

INVESTIGAÇÃO DA TEMPERATURA LOCAL EM NANOESTRUTURAS PLASMÔNICAS FOTOEXCITADAS

Palavras-Chave: TEMPERATURA, NANOMATERIAIS, PLASMON

Autores(as):

PEDRO LIMA LADEIRA, IQ – UNICAMP

Prof. Dr. DIEGO PEREIRA DOS SANTOS, IQ - UNICAMP INSTITUIÇÃO

INTRODUÇÃO

Nanomateriais metálicos apresentam propriedades ópticas diferentes de seus equivalentes maciços, o que acarreta diferenças de absorção de radiação eletromagnética destes materiais. O principal agente desta diferença se trata da possibilidade da excitação de modos coletivos de elétrons na superfície da nanopartícula, efeito conhecido como plasmons de superfície localizados (LSP)^[1-3]. A figura 1 apresenta de forma esquemática o LSP.

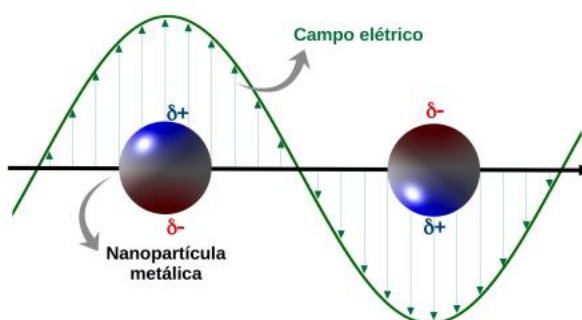


Figura 1: Representação esquemática da excitação plasmônica através da separação de cargas produzida pelo campo elétrico da radiação incidente^[4]. Adaptado de Kelly e co^[1].

A excitação de modos LSP se trata de um efeito ressonante, isto é, ocorre em determinadas energias do fóton incidente. As energias necessárias para que este efeito ocorra dependem de características físicas do material da nanoestrutura, como tamanho, composição química, forma e ambiente em que está inserida, assim como o estado de agregação (partículas individuais ou estados agregados)^[1].

A excitação de modos LSP tem associada uma força de restauração, representada pela equação 1, onde δp e δn representam, respectivamente, as densidades de carga positiva e negativa associadas à polarização da nuvem eletrônica por causa da excitação plasmônica^[2].

$$F_{res} = \frac{\delta p \cdot \delta n}{4\pi\epsilon_0 r^2} = -kr \text{ (eq. 1)}$$

O parâmetro k descrito na equação acima pode ser escrito como $k=m\omega_{plasmon}^2$, onde m representa a massa efetiva do elétron e $\omega_{plasmon}$ representa a frequência de ressonância do plasmon de superfície. Com esta informação, temos a equação 2 que representa a equação da frequência do plasmon de superfície.

$$\omega_{plasmon} = \sqrt{\frac{\delta p \cdot \delta n}{4\pi\epsilon_0 r^3}} \text{ (eq. 2)}$$

Com a excitação do plasmon, há duas formas da energia ser dissipada: relaxação radiativa (i) e relaxação não radiativa (ii). Como este projeto tem como principal objetivo investigar a variação de temperatura local nas nanoestruturas, iremos focar em estudar a dissipação de energia não radiativa, a qual gera calor.

METODOLOGIA

Neste projeto foram conduzidas simulações computacionais visando o acoplamento entre simulações de eletrodinâmica clássica (para estudar a excitação plasmônica) e simulações de difusão de calor^[14]. Na primeira etapa, a resposta do material frente à excitação eletromagnética foi simulada por meio do método DDA (“discrete dipole approximation”)^[15] em que o objeto (nanoestrutura) de interesse é representado por N pontos polarizáveis em um arranjo cúbico (Figura 2). O termo polarizável vem do fato de que em cada um destes pontos há a indução de um momento de dipolo (P_j) devido à incidência de radiação eletromagnética. Em cada ponto há, portanto, a contribuição do campo elétrico da radiação incidente e gerado pelos demais $N-1$ dipolos da estrutura. A cada etapa da simulação, o valor de P_j é alterado devido à interação com os demais $N-1$ dipolos até que haja convergência da polarização da nanoestrutura de acordo com algum critério de erro previamente estabelecido. É importante destacar que a indução do momento de dipolo é dependente da resposta óptica do material frente à excitação óptica, o que será modelado aqui por meio de dados experimentais compilados para a função dielétrica.

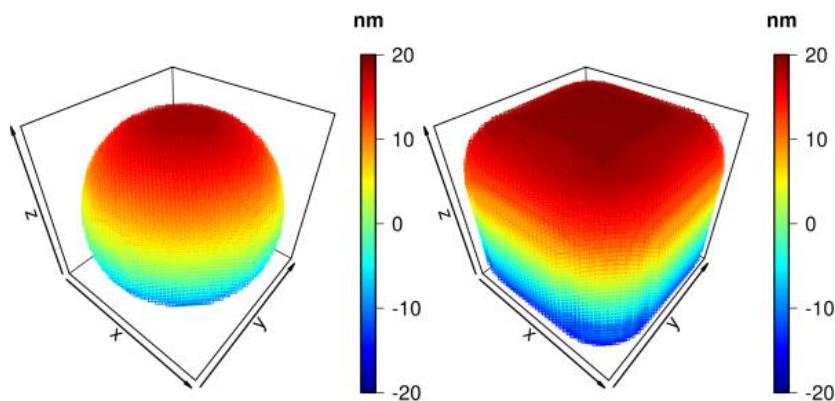


Figura 2: Modelos em estrutura simuladas no método DDA. Cada objeto (aqui representado por nanoesfera e nanocubo) é representado por N pontos polarizáveis (N dipolos). Na figura são apresentadas posições de cada um destes dipolos para nanopartículas de 40 nm de dimensão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para simularmos a variação de temperatura das nanoestruturas, primeiramente é necessário simular o espectro de absorção destas e utilizar os comprimentos de onda adequados para que o efeito LSP ocorra, estes comprimentos de onda se tratam dos picos de absorção da nanoestrutura^[1-3].

A Figura 3 apresenta o espectro de absorção de uma nanopartícula cúbica de Ag de 20 nm de comprimento de aresta. Nela, podemos observar os picos de absorção, referentes a diferentes modos plasmônicos na estrutura (dipolos e quadrupolos), que serão utilizados para a investigação da variação de temperatura local. A figura é apenas representativa e indica a metodologia utilizada neste projeto: para cada nanopartícula, a primeira etapa do estudo foi a determinação do espectro de absorção simulado, seguido pela simulação dos efeitos térmicos locais.

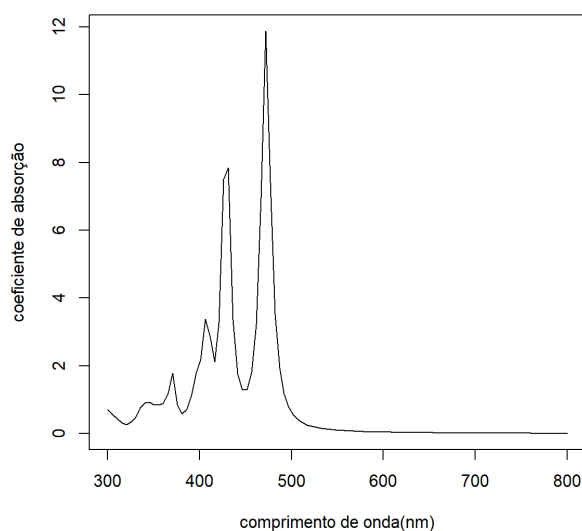


Figura 3: Espectro de absorção de uma nanopartícula cúbica de prata de 20 nm.

Após obtermos os dados de temperatura sobre toda a nanopartícula, podemos produzir um gráfico tridimensional que representa a variação de temperatura na superfície da partícula. Exemplos estão apresentados na Figura 4 para uma nanoesfera e um nanocubo.

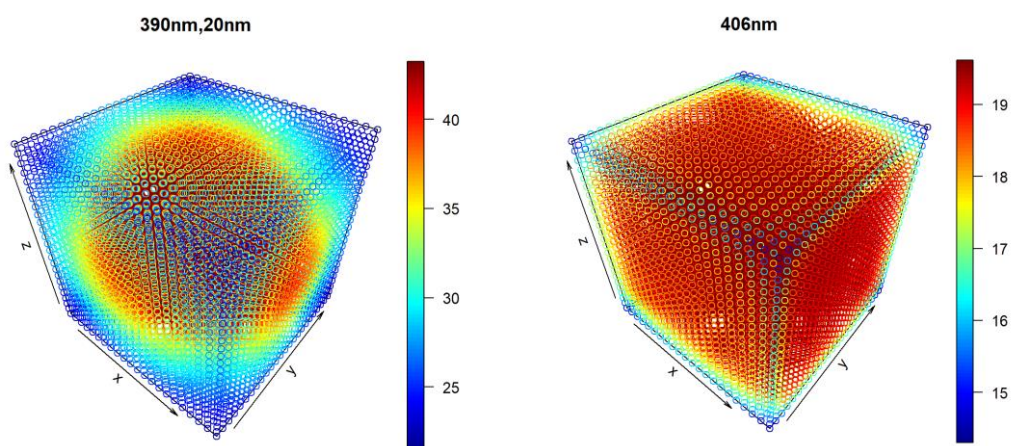


Figura 4: Imagem tridimensional de uma nanopartícula esférica de prata de 20 nm em um de seus picos de absorção (esquerda) e uma nanopartícula cúbica de prata de 20 nm em um de seus picos de absorção (direita).

Foram obtidos dados de variação de temperatura para nanoestruturas individuais esféricas e cúbicas de Au e Ag, ambas com 10, 20, 30 e 40 nm de diâmetro e seus respectivos espectros de absorção. A Figura 5 apresenta uma compilação da variação máxima de temperatura para ambas as geometrias considerando todos os modos plasmônicos observados de Ag.

Os dados apresentados na Figura 5 indicam que os modos plasmônicos de menor energia (modos dipolares) são os que levam às maiores variações de temperatura. Este resultado deve ser originado do fato de que tais modos possuem maior acoplamento com a radiação eletromagnética incidente, com maior absorção de radiação e consequente dissipação da energia na forma de calor. Curiosamente, as nanopartículas cúbicas indicam maiores variações de temperatura. Estes resultados também foram observados para a comparação envolvendo nanopartículas de Au (não apresentados neste resumo).

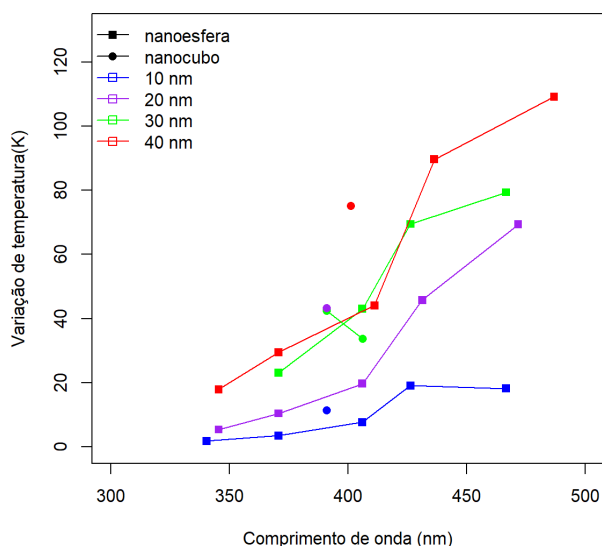


Figura 5: Gráfico de variação de temperatura vs comprimento de onda (nm) de nanocubos e nanoesferas de prata com diâmetros variando de 10 a 40 nm.

CONCLUSÕES

Neste projeto realizamos avanços significativos em relação a proposta inicial e verificamos efeitos térmicos locais em nanopartículas de diferentes geometrias. Os resultados indicaram maiores aquecimentos locais para a excitação de modos dipolares, sobretudo em nanopartículas cúbicas em comparação às esféricas. Os próximos passos do projeto podem ser resumidos em: (i) simular nanobastões e compará-los com nanocubos para definir qual é mais eficiente; (ii) iniciar simulações de agregados de nanopartículas maiores (dímeros), sobretudo considerando a possibilidade de maior acoplamento entre modos de maior ordem (quadrupolares) e a radiação incidente.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ru, E. C. L.; Etchegoin, P. G. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy And Related Plasmonic Effects; Elsevier: Amsterdam, 2008.
- [2] Aroca, R. Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006.
- [3] Schatz, G. C.; Young, M. A.; Van Duyne, R. P. Surface-Enhanced Raman Scatt. Phys. Appl. 2006, 103, 19–45.
- [4] Grasseschi, D.; Santos, D. d. Química Nova 2020, 43(10), 1463–1481.
- [5] Baffou, G.; Quidant, R.; Girard, C. Appl. Phys. Lett. 2009, 94(15), 153109.
- [6] Baffou, G.; Quidant, R.; García De Abajo, F. J. ACS Nano 2010, 4(2), 709–716.
- [7] Baffou, G.; Quidant, R. Laser Photonics Rev. 2013, 7(2), 171–187.
- [8] Sotiriou, G. a.; Starsich, F.; Dasargyri, A.; Wurnig, M. C.; Krumeich, F.; Boss, A.; Leroux, J. C.; Pratsinis, S. E. Adv. Funct. Mater. 2014, 24(19), 2818–2827.
- [9] Zhang, X.; Chen, Y. L.; Liu, R.-S.; Tsai, D. P. April 2013, 76(4), 046401.
- [10] Zhang, Z.; Zhang, C.; Zheng, H.; Xu, H. September 2019, 52(9), 2506–2515.
- [11] Wang, P.; Huang, B.; Dai, Y.; Whangbo, M.-H. Physical Chemistry Chemical Physics 2012, 14(28), 9813.
- [12] Pellarin, M.; Ramade, J.; Rye, J. M.; Bonnet, C.; Broyer, M.; Lebeault, M. A.; Lermé, J.; Marguet, S.; Navarro, J. R. G.; Cottancin, E. ACS Nano 2016, 10(12), 11266–11279.
- [13] Santinom, A.; da Silva, M. A.; Villa, J. E.; Poppi, R. J.; Mazali, I. O.; dos Santos, D. P. November 2018, 99, 34–43.
- [14] Baldwin, C. L.; Bigelow, N. W.; Masiello, D. J. J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5(8), 1347–1354.
- [15] Draine, B. T.; Flatau, P. J. April 1994, 11(4), 1491.
- [16] Johnson, P. B. Optical Constants of the Noble Metals; Dartmouth College., 1971.