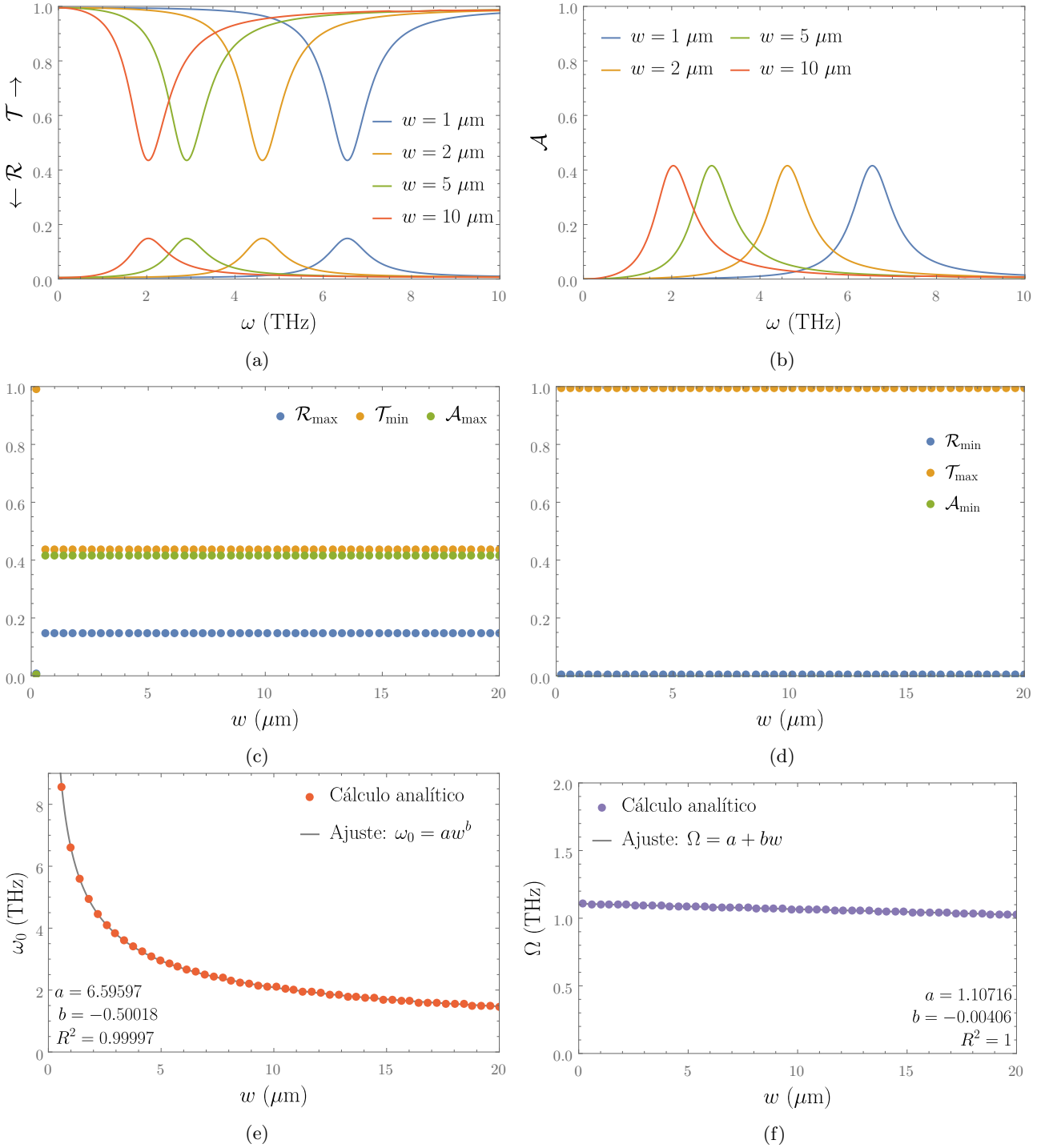


Figura J.4: Representações gráficas da (a) reflectância e transmitância e (b) absorvância para diversos valores da largura das fitas, w , mantendo o rácio de preenchimento fixo, $w/L = 1/2$; representações gráficas, em função da largura das fitas escolhida, (c) dos valores de \mathcal{R} , \mathcal{T} e \mathcal{A} na ressonância (\mathcal{R}_{max} , \mathcal{T}_{min} e \mathcal{A}_{max}); (d) de \mathcal{R} e \mathcal{T} longe da ressonância (\mathcal{R}_{min} e \mathcal{T}_{max}); (e) da posição da ressonância, ω_0 ; e (f) da largura da ressonância a meia altura, Ω . Nos últimos dois gráficos foi realizada uma regressão com a forma e os parâmetros apresentados na respectiva figura. Foram utilizados os parâmetros: $E_F = 0.5$ eV, $\Gamma = 3$ meV, $L = 4 \mu\text{m}$, $\theta = 0$, $\varepsilon_1 = 3$, $\varepsilon_2 = 4$.

J.4 Rácio de Preenchimento

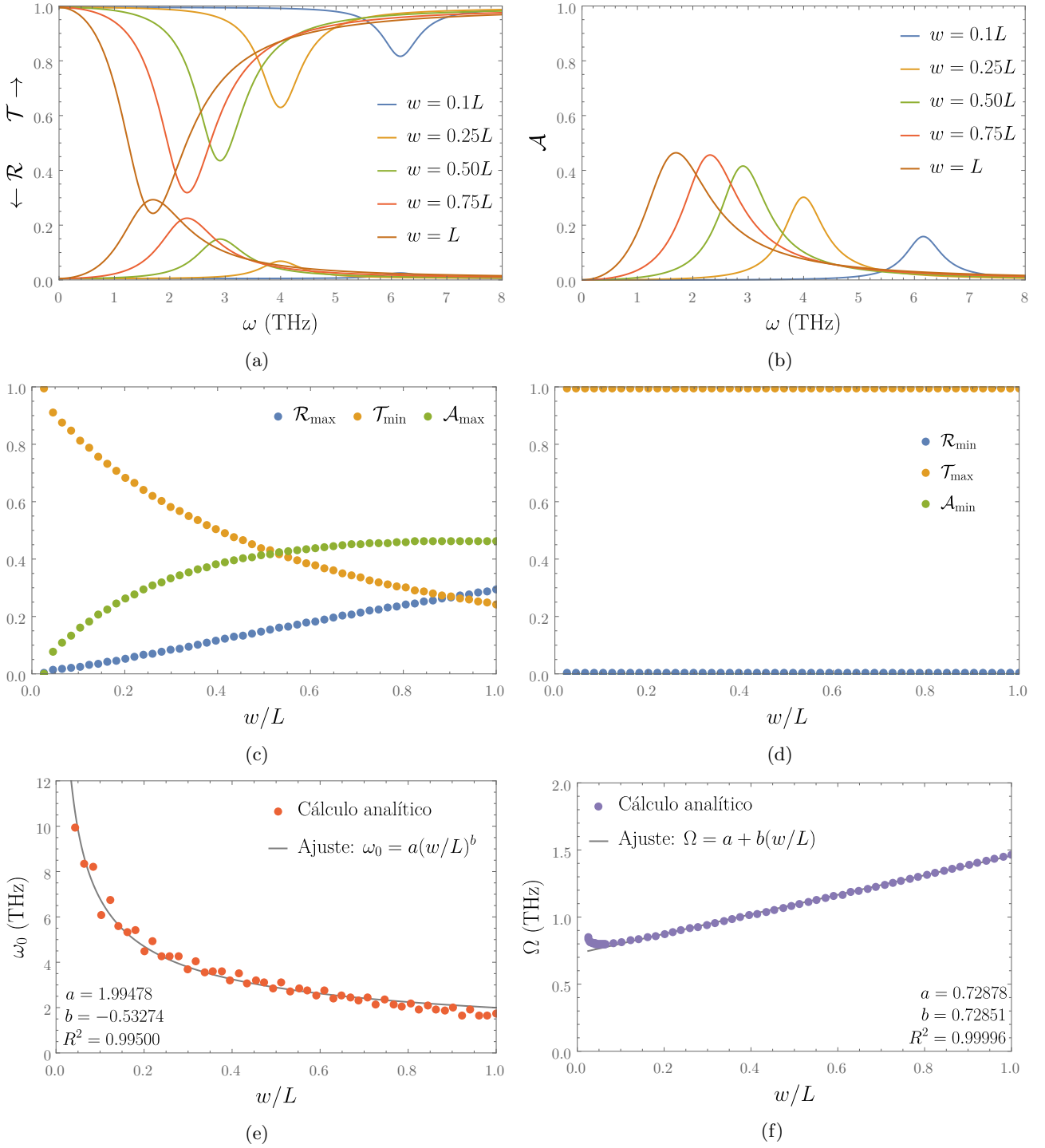


Figura J.5: Representações gráficas da (a) reflectância e transmitância e (b) absorvância para diversos valores da largura do rácio de preenchimento, w/L , mantendo a periodicidade do sistema, L , fixa; representações gráficas, em função da largura das fitas escolhida, (c) dos valores de \mathcal{R} , \mathcal{T} e \mathcal{A} na ressonância (\mathcal{R}_{\max} , \mathcal{T}_{\min} e \mathcal{A}_{\max}); (d) de \mathcal{R} e \mathcal{T} longe da ressonância (\mathcal{R}_{\min} e \mathcal{T}_{\max}); (e) da posição da ressonância, ω_0 ; e (f) da largura da ressonância a meia altura, Ω . Nos últimos dois gráficos foi realizada uma regressão com a forma e os parâmetros apresentados na respectiva figura.

Foram utilizados os parâmetros: $E_F = 0.5$ eV, $\Gamma = 3$ meV, $L = 4$ μm , $\theta = 0$, $\varepsilon_1 = 3$, $\varepsilon_2 = 4$.

J.5 Ângulo de Incidência

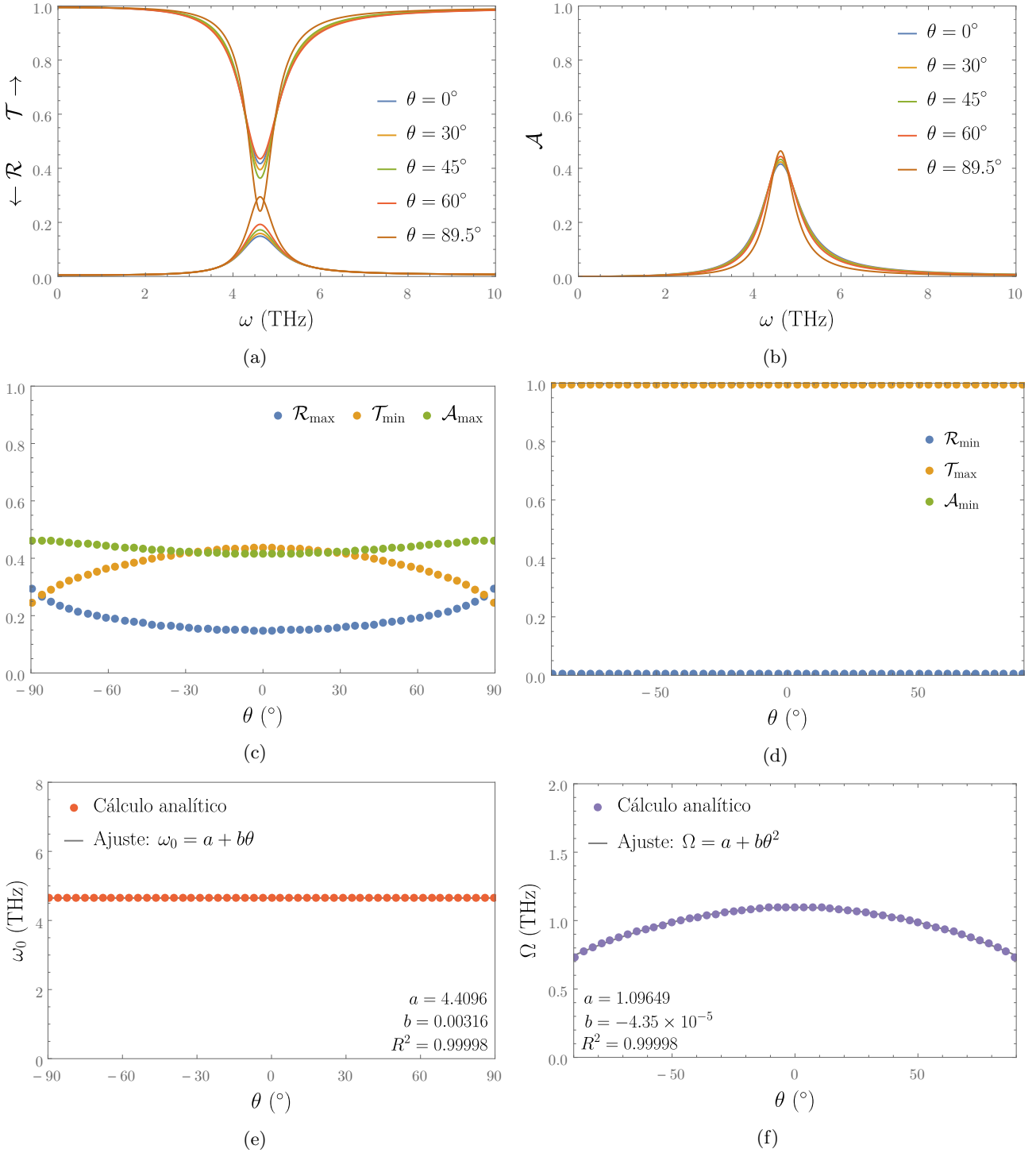


Figura J.6: Representações gráficas da (a) reflectância e transmitância e (b) absorvância para diversos valores do ângulo de incidência da radiação na rede de difração, θ ; representações gráficas, em função do ângulo de incidência escolhido, (c) dos valores de \mathcal{R} , \mathcal{T} e \mathcal{A} na ressonância (\mathcal{R}_{\max} , \mathcal{T}_{\min} e \mathcal{A}_{\max}); (d) de \mathcal{R} e \mathcal{T} longe da ressonância (\mathcal{R}_{\min} e \mathcal{T}_{\max}); (e) da posição da ressonância, ω_0 ; e (f) da largura da ressonância a meia altura, Ω . Nos últimos dois gráficos foi realizada uma regressão com a forma e os parâmetros apresentados na respectiva figura. Foram utilizados os parâmetros: $E_F = 0.5$ eV, $\Gamma = 3$ meV, $L = 4$ μm , $w = 2$ μm , $\varepsilon_1 = 3$, $\varepsilon_2 = 4$.

J.6 Rácio de Permitividades Envolventes

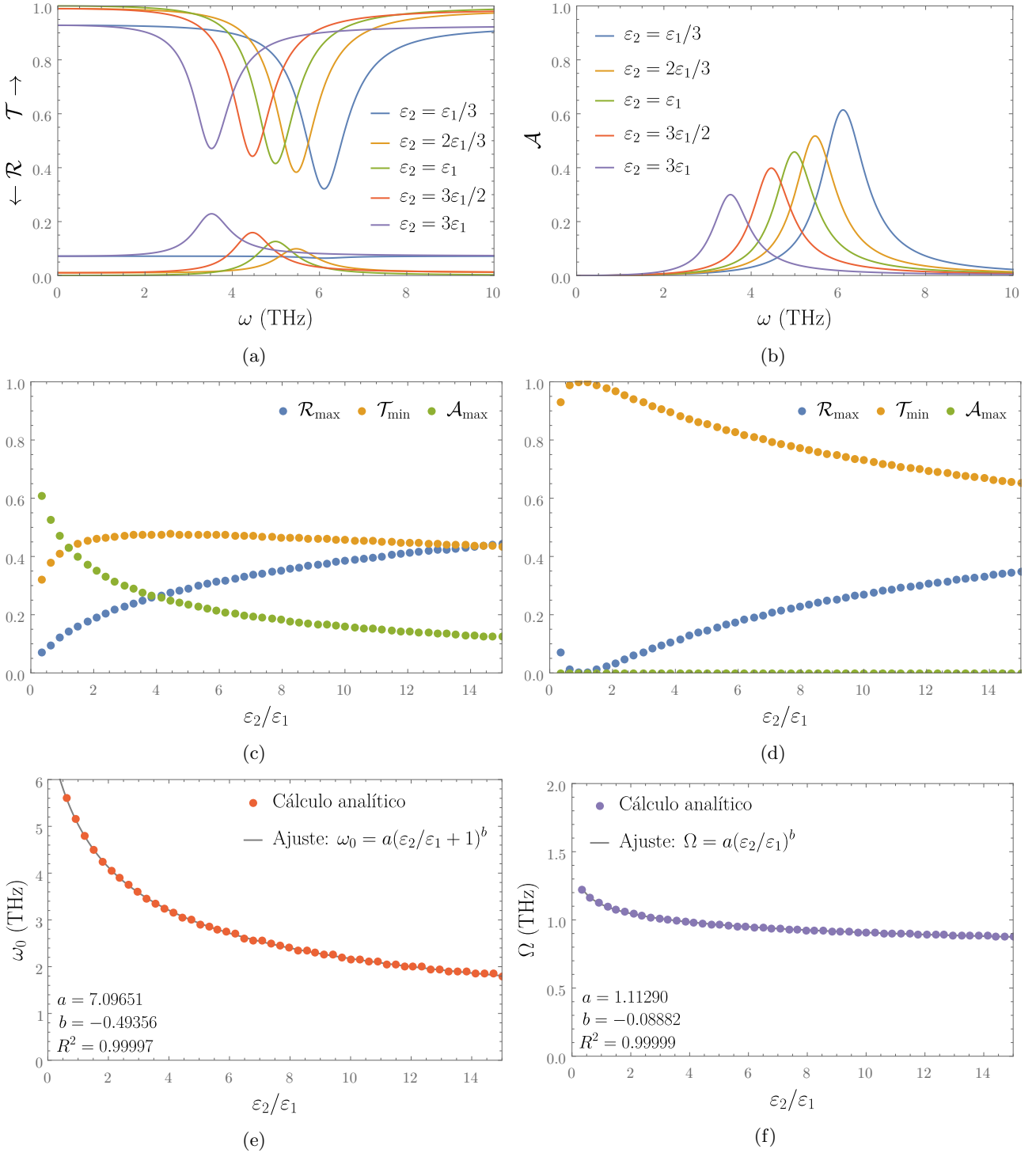


Figura J.7: Representações gráficas da (a) reflectância e transmitância e (b) absorvância para diversos valores do rácio de permitividades envolventes à rede, $\xi \equiv \varepsilon_2/\varepsilon_1$, mantendo ε_1 fixo; representações gráficas, em função do rácio de permitividades escolhido, (c) dos valores de \mathcal{R} , \mathcal{T} e \mathcal{A} na ressonância (\mathcal{R}_{\max} , \mathcal{T}_{\min} e \mathcal{A}_{\max}); (d) de \mathcal{R} e \mathcal{T} longe da ressonância (\mathcal{R}_{\min} e \mathcal{T}_{\max}); (e) da posição da ressonância, ω_0 ; e (f) da largura da ressonância a meia altura, Ω . Nos últimos dois gráficos foi realizada uma regressão com a forma e os parâmetros apresentados na respectiva figura. Foram utilizados os parâmetros: $E_F = 0.5$ eV, $\Gamma = 3$ meV, $L = 4$ μm , $w = 2$ μm , $\theta = 0$, $\varepsilon_1 = 3$.

J.7 Permittividades Envolventes Absolutas

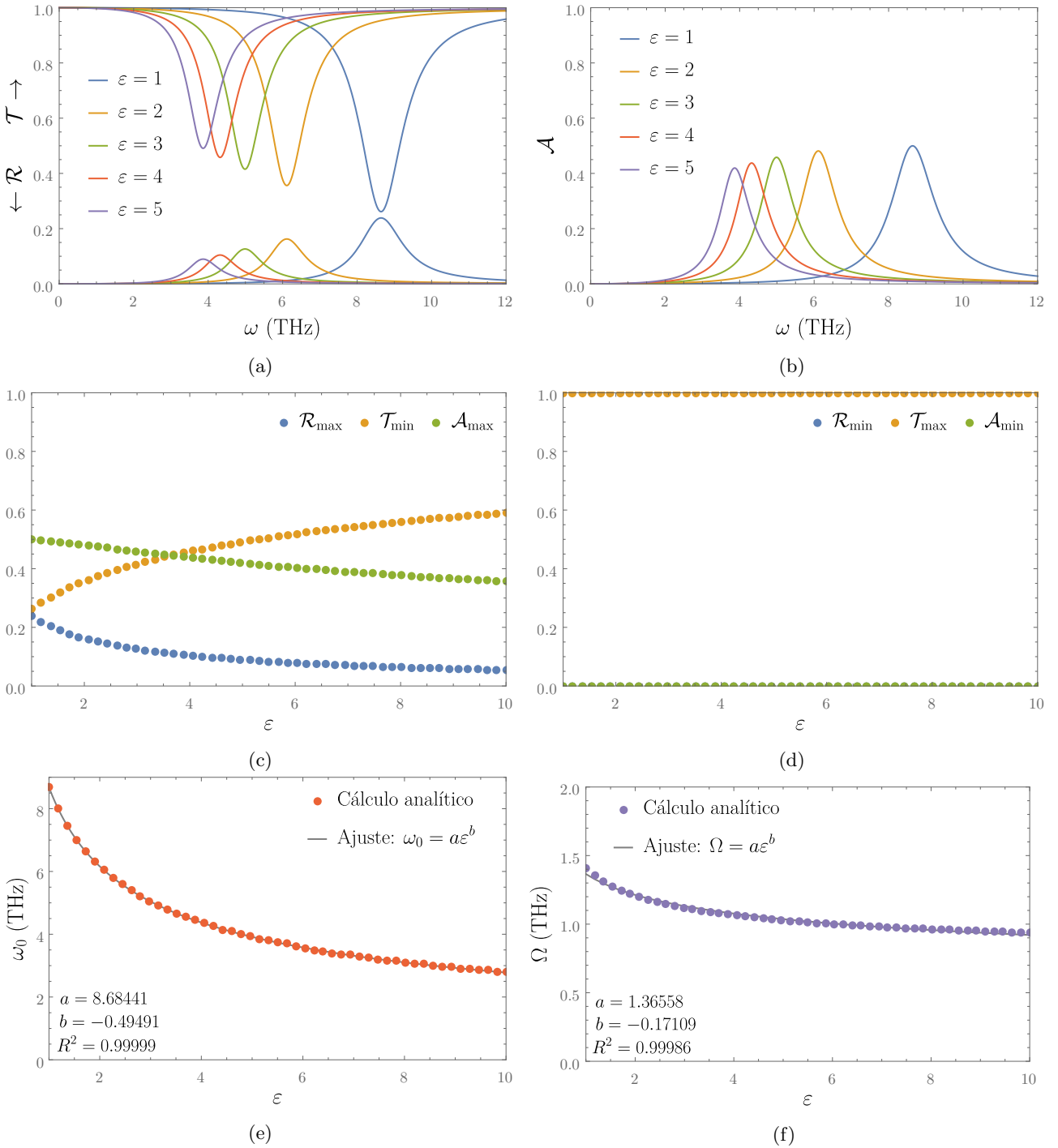


Figura J.8: Representações gráficas da (a) reflectância e transmitância e (b) absorvância para diversos valores das permitividades envolvidas à rede, $\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$, mantendo $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$; representações gráficas, em função do rácio de permitividades escolhido, (c) dos valores de \mathcal{R} , \mathcal{T} e \mathcal{A} na ressonância (\mathcal{R}_{\max} , \mathcal{T}_{\min} e \mathcal{A}_{\max}); (d) de \mathcal{R} e \mathcal{T} longe da ressonância (\mathcal{R}_{\min} e \mathcal{T}_{\max}); (e) da posição da ressonância, ω_0 ; e (f) da largura da ressonância a meia altura, Ω . Nos últimos dois gráficos foi realizada uma regressão com a forma e os parâmetros apresentados na respectiva figura. Foram utilizados os parâmetros: $E_F = 0.5$ eV, $\Gamma = 3$ meV, $L = 4$ μm , $w = 2$ μm , $\theta = 0$.

Bibliografia

- [1] P. A. D. Gonçalves and N. M. R. Peres. *An Introduction to Graphene Plasmonics* (World Scientific Publishing Company, 2016).
- [2] L. Dobrzynski and A. A. Maradudin. *Electrostatic edge modes in a dielectric wedge*. *Physical Review B* **6**, 3810 (1972).
- [3] A. A. Maradudin, J. R. Sambles, and W. L. Barnes. *Modern Plasmonics*, volume 4 (Elsevier, 2014).
- [4] P. A. D. Gonçalves, E. J. C. Dias, Y. V. Bludov, and N. M. R. Peres. *Modeling the Excitation of Graphene Plasmons in Periodic Grids of Graphene Ribbons: A Novel Analytical Approach* (September 2016). Just Accepted at *Physical Review B*, preprint at [arXiv:1607.07320](https://arxiv.org/abs/1607.07320) [`cond-mat.mes-hall`].
- [5] P. A. D. Gonçalves, E. J. C. Dias, S. Xiao, M. I. Vasilevskiy, N. A. Mortensen, and N. M. R. Peres. *Graphene Plasmons in Triangular Wedges and Grooves* (September 2016). Just Accepted at *ACS Photonics*, manuscript available at DOI: [10.1021/acsp Photonics.6b00674](https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00674).
- [6] E. Braun and S. MacDonald. *Revolution in Miniature: The History and Impact of Semiconductor Electronics* (Cambridge University Press, 1982).
- [7] “The Nobel Prize in Physics 2000”. *Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014*. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2000/ (October 2016).
- [8] G. E. Moore. *Cramming More Components onto Integrated Circuits*. *Electronics* **38**, 114 (1965).
- [9] G. E. Moore. *No exponential is forever: but “Forever” can be delayed!* In: *Solid-State Circuits Conference, 2003. Digest of Technical Papers. ISSCC. 2003 IEEE International*, (pp. 20–23 vol.1) (2003).
- [10] W. M. Arden. *The International Technology Roadmap for Semiconductors – Perspectives and challenges for the next 15 years*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **6**, 371 (2002).
- [11] H. Wong and H. Iwai. *The road to miniaturization*. *Physics world* **18**, 40 (2005).
- [12] Y. Borodovsky. *Marching to the beat of Moore’s Law*. *Proc. SPIE* **6153**, 615301 (2006).
- [13] J. A. Rogers and Y. Huang. *A curvy, stretchy future for electronics*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **106**, 10875 (2009).
- [14] D. Takahashi. *Forty years of Moore’s Law*. *The Seattle Times*, San Jose, CA (18 April 2005).
- [15] L. B. Kish and Y. Li. *Why did Intel fail with 60 nanometers? Reiteration of the noise, information, speed and heat aspects of the breakdown of Moore’s Law*. In: *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering*, volume 5844, (pp. 226–229) (2005).
- [16] L. B. Kish. *End of Moore’s law: Thermal (noise) death of integration in micro and nano electronics*. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics* **305**, 144 (2002).

- [17] M. J. Kobrinsky, B. A. Block, J.-F. Zheng, B. C. Barnett, E. Mohammed, M. Reshotko, F. Robertson, S. List, I. Young, and K. Cadien. *On-Chip Optical Interconnects*. Intel Technology Journal **8** (2004).
- [18] C. Hu. *Silicon nanoelectronics for the 21st century*. Nanotechnology **10**, 113 (1999).
- [19] R. A. Soref. *Silicon-based optoelectronics*. Proceedings of the IEEE **81**, 1687 (1993).
- [20] R. Soref. *The past, present, and future of silicon photonics*. IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics **12**, 1678 (2006).
- [21] V. J. Sorger, R. F. Oulton, R.-M. Ma, and X. Zhang. *Toward integrated plasmonic circuits*. MRS Bulletin **37**, 728 (2012).
- [22] E. Ozbay. *Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions*. Science **311**, 189 (2006).
- [23] M. I. Stockman. *Nanoplasmonics: The physics behind the applications*. Physics Today **64**, 39 (2011).
- [24] O. Benson. *Assembly of hybrid photonic architectures from nanophotonic constituents*. Nature **480**, 193 (2011).
- [25] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen. *Surface plasmon subwavelength optics*. Nature **424**, 824 (2003).
- [26] J. A. Dionne and H. A. Atwater. *Plasmonics: Metal-worthy methods and materials in nanophotonics*. MRS Bulletin **37**, 717 (2012).
- [27] Z. Jacob. *Quantum plasmonics*. MRS Bulletin **37**, 761 (2012).
- [28] T. W. Ebbesen, C. Genet, and S. I. Bozhevolnyi. *Surface-plasmon circuitry*. Physics Today **61**, 44 (2008).
- [29] R. H. Ritchie. *Plasma losses by fast electrons in thin films*. Physical Review **106**, 874 (1957).
- [30] D. J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics* (Prentice Hall, 1999).
- [31] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics* (Wiley, 1998).
- [32] R. Quidant. *Plasmonic tweezers—The strength of surface plasmons*. MRS Bulletin **37**, 739 (2012).
- [33] J. R. Sambles, G. W. Bradbery, and F. Yang. *Optical excitation of surface plasmons: an introduction*. Contemporary Physics (pp. 37–41) (1991).
- [34] J. B. Khurgin and A. Boltasseva. *Reflecting upon the losses in plasmonics and metamaterials*. MRS Bulletin **37**, 768 (2012).
- [35] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics* (Saunders College, 1976).
- [36] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, 2004).
- [37] I. R. Kenyon. *The Light Fantastic: A Modern Introduction to Classical and Quantum Optics* (Oxford University Press, 2008).
- [38] S. Gasiorowicz. *Quantum Physics* (John Wiley & Sons, 2003).
- [39] E. J. R. Vesseur, J. Aizpurua, T. Coenen, A. Reyes-Coronado, P. E. Batson, and A. Polman. *Plasmonic excitation and manipulation with an electron beam*. MRS Bulletin **37**, 752 (2012).

-
- [40] H. X. Xu, E. J. Bjerneld, M. Käll, and L. Börjesson. *Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering*. Phys. Rev. Lett. **83**, 4357 (1999).
- [41] E. Hao and G. C. Schatz. *Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers*. The Journal of Chemical Physics **120**, 357 (2004).
- [42] P. Vukusic and J. R. Sambles. *Photonic structures in biology*. Nature **424**, 852 (2003).
- [43] J. Ueda, M. Samusawa, K. Kumagai, A. Ishida, and S. Tanabe. *Recreating the Lycurgus effect from silver nanoparticles in solutions and in silica gel*. Journal of Materials Science **49**, 3299 (2014).
- [44] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, and C. Higgitt. *The Lycurgus Cup – A Roman nanotechnology*. Gold bulletin **40**, 270 (2007).
- [45] L. Plattner. *Optical properties of the scales of Morpho rhetenor butterflies: theoretical and experimental investigation of the back-scattering of light in the visible spectrum*. Journal of the Royal Society interface **1**, 49 (2004).
- [46] B. Didier/Wikimedia Commons. *Vitrail du livre d'Ézéchiel, au sud de l'abside de la Sainte-Chapelle – Paris – France*. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sainte_Chapelle_-_Details_Vitrail_Mur_Sud.jpg (October 2015). Distributed under a CC-BY-SA-3.0 license.
- [47] M. L. Weber and K. A. Willets. *Nanoscale studies of plasmonic hot spots using super-resolution optical imaging*. MRS Bulletin **37**, 745 (2012).
- [48] K. Kneipp. *Surface-enhanced raman scattering*. Physics Today **60**, 40 (2007).
- [49] Y. Fang, N.-H. Seong, and D. D. Dlott. *Measurement of the Distribution of Site Enhancements in Surface-Enhanced Raman Scattering*. Science (New York, N.Y.) **321**, 388 (2008).
- [50] P. G. Etchegoin and E. C. Le Ru. *A perspective on single molecule SERS: current status and future challenges*. Physical chemistry chemical physics : PCCP **10**, 6079 (2008).
- [51] S. Lal, N. K. Grady, J. Kundu, C. S. Levin, J. B. Lassiter, and N. J. Halas. *Tailoring plasmonic substrates for surface enhanced spectroscopies*. Chemical Society Reviews **37**, 898 (2008).
- [52] R. M. Stöckle, Y. D. Suh, V. Deckert, and R. Zenobi. *Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy*. Chemical Physics Letters **318**, 131 (2000).
- [53] “The Nobel Prize in Physics 1997”. Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1997/ (October 2016).
- [54] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, and S. Chu. *Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles*. Optics letters **11**, 288 (1986).
- [55] D. G. Grier. *A revolution in optical manipulation*. Nature **424**, 810 (2003).
- [56] M. L. Juan, M. Righini, and R. Quidant. *Plasmon nano-optical tweezers*. Nature Photonics **5**, 349 (2011).
- [57] P. J. Reece. *Finer optical tweezers*. Nat. Photonics **2**, 333 (2008).
- [58] M. Righini, A. S. Zelenina, C. Girard, and R. Quidant. *Parallel and selective trapping in a patterned plasmonic landscape*. Nature Physics **3**, 477 (2007).
- [59] C. Loo, A. Lin, L. Hirsch, M.-H. Lee, J. Barton, N. Halas, J. West, and R. Drezek. *Nanoshell-enabled photonics-based imaging and therapy of cancer*. Technology in cancer research & treatment **3**, 33 (2004).
-

- [60] J. S. Donner, G. Baffou, D. McCloskey, and R. Quidant. *Plasmon-assisted optofluidics*. *Acs nano* **5**, 5457 (2011).
- [61] J. Vuckovic, M. Loncar, and A. Scherer. *Surface plasmon enhanced light-emitting diode*. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **36**, 1131 (2000).
- [62] S. Wedge, J. A. E. Wasey, W. L. Barnes, and I. Sage. *Coupled surface plasmon-polariton mediated photoluminescence from a top-emitting organic light-emitting structure*. *Applied Physics Letters* **85**, 182 (2004).
- [63] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, G. Zhang, J. Zhao, and M. A. Green. *Enhanced emission from Si-based light-emitting diodes using surface plasmons*. *Applied physics letters* **88**, 161102 (2006).
- [64] D. J. Bergman and M. I. Stockman. *Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation: quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems*. *Physical review letters* **90**, 027402 (2003).
- [65] T. Ergin, N. Stenger, P. Brenner, J. B. Pendry, and M. Wegener. *Three-dimensional invisibility cloak at optical wavelengths*. *Science* **328**, 337 (2010).
- [66] H. A. Atwater. *The promise of plasmonics*. *Scientific American* **296**, 56 (2007).
- [67] M. Tonouchi. *Cutting-edge terahertz technology*. *Nature photonics* **1**, 97 (2007).
- [68] B. Sensale-Rodriguez, R. Yan, L. Liu, D. Jena, and H. G. Xing. *Graphene for reconfigurable terahertz optoelectronics*. *Proceedings of the IEEE* **101**, 1705 (2013).
- [69] H.-T. Chen, W. J. Padilla, J. M. O. Zide, A. C. Gossard, A. J. Taylor, and R. D. Averitt. *Active terahertz metamaterial devices*. *Nature* **444**, 597 (2006).
- [70] T. Otsuji, V. Popov, and V. Ryzhii. *Active graphene plasmonics for terahertz device applications*. *Journal of Physics D: Applied Physics* **47**, 094006 (2014).
- [71] A. K. Azad, J. F. O'Hara, R. Singh, H.-T. Chen, and A. J. Taylor. *A review of terahertz plasmonics in subwavelength holes on conducting films*. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **19**, 8400416 (2013).
- [72] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho *et al.* *Quantum cascade laser*. *Science* **264**, 553 (1994).
- [73] N. Orihashi, S. Suzuki, and M. Asada. *One THz harmonic oscillation of resonant tunneling diodes*. *Applied Physics Letters* **87**, 233501 (2005).
- [74] H.-J. Song, K. Ajito, Y. Muramoto, A. Wakatsuki, T. Nagatsuma, and N. Kukutsu. *Unitravelling-carrier photodiode module generating 300 GHz power greater than 1 mW*. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters* **22**, 363 (2012).
- [75] M. S. Vitiello, D. Coquillat, L. Viti, D. Ercolani, F. Teppe, A. Pitanti, F. Beltram, L. Sorba, W. Knap, and A. Tredicucci. *Room-temperature terahertz detectors based on semiconductor nanowire field-effect transistors*. *Nano letters* **12**, 96 (2011).
- [76] G. Ramian. *The new UCSB free-electron lasers*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **318**, 225 (1992).
- [77] A. Nahata, A. S. Welington, and T. F. Heinz. *A wideband coherent terahertz spectroscopy system using optical rectification and electro-optic sampling*. *Applied Physics Letters* **69**, 2321 (1996).

-
- [78] R. R. Hartmann, J. Kono, and M. E. Portnoi. *Terahertz science and technology of carbon nanomaterials*. *Nanotechnology* **25**, 322001 (2014).
- [79] T. G. Phillips and J. Keene. *Submillimeter astronomy*. *Proceedings of the IEEE* **80**, 1662 (1992).
- [80] M. Nagel, M. Först, and H. Kurz. *THz biosensing devices: fundamentals and technology*. *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, S601 (2006).
- [81] D. A. Crawley, C. Longbottom, B. E. Cole, C. M. Ciesla, D. Arnone, V. P. Wallace, and M. Pepper. *Terahertz pulse imaging: a pilot study of potential applications in dentistry*. *Caries research* **37**, 352 (2003).
- [82] A. J. Fitzgerald, V. P. Wallace, M. Jimenez-Linan, L. Bobrow, R. J. Pye, A. D. Purushotham, and D. D. Arnone. *Terahertz pulsed imaging of human breast tumors*. *Radiology* **239**, 533 (2006).
- [83] R. M. Woodward, V. P. Wallace, D. D. Arnone, E. H. Linfield, and M. Pepper. *Terahertz pulsed imaging of skin cancer in the time and frequency domain*. *Journal of Biological Physics* **29**, 257 (2003).
- [84] C. Yu, S. Fan, Y. Sun, and E. Pickwell-MacPherson. *The potential of terahertz imaging for cancer diagnosis: A review of investigations to date*. *Quantitative imaging in medicine and surgery* **2**, 33 (2012).
- [85] A. Dobroiu, Y. Sasaki, T. Shibuya, C. Otani, and K. Kawase. *THz-wave spectroscopy applied to the detection of illicit drugs in mail*. *Proceedings of the IEEE* **95**, 1566 (2007).
- [86] K. Kawase, Y. Ogawa, Y. Watanabe, and H. Inoue. *Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints*. *Optics express* **11**, 2549 (2003).
- [87] A. W. M. Lee, B. S. Williams, S. Kumar, Q. Hu, and J. L. Reno. *Real-time imaging using a 4.3-THz quantum cascade laser and a 320/spl times/240 microbolometer focal-plane array*. *IEEE Photonics Technology Letters* **18**, 1415 (2006).
- [88] M. C. Kemp, P. F. Taday, B. E. Cole, J. A. Cluff, A. J. Fitzgerald, and W. R. Tribe. *Security applications of terahertz technology*. In: *AeroSense 2003*, (pp. 44–52) (International Society for Optics and Photonics, 2003).
- [89] E. Heinz, D. Born, G. Zieger, T. May, T. Krause, A. Krüger, M. Schulz, S. Anders, V. Zakosarenko, H.-G. Meyer *et al.* *Progress report on Safe VISITOR: approaching a practical instrument for terahertz security screening*. In: *SPIE Defense, Security, and Sensing*, (pp. 767005–767005) (International Society for Optics and Photonics, 2010).
- [90] TeraView Ltd. *Ceramic knife hidden behind black denim*. Via TOPTICA Photonics AG, http://www.toptica.com/fileadmin/_migrated/content_uploads/toptica_BR_terahertz_2012_10.pdf (October 2016).
- [91] S. Cherry. *Edholm’s law of bandwidth*. *IEEE Spectrum* **41**, 58 (2004).
- [92] T. Kleine-Ostmann and T. Nagatsuma. *A review on terahertz communications research*. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* **32**, 143 (2011).
- [93] M. Jacob, S. Priebe, T. Kurner, C. Jastrow, T. Kleine-Ostmann, and T. Schrader. *An overview of ongoing activities in the field of channel modeling, spectrum allocation and standardization for mm-wave and THz indoor communications*. In: *2009 IEEE Globecom Workshops* (2009).
- [94] C. Jastrow, K. Münter, R. Piesiewicz, T. Kürner, M. Koch, and T. Kleine-Ostmann. *300 GHz transmission system*. *Electronics Letters* **44**, 1 (2008).
-

- [95] R. Piesiewicz, M. N. Islam, M. Koch, and T. Kurner. *Towards short-range terahertz communication systems: basic considerations*. In: *Proc. 18th Int. Conf. Appl. Electromagnetics Commn., Dubrovnik, Croatia*, (pp. 1–5) (2005).
- [96] C. W. Berry, N. Wang, M. R. Hashemi, M. Unlu, and M. Jarrahi. *Significant performance enhancement in photoconductive terahertz optoelectronics by incorporating plasmonic contact electrodes*. *Nature communications* **4**, 1622 (2013).
- [97] K. Sakai. *Terahertz optoelectronics* (Springer, 2005).
- [98] W. Zhu, A. Agrawal, and A. Nahata. *Planar plasmonic terahertz guided-wave devices*. *Optics express* **16**, 6216 (2008).
- [99] V. V. Popov, D. V. Fateev, T. Otsuji, Y. M. Meziani, D. Coquillat, and W. Knap. *Plasmonic terahertz detection by a double-grating-gate field-effect transistor structure with an asymmetric unit cell*. *Applied Physics Letters* **99**, 243504 (2011).
- [100] T. Watanabe, S. B. Tombet, Y. Tanimoto, Y. Wang, H. Minamide, H. Ito, D. Fateev, V. Popov, D. Coquillat, W. Knap *et al.* *Ultrahigh sensitive plasmonic terahertz detector based on an asymmetric dual-grating gate HEMT structure*. *Solid-State Electronics* **78**, 109 (2012).
- [101] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari. *Graphene photonics and optoelectronics*. *Nature Photonics* **4**, 611 (2010).
- [102] B. Sensale-Rodriguez, T. Fang, R. Yan, M. M. Kelly, D. Jena, L. Liu, and H. G. Xing. *Unique prospects for graphene-based terahertz modulators*. *Applied Physics Letters* **99**, 113104 (2011).
- [103] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. *The electronic properties of graphene*. *Reviews of Modern Physics* **81**, 109 (2009).
- [104] A. K. Geim. *Graphene prehistory*. *Physica Scripta* **2012**, 014003 (2012).
- [105] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. *Science* **306**, 666 (2004).
- [106] “*The Nobel Prize in Physics 2010*”. *Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014*. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/ (October 2016).
- [107] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. *nature* **438**, 197 (2005).
- [108] A. K. Geim and K. S. Novoselov. *The rise of graphene*. *Nature materials* **6**, 183 (2007).
- [109] N. M. R. Peres, F. Guinea, and A. H. C. Neto. *Electronic properties of disordered two-dimensional carbon*. *Physical Review B* **73**, 125411 (2006).
- [110] E. V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. M. B. L. Dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim, and A. H. C. Neto. *Biased bilayer graphene: semiconductor with a gap tunable by the electric field effect*. *Physical Review Letters* **99**, 216802 (2007).
- [111] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Quantum Mechanics*. Number Vol. 1 in *Quantum Mechanics* (Wiley, 1991).
- [112] J. J. Sakurai and J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, 2011).
- [113] R. A. Jishi. *Feynman Diagram Techniques in Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, 2013).

-
- [114] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-Interscience publication (John Wiley & Sons, 1981).
- [115] F. Stern. *Polarizability of a two-dimensional electron gas*. Physical Review Letters **18**, 546 (1967).
- [116] L. Ju, B. Geng, J. Horng, C. Girit, M. Martin, Z. Hao, H. Bechtel, X. Liang, A. Zettl, Y. R. Shen, and F. Wang. *Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials*. Nature Nanotechnology **6**, 630 (2011).
- [117] H. Yan, T. Low, W. Zhu, Y. Wu, M. Freitag, X. Li, F. Guinea, P. Avouris, and F. Xia. *Damping pathways of mid-infrared plasmons in graphene nanostructures*. Nature Photonics **7**, 394 (2013).
- [118] P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva. *Searching for better plasmonic materials*. Laser and Photonics Reviews **4**, 795 (2010).
- [119] E. J. Zeman and G. C. Schatz. *An accurate electromagnetic theory study of surface enhancement factors for silver, gold, copper, lithium, sodium, aluminum, gallium, indium, zinc, and cadmium*. Journal of Physical Chemistry **91**, 634 (1987).
- [120] J. C. Ginn, R. L. Jarecki Jr, E. A. Shaner, and P. S. Davids. *Infrared plasmons on heavily-doped silicon*. Journal of Applied Physics **110**, 043110 (2011).
- [121] R. Chang and B. Cruickshank. *Chemistry* (McGraw-Hill, 2005).
- [122] J. E. Marsden and A. Tromba. *Vector Calculus* (W. H. Freeman, 2003).
- [123] K. F. Riley, M. P. Hobson, and S. J. Bence. *Mathematical Methods for Physics and Engineering: A Comprehensive Guide* (Cambridge University Press, 2006).
- [124] J. H. Davies. *The Physics of Low-dimensional Semiconductors: An Introduction* (Cambridge University Press, 1998).
- [125] N. Ocelic and R. Hillenbrand. *Subwavelength-scale tailoring of surface phonon polaritons by focused ion-beam implantation*. Nature materials **3**, 606 (2004).
- [126] R. W. Scharstein. *Mellin transform solution for the static line-source excitation of a dielectric wedge*. IEEE Transactions on Antennas and Propagation **41**, 1675 (Dec 1993).
- [127] M. Abramowitz and I. A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions: With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Applied mathematics series (Dover Publications, 1964).
- [128] E. Jordan and K. Balmain. *Electromagnetic waves and radiating systems*. Prentice-Hall electrical engineering series (Prentice-Hall, 1968).
- [129] Chemandy Electronics. *Calculator for Skin Depth Effect*. <http://chemandy.com/calculators/skin-effect-calculator.htm> (October 2016).
- [130] E. W. Weisstein. *“Sinc Function.” From MathWorld – A Wolfram Web Resource*. <http://mathworld.wolfram.com/SincFunction.html> (September 2016).
- [131] E. W. Weisstein. *“Floor Function.” From MathWorld – A Wolfram Web Resource*. <http://mathworld.wolfram.com/FloorFunction.html> (September 2016).
- [132] W. Schäfer and M. Wegener. *Semiconductor Optics and Transport Phenomena*. Advanced Texts in Physics (Springer Berlin Heidelberg, 2013).
- [133] A. Ferreira and N. M. R. Peres. *Complete light absorption in graphene-metamaterial corrugated structures*. Physical Review B **86**, 205401 (2012).
-

- [134] B. D. Thackray, P. A. Thomas, G. H. Auton, F. J. Rodriguez, O. P. Marshall, V. G. Kravets, and A. N. Grigorenko. *Super-narrow, extremely high quality collective plasmon resonances at telecom wavelengths and their application in a hybrid graphene-plasmonic modulator*. *Nano letters* **15**, 3519 (2015).
- [135] M. V. Klein and T. E. Furtak. *Optics*. Wiley series in pure and applied optics (Wiley, 1986).
- [136] E. J. Rothwell and M. J. Cloud. *Electromagnetics*. Electrical Engineering Textbook Series (Taylor & Francis, 2010).
- [137] A. Jeffrey and D. Zwillinger. *Gradshteyn and Ryzhik's Table of Integrals, Series, and Products*. Table of Integrals, Series, and Products Series (Elsevier Science, 2007).
- [138] E. W. Weisstein. "Lorentzian Function." *From MathWorld – A Wolfram Web Resource*. <http://mathworld.wolfram.com/LorentzianFunction.html> (September 2016).
- [139] P. Tassin, T. Koschny, and C. M. Soukoulis. *Effective material parameter retrieval for thin sheets: Theory and application to graphene, thin silver films, and single-layer metamaterials*. *Physica B: Condensed Matter* **407**, 4062 (2012).
- [140] Y. Fan, Z. Liu, F. Zhang, Q. Zhao, Z. Wei, Q. Fu, J. Li, C. Gu, and H. Li. *Tunable mid-infrared coherent perfect absorption in a graphene meta-surface*. *Scientific Reports* **5** (2015).
- [141] L. D. Landau, J. S. Bell, M. J. Kearsley, L. P. Pitaevskii, E. M. Lifshitz, and J. B. Sykes. *Electrodynamics of Continuous Media*. Course of Theoretical Physics (Elsevier Science, 2013).
- [142] E. F. Knott, J. F. Shaeffer, and M. T. Tuley. *Radar Cross Section* (SciTech Publishing, 2004), 2nd edition.
- [143] S. Lang. *Introduction to Linear Algebra*. Undergraduate Texts in Mathematics (Springer, 1985), 2nd edition.
- [144] E. W. Weisstein. "Matrix Trace." *From MathWorld – A Wolfram Web Resource*. <http://mathworld.wolfram.com/MatrixTrace.html> (September 2016).
- [145] W. H. Louisell. *Quantum statistical properties of radiation*. Wiley Classics Library (Wiley-Interscience, 1990).
- [146] P. Drude. *Zur Elektronentheorie der Metalle*. *Annalen der Physik* **306**, 566 (1900).
- [147] S. Law, R. Liu, and D. Wasserman. *Doped semiconductors with band-edge plasma frequencies*. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **32**, 052601 (2014).
- [148] M. G. Blaber, M. D. Arnold, and M. J. Ford. *Search for the ideal plasmonic nanoshell: the effects of surface scattering and alternatives to gold and silver*. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 3041 (2009).
- [149] A. Passian, H. Simpson, S. Kouchejian, and S. B. Yakubovich. *On the orthogonality of the MacDonald's functions*. *Journal of Mathematical Analysis and Applications* **360**, 380 (2009).
- [150] K. Barkeshli and S. Khorasani. *Advanced Electromagnetics and Scattering Theory*. EBL-Schweitzer (Springer International Publishing, 2014).

