

Espectroscopia de Campo-Próximo em Sistemas

Bidimensionais

Rodolfo Vieira Maximiano

Julho de 2012



Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG
Instituto de Ciências Exatas - ICEx
Programa de Pós Graduação em Física

Espectroscopia de Campo-Próximo em Sistemas Bidimensionais

Rodolfo Vieira Maximiano

Orientador: Prof. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado

Co-orientador: Prof. Ado Jório de Vasconcelos

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE
MINAS GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do
grau de Mestre em Física.

Área de Concentração: Óptica.

Julho de 2012

Agradecimentos

Quero agradecer, de forma especial, à minha querida mãe, Vera Lúcia, que sempre me motivou a estudar e lutar para ter uma vida melhor. Em tempos fáceis, ou difíceis, o seu apoio foi sempre maior do que os desafios. Mesmo tendo sofrido com todas turbulências decorrentes do falecimento de meu pai, você nunca desistiu nem nos deixou desamparados. Obrigado mãe.

Agradeço também:

- à minha esposa, Paula, companheira dedicada e amorosa.
- à minha querida irmã Natália, e irmão Cássio; nossos suportes mesmo à distância.
- ao Gusta pela orientação, paciência e boa vontade.
- ao Newtinho e Luquitcha pela amizade e dedicação, em laboratório e fora dele.
- ao Ado, pelas instruções de comportamento profissional e co-orientação.
- ao Jonathan pelo suporte incondicional e companheirismo.
- ao Abraham, Jena, Marcella, Piraca, Alisson, pela amizade e boa convivência.
- aos amigos na Física, por estarem ao meu lado nesta jornada.

Resumo

Neste trabalho, desenvolvemos um modelo teórico que descreve o aumento do sinal Raman em sistemas 2D para experimentos de *Tip-Enhanced Raman Spectroscopy* (TERS), ou Espectroscopia Raman de campo-próximo. A análise quantifica o valor da intensidade Raman em regime de campo-próximo como função da distância ponta-amostra, do tensor polarizabilidade Raman, configuração do laser incidente, e orientação da ponta relativa ao plano. A análise leva em conta ambos os regimes espacialmente coerentes e incoerentes de espalhamento, cujas intensidades variam proporcionalmente ao inverso da 10^a e 8^a potência, respectivamente. Nós analisamos os resultados para os modos vibracionais que ocorrem em sistemas bidimensionais (por exemplo, grafeno e nitreto de boro) levando em conta a polarização da luz incidente nos modos linear e radial. Nossos resultados mostram que, para cada modo vibracional, há uma competição entre o melhor ângulo para excitar o dipolo formado na ponta e o dipolo Raman no material. Determinamos os ângulos ótimos para a medida em cada um desses casos. Todos esses parâmetros formam um guia para experimentos de TERS em materiais bidimensionais, como grafeno ou gases de elétrons bidimensionais, podendo ser estendido para materiais opacos com superfícies planas.

Palavras-chaves: campo-próximo, espectroscopia Raman, materiais bidimensionais

Abstract

A theory describing the near-field Raman enhancement in two-dimensional (2D) systems is presented. The analysis quantifies the near-field Raman intensity as a function of the tip-sample distance, Raman polarizability tensor components, incident laser beam configuration, and tip orientation relative to the sample plane. Our results show that the near-field Raman intensity is inversely proportional to the 10th and 8th power of the tip-sample distance in the incoherent and coherent scattering regimes, respectively. Optimal conditions for the tip inclination angle for different configurations are determined, and the results can be used as a guide for TERS experiments in 2D systems, such as graphene and two-dimensional electron gases, and can be extended to opaque bulk materials with flat surfaces.

Keywords: near-field, two-dimensional materials, Raman spectroscopy

Sumário

Resumo	I
Abstract	II
1 Introdução	1
1.1 Representação esquemática de um experimento TERS	7
2 Equações de Maxwell e equação de onda de Helmholtz	9
2.1 Equação de Helmholtz para o campo elétrico	10
3 Representação do Espectro Angular dos Campos Ópticos	13
3.1 Construção do Espectro	13
3.2 Propagação do campo e perda de informação	17
3.2.1 O limite de difração	18
4 Transferência de informação	21
5 A aproximação paraxial e os modos de polarização do feixe	29
5.1 Obtenção do modo radialmente polarizado	33
5.2 Componentes longitudinais na região focal	35
6 Princípios de espalhamento Raman	42
6.1 Espectroscopia Raman	42
6.2 Os princípios do espalhamento Raman de campo-próximo	49
7 Resultados	55
7.1 Statement of the problem and theoretical basis	55
7.2 Intensity of the scattered signal in the near-field regime	59

7.3	Practical considerations for vibrational modes in graphene and BN	63
7.4	The measurability of the near-field signal in 2D systems	67
8	Conclusões	69
A	Função de Green	71
A.1	Descrição do problema	72
A.2	Solução para fontes pontuais	74
A.3	Aplicação para fontes gerais	76
A.4	Extensão para função de Green Diádica	77
A.5	Obtenção do campo elétrico devido a um dipolo puntual	80
A.6	Forma explícita da função de Green Diádica	81
A.7	Termos dominantes da função de Green	85
B	O Laplaciano de $\frac{1}{R}$	88
C	Teorema da Convolução	92
C.1	Exemplo simples de convolução	95
	Referências Bibliográficas	98

Capítulo 1

Introdução

Espectroscopia Raman é uma das principais técnicas utilizadas para caracterização de grafeno e de outros materiais bidimensionais, como nitreto de boro (BN) e sulfeto de molibdênio (MoS₂). Para investigar algumas das propriedades desses sistemas, como defeitos pontuais e estiramento local, a microscopia Raman, assim como outras técnicas ópticas convencionais, apresenta uma forte restrição quanto à resolução espacial possível de ser obtida.

Por ser imposta pelo limite de difração da luz, a resolução espacial obtida em experimentos de microscopia confocal é relativamente baixa: aproximadamente $\frac{1}{2}$ do comprimento de onda da luz usada para excitação. A espectroscopia Raman de campo-próximo, ou *Tip Enhanced Raman Scattering*, abreviado como TERS, fornece uma oportunidade de ir além desse limite, tornando possível a obtenção de resoluções espaciais próximas de $\frac{1}{100}$ do comprimento de onda da luz incidente. A melhoria na resolução espacial é possível de ser obtida quando o ápice de uma ponta metálica é posicionado a alguns nanômetros da superfície da amostra. A ação da ponta sobre a amostra é semelhante a de uma antena óptica, que irá gerar campos amplificados na região do ápice. Além disso, devido à proximidade com a superfície da amostra, ela será capaz de amplificar sinais vindos da mesma que não seriam detectados por não se propagarem na ausência da ponta. A resolução espacial passa então a ser determinada pelo diâmetro da ponta.

Como em diversos ramos da ciência, as primeiras idéias sobre a espectroscopia de campo-próximo foram tidas por diversos pesquisadores, de maneira independente, e até mesmo em épocas diferentes. A primeira publicação relacionada à espectroscopia de campo-próximo data de 1928, e trata-se de um artigo de E. H. Synge¹ [1]. A representação esquemática do experimento proposto pode ser visto na figura 1.1. Mesmo não sendo aplicada em sua época (devido a óbvias impossibilidades experimentais), a idéia no artigo de Synge pode ser considerada o início deste ramo da física. Vale ressaltar que a sugestão do artigo de Synge, e as primeiras medidas que seriam feitas futuramente, não utilizavam uma ponta metálica, mas sim superfícies opacas, ou guias de onda, que possuíssem um pequeno furo em sua extremidade como fonte/coleta de radiação.

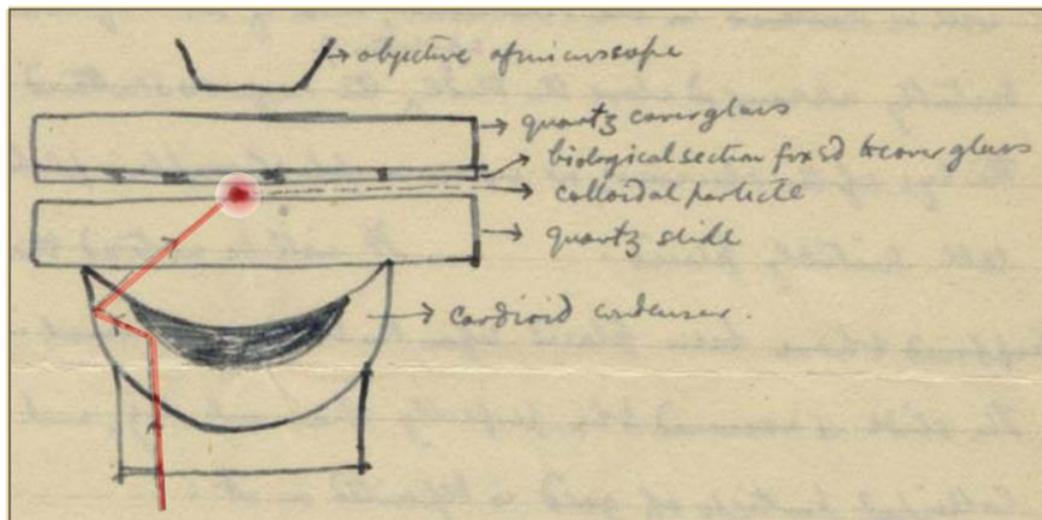


Figura 1.1: Figura retirada de uma carta de E. Synge a A. Einstein. Nela, Synge detalhava suas idéias para realização de microscopia com resolução maior que a imposta pelo limite de difração. Após algumas cartas em que discutiram as dificuldades do experimento, Einstein recomendou a publicação do artigo. Figura adaptada de [2].

Em 1972, foram feitas as primeiras medidas experimentais de espectroscopia de campo-

¹O mesmo pesquisador que, quatro anos mais tarde, publicou a primeira menção à *scanning* e à utilização de cristais piezo-elétricos como controladores em experimentos de microscopia.

próximo pelo grupo de E. A. Ash [3], mas utilizando radiação de comprimento de onda na faixa de micro-ondas. Foi obtida uma resolução de $\frac{\lambda}{60}$, muito superior à imposta pelo limite de difração. Para que o mesmo experimento fosse feito na região do visível era necessário uma redução de escala no sistema de quase cinco ordens de magnitude, envolvendo micro-posicionamento, regulação da distância fonte-amostra, etc. Porém, tal avanço não foi possível de ser obtido na época. Somente com o avanço da área de *Scanning Probe Microscopy* (Microscopia de Varredura por Sonda, SPM) que tecnologias no ramo de óptica em escala nanométrica viriam a surgir [4]. A medida envolvendo frequências ópticas do espectro eletromagnético foi publicada pelo grupo de pesquisa de D. W. Pohl, em 1984 [6], enquanto a primeira publicação em que foi usada uma partícula espalhadora nos experimentos ao invés de sistemas com furos para passagem de radiação foi feita por J. Wessel, e data do ano de 1985 [5]. Estes artigos formam a base do desenvolvimento experimental do TERS, e a busca por maior resolução espacial continuou em áreas paralelas à microscopia de campo-próximo. Diversos aparatos, tecnologias, e tipos de experimentos já foram utilizados ao longo dos anos, e alguns campos de pesquisa se desenvolveram e ramificaram a partir disso (como *single-molecule spectroscopy*). Nesta dissertação o nosso foco será em TERS, mas o leitor poderá encontrar informações sobre a evolução da pesquisa em campo-próximo de forma abrangente na referência [7], onde é mencionado também que o avanço em diferentes áreas foram tão essenciais para o desenvolvimento do TERS quanto os desenvolvimentos em SPM, os principais sendo relacionados à pesquisa de fenômenos ópticos em metais, e SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) [8] - técnica que fornece um aumento do sinal Raman de forma análoga ao TERS, porém sem incremento da resolução espacial.

O aparato experimental necessário para um experimento de TERS, como conhecido hoje, teve seu primeiro registro em uma patente depositada em 1989 por Wickramasinghe e Williams [9], cuja representação esquemática pode ser vista na figura 1.2. Porém, o primeiro experimento em que tal aparato foi realmente utilizado para realizar medidas Raman só veio a acontecer alguns anos mais tarde. A proposta de utilizar o ápice da ponta metálica não somente como centro espalhador da emissão da amostra, mas também como uma fonte de excitação, foi apresentada em um artigo de L. Novotny no ano de 1998 [10]. Finalmente, já que aparato e método estavam definidos, veio a primeira evidência experimental de TERS: um artigo publicado em 2000, por R. M. Stockle e colaboradores [11], onde foram medidas

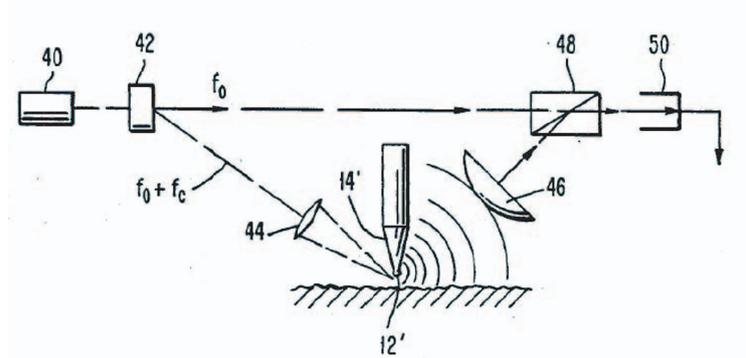


Figura 1.2: Figura adaptada da patente [9], que detalha o aparato experimental necessário para realização da medida de TERS. Os números correspondem a: ápice da ponta (12), ponta (14), fonte óptica (40), modular acústico-óptico (42), lentes (44 e 46), *beam-splitter* (48), e fotodiodo (50).

amostras de *brilliant cresyl blue* (BCB) com resolução espacial de aproximadamente 55 nm. Desde então, diversas medidas foram feitas com a técnica, em diversos materiais diferentes, e uma das melhores resoluções já obtidas foi em 2009 na referência [12], cuja principal imagem está na figura 1.3 e remete a uma resolução de cerca de 15 nm. É possível obter maior resolução espacial através de outras técnicas, tais como *Atomic Force Microscopy* (AFM) ou *Scanning Tunneling Microscopy* (STM), mas como não são técnicas de espectroscopia óptica, não podem fornecer as mesmas informações obtidas por TERS. Outro exemplo de medida Raman com alta resolução espacial foi obtido em um experimento de *Tip Enhanced Coherent anti-Stokes Raman Scattering* (TE-CARS), onde uma imagem de resolução igual a 15 nm foi obtida [13], como mostrado na figura 1.4. Em materiais bidimensionais, os últimos avanços foram publicados recentemente por J. Stadler [14], onde obtiveram uma imagem de TERS em grafeno com resolução de aproximadamente 12-15 nm. Stadler ainda aponta que o sinal Raman em regiões nas quais o grafeno se encontra perpendicular à ponta é baixo, o que está de acordo com o modelo que apresentaremos neste trabalho.

O primeiro artigo teórico focado em espectroscopia de campo-próximo data de 1984 [15]. O foco do artigo era compreender a formação das imagens, e para fazê-lo utilizaram óptica

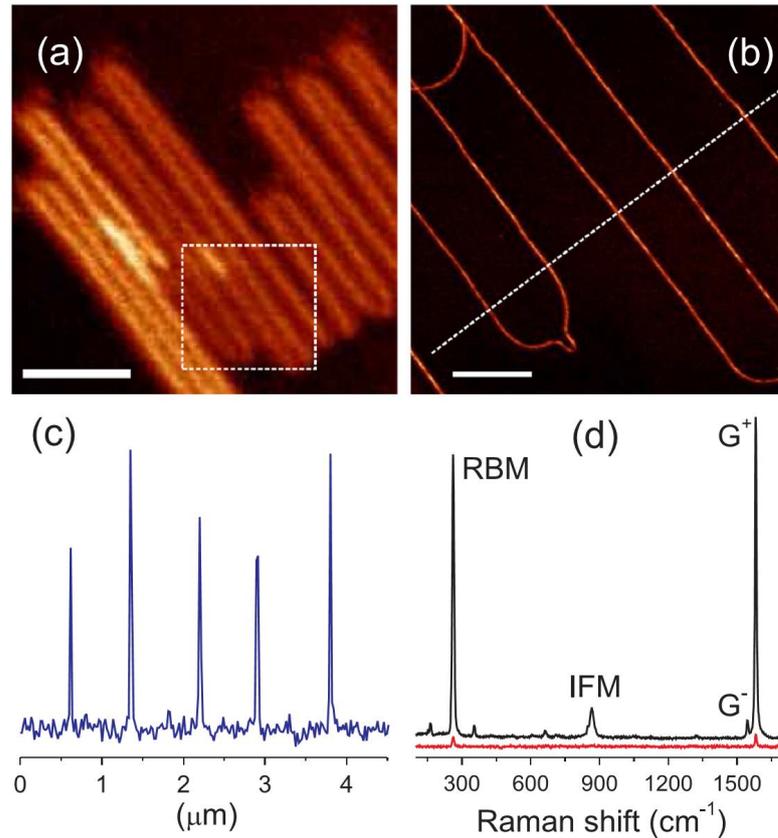


Figura 1.3: Em (a), onde a barra de escala corresponde a $4 \mu\text{m}$, temos uma imagem de microscopia confocal de um nanotubo de carbono através do mapeamento da intensidade da banda G, enquanto em (b), onde a barra de escala corresponde a 800 nm , temos a imagem de TERS da região contida no quadriculado branco de (a). A resolução obtida é de aproximadamente 15 nm . Em (c), o perfil de intensidade ao longo da linha pontilhada de (b). Em (d) um exemplo de espectro amplificado pela técnica, onde a parte vermelha corresponde ao espectro sem a presença da ponta metálica e a parte em preto corresponde ao espectro amplificado pela presença de tal ponta na mesma região. Figura extraída de [12].

de Fourier em conjunto com resultados já estabelecidos sobre distribuição de campos eletromagnéticos próximos a pequenas aberturas. Com D. Van Labeke e D. Barchiesi, em 1992, começaram a surgir modelos que explicavam, com uma boa aproximação, os resultados de espectroscopia de campo-próximo através de funções de Green, ondas planas [16], e modelos de dipolos simples [17]. Enquanto os modelos anteriores só eram resolvíveis numericamente, os modelos de Labeke e Barchiesi forneciam respostas analíticas, e devido a isso se tornaram

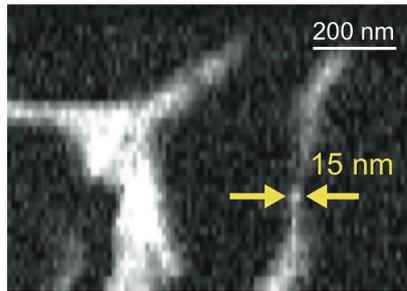


Figura 1.4: A figura mostra uma rede de estruturas de DNA, imagem construída por TERCARS com resolução de 15 nm, como indicado. Figura extraída de [13].

um dos métodos mais amplamente utilizados [7]. Eles são utilizados neste trabalho. Outra ferramenta que se tornou comum devido à simplicidade e capacidade de descrever os fenômenos de campo-próximo é a representação do espectro angular dos campos ópticos, assim como descrita na referência [18], que utiliza expansões de Fourier para descrição do campo elétrico, como veremos no Capítulo 3.

Apesar de todos estes avanços, não havia, até recentemente, uma teoria completa desenvolvida especificamente para descrição do fenômeno TERS. Há pouco tempo foi publicado um trabalho com a análise teórica do processo de espalhamento Raman em regime de campo-próximo em sistemas unidimensionais [12]. A presente dissertação busca dar continuidade ao tema, descrevendo o mecanismo deste tipo de espalhamento para objetos bidimensionais. Nossos resultados foram aceitos para publicação na revista *Physical Review B*, da *American Physical Society* [19], e eles serão reproduzidos no Capítulo 7 em língua inglesa. Em sua maior parte, este texto é uma extensão da referência [20], e a idéia é que os textos se complementem para a maximização do aproveitamento do leitor. Apresentamos uma discussão completa do assunto, sedimentando as bases necessárias para entendimento do trabalho (partindo do pressuposto de que o leitor não está familiarizado com a técnica ou com os conceitos envolvidos). No próximo capítulo, teremos uma breve revisão de algumas equações do eletromagnetismo clássico, mas antes disso, teremos uma breve visão geral no aparato

experimental.

1.1 Representação esquemática de um experimento TERS

Na figura 1.5 temos uma representação esquemática do aparato experimental utilizado em nosso laboratório. Basicamente, consiste em um microscópio confocal ao qual são acoplados uma cabeça de microscopia de força atômica (mais precisamente, SFM, *Shear-force Microscopy*) e cuja saída leva a um espectrômetro acoplado a uma CCD, ou a um fotodetector (do tipo APD, ou *Avalanche Photo-Diode*), dependendo da posição do espelho móvel. Em (a), temos um dispositivo de cristal líquido, e em (b) um filtro espacial (*pin-hole*). Estes são os elementos responsáveis pela geração do modo de polarização radial - discutido na seção 5.1. O feixe laser (seta pontilhada) é direcionado para estes dois elementos e depois é refletido por um espelho dicróico até a posição da amostra, sendo focalizado por uma lente objetiva. Um conjunto de cristais piezo-elétricos estão inseridos nos equipamentos que permitem o controle da distância entre a ponta de AFM e a amostra e possibilitam o deslocamento da última na região focal. O sinal Raman espalhado pela amostra (representado pela seta apontada para baixo) é coletado pelo mesmo sistema de lentes, é filtrado pelo dicróico, e em seguida por um filtro passa-longa (permite a passagens de comprimentos de onda maiores que um dado valor). Estes dois passos são necessários para atenuar o sinal devido ao espalhamento Rayleigh (veja mais sobre esse espalhamento no capítulo 6). O sinal Raman, então, pode ser direcionado para o espectrômetro ou para APD. No segundo caso é utilizado um filtro do tipo passa-banda para selecionar a região do espectro Raman que deseja-se detectar durante o mapeamento da amostra. A caixa intitulada controle representa tanto os softwares quanto o hardwares necessários para o nano-posicionamento e nano-manipulação da amostra. Todos os detalhes técnicos do aparato experimental podem ser encontrados na referência [21].

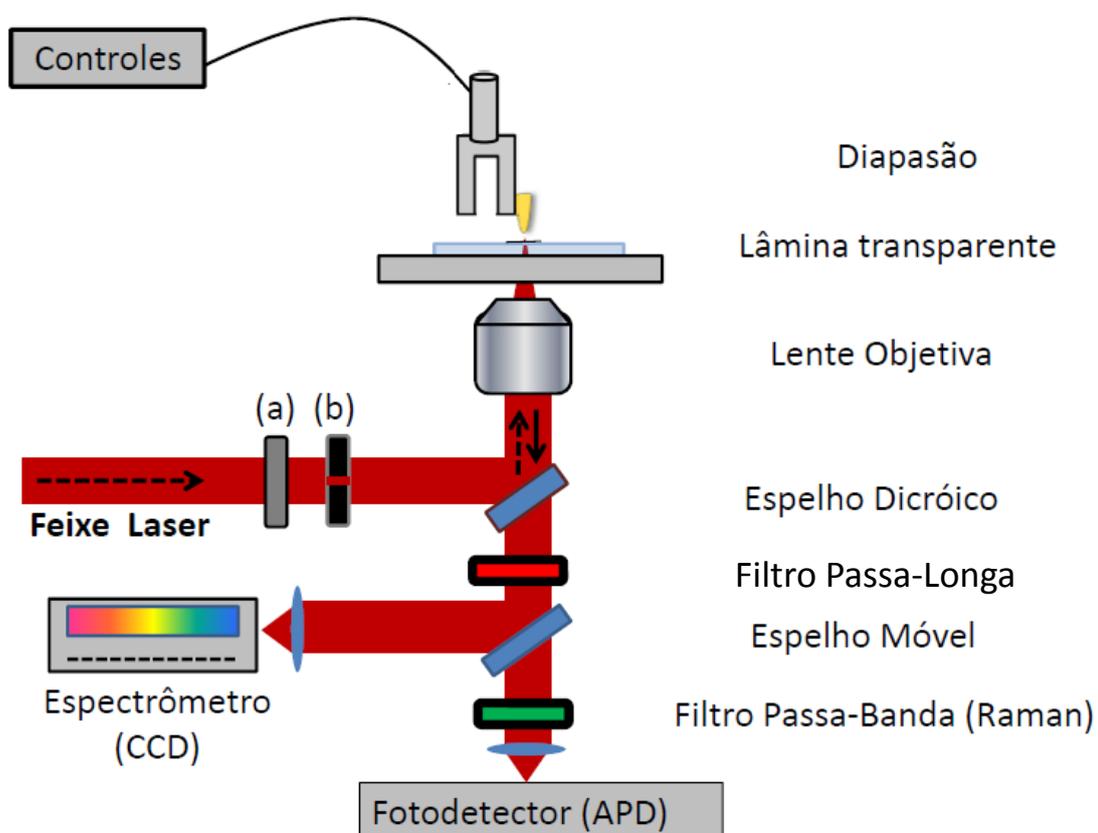


Figura 1.5: Representação esquemática do aparato experimental utilizado nas medidas de TERS. Descrição da figura no texto. Mais detalhes em [12].

Capítulo 2

Equações de Maxwell e equação de onda de Helmholtz

Para compreender a discussão que teremos nos capítulos seguintes, algumas considerações preliminares são necessárias. Elas serão apresentadas aqui e representam o passo inicial de nosso estudo. De forma resumida, precisamos relembrar as equações de Maxwell e como obter a partir delas a equação de onda de Helmholtz para o campo elétrico. Esta última é importante pois com ela que descrevemos o comportamento da luz como onda propagante e por ela que descobriremos que existem componentes evanescentes da luz que é emitida por um objeto. Atente ao fato de que este capítulo tem como fim obter a equação de onda de Helmholtz no vácuo, e a discussão e equações serão simplificadas afim de atingir este objetivo sucintamente, assim, algumas generalidades serão omitidas ou ignoradas.

Começaremos com as equações de Maxwell, como vistas em [20]. Como pode ser visto na referência, as equações de Maxwell ficam desta forma ao trabalharmos com ondas planas harmônicas, cada uma das componentes de Fourier do campo elétrico ou magnético original. Estas equações, juntamente com a lei da força de Lorentz compõem o alicerce do eletromagnetismo clássico. Representam uma das maiores conquistas da ciência, usadas para descrever sistemas tanto em micro quanto em macro escala, e que dão origem à toda óptica clássica;

são elas:

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mathbf{B}(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) = -i\omega\mathbf{D}(\mathbf{r}) + \mathbf{j}(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.4)$$

Incluimos aqui também as relações constitutivas:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}, \quad (2.6)$$

que serão muito utilizadas. O formalismo que as deixa desta forma é detalhado na própria referência [20]. Aqui, $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ representa o campo elétrico, $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega)$ o deslocamento elétrico, $\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega)$ o campo magnético, $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega)$ a indução magnética, \mathbf{r} denota a posição no espaço, ω denota a frequência de oscilação, ϵ_0 e $\epsilon = \epsilon(\mathbf{r}, \omega)$ são as permissividades elétricas do vácuo e do material, respectivamente, μ_0 e $\mu = \mu(\mathbf{r}, \omega)$ são as permeabilidades magnéticas do vácuo e do material, respectivamente, e finalmente, $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ e $\rho(\mathbf{r})$ são as densidades de corrente e carga, respectivamente. Apenas para compactar a notação, o argumento ω não é utilizado nas equações (2.1)-(2.6), nem no resto do texto. Além disso, não trataremos de possíveis dependências de $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ e $\rho(\mathbf{r})$ com posição ou frequência, pois em breve restringiremos o estudo ao caso particular em que ambos são zero. Iremos partir agora para a dedução da equação de onda de Helmholtz.

2.1 Equação de Helmholtz para o campo elétrico

Vejamus como obter a equação de Helmholtz para o campo elétrico, \mathbf{E} , e uma fonte de corrente \mathbf{j} . Usando as relações constitutivas (2.5) e (2.6), iremos, partindo da eq. (2.1),

aplicar um rotacional de ambos os lados. Em seguida substituímos a eq. (2.2) no resultado.

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega [\mu_0 \mu \mathbf{H}(\mathbf{r})],$$

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= i\omega \mu_0 \mu [\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r})], \\ &= i\omega \mu_0 \mu [-i\omega \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{j}(\mathbf{r})], \\ &= \omega^2 \mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}(\mathbf{r}) + i\omega \mu_0 \mu \mathbf{j}(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

$$(\nabla \times \nabla \times - k^2) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega \mu_0 \mu \mathbf{j}(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

onde $k = [\omega^2 \mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon]^{\frac{1}{2}} = \frac{\omega}{c} [\mu \epsilon]^{\frac{1}{2}}$, sendo $c = (\mu_0 \epsilon_0)^{-\frac{1}{2}}$ a velocidade da luz no vácuo.

Uma equação muito semelhante pode ser encontrada para o campo magnético, fazendo o mesmo procedimento de substituição. Agora consideremos que o meio onde o campo se encontra é homogêneo, isotrópico, e eletricamente neutro ($\mathbf{j} = 0$ e $\rho = 0$, que implica em $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$)¹. Além disso, se usarmos a identidade (2.8), que é

$$\nabla \times \nabla \times = -\nabla^2 + \nabla \nabla \cdot, \quad (2.8)$$

teremos para a eq. (2.7)

$$(\nabla \times \nabla \times - k^2) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0,$$

$$-\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \nabla [\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})] - k^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0,$$

$$(\nabla^2 + k^2) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.9)$$

que é a *equação de onda de Helmholtz* onde $k = \frac{\omega}{c}$ é o módulo do vetor de onda da luz no vácuo. Esta equação 2.9 será de fundamental importância nas discussões que seguem. Ela descreve tanto a evolução do campo elétrico quanto do campo magnético - que tem sua

¹Por exemplo, o vácuo satisfaz todas estas características. Como podemos observar pelas equações constitutivas (2.5) e (2.6), para este meio teremos $\mu = 1$ e $\epsilon = 1$, o que resultará em $k = \frac{\omega}{c}$.

equação de Helmholtz análoga - como ondas propagantes no espaço, ou seja, representam a descrição clássica da luz por campos oscilantes. Finalmente, estamos prontos para dar início às discussões relativas à teoria de espectroscopia de campo-próximo.

Capítulo 3

Representação do Espectro Angular dos Campos Ópticos

Utilizamos a representação do espectro angular neste trabalho para descrever propagações de campos ópticos. Neste capítulo, veremos como proceder para descrever o campo desta maneira. Faremos o processo detalhado apenas para o campo elétrico, uma vez que o campo magnético pode ser tratado de forma totalmente análoga. O método pode parecer complicado inicialmente, mas a essência é simples: iremos decompor o campo elétrico em componentes, assim como podemos decompor um vetor no plano xy em componentes \hat{x} e \hat{y} . Na representação que utilizaremos, as componentes serão ditas "componentes de Fourier", por serem obtidas através de uma transformada desse tipo¹, e diremos que o conjunto de todas elas formam o "Espectro de Fourier do campo". Como no exemplo do vetor no plano xy , sabemos que tendo o vetor se obtém as componentes, ou conhecendo-se as componentes, é possível obter o vetor. Veremos que o comportamento *campo - componentes do espectro angular* é análogo.

3.1 Construção do Espectro

Começamos nosso tratamento considerando uma fonte emissora de luz cuja frequência é ω , localizada em $\mathbf{r}_0 = 0$. Nosso objetivo é entender a evolução do campo elétrico em uma posição $\mathbf{r} = (x, y, z)$ medida a partir da fonte. Em particular, iremos analisar a evolução do

¹Para os não familiarizados, o apêndice C contém a definição de transformada de Fourier usada aqui, assim como a definição da transformada inversa.

campo óptico ao longo de uma direção arbitrária z . As componentes de Fourier, também chamadas componentes espectrais, em um plano definido por um valor constante de z são descritas como:

$$\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) = \frac{1}{4\pi^2} \int \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}(x, y, z) e^{-i[k_x x + k_y y]} dx dy, \quad (3.1)$$

onde $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{\omega n}{c}$ é o módulo do vetor de onda da luz e n é o índice de refração do meio. A transformada inversa nos fornece o campo elétrico no plano $z = cte$ da seguinte maneira

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \int \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y. \quad (3.2)$$

Veamos agora, quais informações adicionais podemos obter a respeito das componentes de Fourier ao aplicar o campo $\mathbf{E}(x, y, z)$, descrito como função delas, na equação de onda de Helmholtz. Para isso, vamos substituir a eq. (3.2) na eq. (2.9). Como a soma da integral é feita sobre o espectro de frequências especiais k_x e k_y (não atua nas coordenadas x, y, z) podemos passar o operador Laplaciano para dentro do integrando fazendo:

$$\begin{aligned} [\nabla^2 + k^2] \int \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y &= 0, \\ \int \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + k^2 \right] \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y &= 0, \\ \int \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\left(-k_x^2 - k_y^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + k^2 \right] \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y &= 0. \end{aligned}$$

Esta integral será satisfeita para

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} + k_z^2 \right] \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) = 0,$$

onde

$$k_z = \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2}. \quad (3.3)$$

o que nos leva a

$$\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) = \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{\pm i k_z z}. \quad (3.4)$$

Ao substituir a eq. (3.4) na eq. (3.2) teremos

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \int \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{i[k_x x + k_y y \pm k_z z]} dk_x dk_y. \quad (3.5)$$

Agora, algumas discussões a respeito deste resultado. Primeiramente, a eq.(3.4) significa que o campo em dado plano $z = cte$ pode ser encontrado se suas componentes de Fourier em $z = 0$ forem conhecidas e usarmos o propagador $e^{\pm ik_z z}$. Note que o sinal positivo no expoente significa uma onda que se propaga na direção positiva do eixo z , enquanto o negativo significa uma onda se propagando no sentido oposto, sendo completamente análogo o comportamento das duas. Iremos então, sem perda de conteúdo, continuar o desenvolvimento usando a que se propaga no sentido positivo. Outro detalhe ao qual devemos nos atentar é que, pela forma como foi definido em (3.3), k_z pode possuir valores imaginários dependendo das magnitudes de k_x e k_y . Quando for o caso, a parte imaginária deve ser necessariamente positiva ou nula para que, ao utilizarmos uma das soluções (por exemplo, a que se propaga na direção de z positivo), o campo permaneça finito no limite $z \rightarrow +\infty$.

Sequencialmente, temos de garantir que cada uma das componentes de Fourier $\hat{\mathbf{E}}$ do campo \mathbf{E} sejam tais que satisfaçam as equações de Maxwell. Como construídas, elas já satisfazem as eqs. (2.1) e (2.2). Falta garantir que as eqs.(2.3) e (2.4) também sejam satisfeitas. Fazemos isso lembrando que consideramos um meio onde não há cargas livres ($\rho = 0$), portanto $\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0$. Aplicando a equação (3.5) teremos:

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= 0, \\
 &= \int \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\partial}{\partial x} \hat{x} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{y} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{z} \right] \cdot \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{i[k_x x + k_y y + k_z z]} dk_x dk_y, \\
 &= \int \int_{-\infty}^{+\infty} [i k_x \hat{x} + i k_y \hat{y} + i k_z \hat{z}] \cdot \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{i[k_x x + k_y y + k_z z]} dk_x dk_y, \\
 &= i \int \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{i[k_x x + k_y y + k_z z]} dk_x dk_y. \tag{3.6}
 \end{aligned}$$

Uma forma de garantir que esta equação seja sempre verdade é fazendo:

$$\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) \cdot \mathbf{k} = 0, \tag{3.7}$$

o que nos diz que o vetor de propagação da luz \mathbf{k} deve ser sempre perpendicular às componentes de Fourier do campo elétrico, o que é uma característica intrínseca de ondas eletromagnéticas. O que resta é voltar a analisar como é o comportamento de propagação das componentes $\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z)$. Como dito anteriormente, podemos ter um valor real ou imaginá-

rio para k_z , isto é:

$$\begin{aligned}
 k^2 \geq k_x^2 + k_y^2 &\Rightarrow k_z \in Re \\
 \hat{\mathbf{E}} &\propto e^{i[k_x x + k_y y]} e^{i|k_z|z} \\
 &\text{Onda plana} \tag{3.8}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 k^2 < k_x^2 + k_y^2 &\Rightarrow k_z \in Im \\
 \hat{\mathbf{E}} &\propto e^{i[k_x x + k_y y]} e^{-|k_z||z|} \\
 &\text{Onda evanescente} \tag{3.9}
 \end{aligned}$$

A interpretação a ser aplicada aqui é que uma onda eletromagnética se propagando por um meio qualquer (que satisfaça as condições discutidas anteriormente), em um dado ponto do espaço, sempre pode ser entendida como uma superposição de diversas componentes espectrais. Todas estas componentes também serão ondas que satisfazem as equações de Maxwell naquele dado ponto. Algumas serão ondas propagantes enquanto outras apresentam um decaimento exponencial com o aumento da distância entre a fonte e o ponto de observação.

Para reconstruir exatamente $\mathbf{E}(x, y, z = 0)$ precisamos de todas as componentes $\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0)$ para realizar a transformada em (3.5). Se levarmos em conta que cada uma das componentes espectrais carrega parte da informação de um sinal emitido pela fonte (uma molécula, por exemplo) podemos entender que, a medida que nos distanciamos da fonte, perdemos informação na forma de componentes evanescentes. Quando as intensidades das componentes evanescentes se aproximam de zero, nossa chance de coletar a informação contida nas mesmas se torna irrisória.

Se quisermos obter o máximo de detalhes possível de um objeto que emita/espalhe luz, devemos não apenas coletar sua luz emitida/espalhada em todas as direções, devemos também coletá-las o mais próximo possível da fonte, pois assim não perderemos todas as informações que estão contidas nas componentes evanescentes do espectro. Veremos na seção seguinte como isto pode ser realizado na prática.

3.2 Propagação do campo e perda de informação

Em teoria, existem infinitas componentes espectrais em qualquer campo, sendo as que se propagam como ondas planas restritas a valores $k^2 \geq k_x^2 + k_y^2$ [ver eqs.(3.8) e (3.9)]. Todas as outras são evanescentes, e a figura 3.1 ilustra, ao delimitar com uma circunferência, quais as componentes são propagantes (evanescentes) por possuírem um valor de $\sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ menor (maior) do que o raio da circunferência $k = \frac{n\omega}{c}$. No entanto, não consideramos todas elas para descrição do sistema físico: quanto mais a soma de k_x^2 e k_y^2 ultrapassa k^2 , mais rápido é o decaimento com a distância. De qualquer forma, dada uma distância infinita do plano

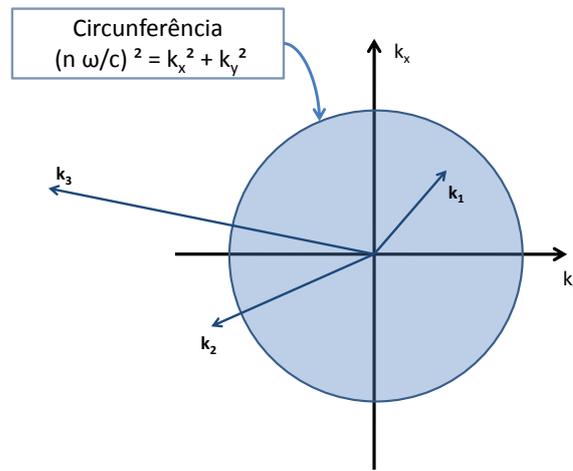


Figura 3.1: Representação dos possíveis valores de $\sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ e sua influência no comportamento de uma componente espectral. Na figura, a qualquer vetor k que esteja dentro do círculo, de raio $k = \frac{n\omega}{c}$ (e.g. k_1), estará associada uma componente espectral do tipo onda propagante. Para vetores k fora do círculo (como k_2 e k_3) teremos sempre ondas evanescentes, sendo que as mais distantes da borda do círculo possuirão um decaimento exponencial mais rápido do que as próximas (i.e. a componente relacionado a k_2 tem decaimento mais suave do que a de k_3).

emissor, todas as componentes evanescentes terão decaído assintoticamente a zero, seja "rápida" ou "lentamente". Assim, as informações que podemos obter de um objeto a grandes distâncias estarão filtradas por um filtro do tipo passa-baixa (low pass) de frequências espaciais: $k_x^2 + k_y^2 < (\frac{n\omega}{c})^2$. Sempre que o termo $\sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ for maior que o $k = \frac{n\omega}{c}$ aquela componente espectral será "filtrada" ao evanescer no caminho até o detector, e a informação

que ela carrega será perdida. Como temos componentes que decaem extremamente rápido, sempre há perda de informação, não importando a distância entre detector e objeto, sendo esta perda maior a medida que a distância aumenta e saímos do regime de campo-próximo.

3.2.1 O limite de difração

O limite de difração está diretamente relacionado à máxima resolução espacial possível de se obter em um experimento óptico. Este limite é estabelecido através de critérios (os mais conhecidos sendo o de Abbé e o de Rayleigh). Cada critério utiliza um sistema físico diferente para os cálculos, como fendas ou dipolos elétricos alinhados em uma dada direção, i.e., o critério de Abbé utiliza dipolos elétricos alinhados perpendicularmente à direção do eixo óptico [22], enquanto Rayleigh utiliza um espectrômetro de grade de difração [23]. Por estarem sujeitas a tais arbitrariedades, os valores obtidos para o limite de difração em cada um desses modelos são, logicamente, diferentes. Para a resolução espacial máxima de um sistema de microscopia óptica convencional, onde usamos uma lente objetiva para focalização/detecção temos o critério de Abbé

$$\Delta x = \frac{0,61\lambda}{NA} \quad (3.10)$$

onde λ e NA são o comprimento de onda da luz utilizada no experimento e a abertura numérica de tal lente, respectivamente. Na prática, em sistemas ópticos convencionais, consegue-se resoluções espaciais da ordem de $\frac{\lambda}{2}$ ($\approx 250\text{nm}$ para luz visível), e qualquer definição para o limite de difração é uma forma de entender o mesmo fenômeno prático: alguma parte da informação emitida pela fonte é perdida no campo distante, no caminho até o detector (mais precisamente, a informação carregada pelas componentes de Fourier evanescentes).

Como dito na seção anterior, as componentes que evanescem durante a propagação do feixe são "filtradas" e só restam as restritas ao intervalo $[k_x^2 + k_y^2]^{\frac{1}{2}} \leq \frac{n\omega}{c} = \frac{2\pi n}{\lambda}$, como mostrado na figura 3.1. Analisaremos, agora, a melhor resolução que podemos obter em um experimento no caso em que um feixe se propaga até que perca todas suas componentes evanescentes (microscopia convencional). Teremos, nessa situação, a banda dos k 's, para as componentes do espectro angular desse feixe, com largura $\Delta k_{\parallel} = \frac{2\pi n}{\lambda}$. Se a distribuição desses k 's é do tipo Gaussiana no espaço de Fourier, isso implica que, no espaço real, este

feixe também será representado por uma distribuição Gaussiana, cuja largura será dada por

$$\Delta r_{\parallel} = \frac{1}{\Delta k_{\parallel}}. \quad (3.11)$$

Iremos associar esta largura do campo real com a possibilidade de resolver a imagem de um objeto, ou seja, diremos que o limite de resolução espacial (dado pelo limite de difração), associado ao experimento, é obtido pela largura a meia altura da distribuição do campo elétrico que atinge a amostra naquele ponto; i.e., se dois objetos estiverem separados por uma distância inferior a este Δr_{\parallel} , não será possível diferenciar as posições deles opticamente. Assim, o limite de difração será dado por

$$\Delta r_{\parallel} = \frac{\lambda}{2\pi n}. \quad (3.12)$$

O caso acima conta com o fato de que é supostamente possível provar todo o espectro de frequências especiais que cheguem até uma lente objetiva, o que não é verdade, pois sua $NA = n \sin \theta$ é um fator limitante, onde θ é definido como metade do ângulo de coleta (seria perfeita se o ângulo de coleta fosse π , onde teríamos $n \sin \frac{\pi}{2} = n$). No nosso caso, levando em conta a capacidade da objetiva, teremos:

$$\Delta r_{\parallel} = \frac{\lambda}{2\pi NA}, \quad (3.13)$$

que, apesar de ser uma boa aproximação, fornece uma resolução maior do que aquela dada pelo limite de Abbé, que é aproximadamente 3,8 vezes menor e mais próxima dos valores obtidos experimentalmente. Mas evidenciamos com este raciocínio que o limite de difração existe devido à perda das componentes evanescentes que não conseguem atingir o detector. Note que de acordo com a equação (3.11), se tivermos uma largura Δk_{\parallel} arbitrariamente grande, conseguiríamos definir opticamente a posição de qualquer objeto com exatidão. Na prática, como dito, durante a propagação, algumas componentes sempre serão perdidas, seus k 's deixando de ser acessíveis no regime de campo-distante. Para contornar este empecilho temos a espectroscopia de campo-próximo, técnica discutida adiante, que consiste em utilizar o ápice de uma ponta metálica, que servirá como antena óptica, bem próxima do objeto de estudo, afim de superar o limite de difração, coletando essas componentes evanescentes antes que se percam.

Colocar tal antena (servindo como fonte e receptor de luz) a poucos nanômetros do seu objeto pode complicar a obtenção do sinal desejado, pois ela passa a fazer parte do sistema

que está provando, e a análise dos dados deve levar em consideração a presença da mesma. Por exemplo, em medidas de espectroscopia Raman de campo-próximo, deve-se analisar no sinal detectado quais porções da intensidade luminosa são dadas pela fluorescência da ponta e quais compõe o sinal Raman da amostra. Outra complicação é que, por não podermos mover a ponta metálica para o interior do objeto (na maioria dos casos), as medidas estarão sempre restritas à superfície do material estudado. Concluindo, para cada tipo de fonte de campo-próximo utilizada (ponta metálica, abertura em fibra óptica, etc.), os efeitos da interação serão diferentes, e o cuidado na análise dos resultados deve ser adequado.

Capítulo 4

Transferência de informação do campo-próximo para o campo-distante

Acabamos de ver como a filtragem das componentes evanescentes na transição de campo-próximo para campo-distante define o limite de difração e como esse limite define a máxima resolução espacial possível de se obter em um experimento de microscopia óptica convencional. Neste capítulo, veremos o que pode ser feito para que haja uma melhora da resolução máxima usual, ultrapassando o valor imposto pelo limite de difração da luz.

O sistema mostrado na figura (4.1) é composto por um plano perpendicular ao eixo z situado em $z = -z_0$, com $z_0 \ll \lambda$, onde se situa a fonte luminosa (e.g. o ápice de uma ponta metálica em um experimento de TERS), no qual temos a emissão de componentes tanto evanescentes quanto propagantes. A amostra bidimensional se situa no plano $z = 0$ e sua descrição está contida em uma função transmissão $T(x, y)$. O plano de detecção está situado em $z_\infty \gg \lambda$, onde a luz será coletada. Nesta configuração a fonte está tão próxima da amostra que algumas das componentes evanescentes do campo conseguem interagir com o material, enquanto o detector está a uma distância infinita dos dois, ou seja, nenhuma componente evanescente partindo da amostra alcançará o plano de detecção.

Daremos início à descrição aproximada, escrevendo o campo emitido pela fonte na posição $z = -z_0$ de acordo com a representação do espectro angular:

$$\mathbf{E}_{fonte}(x, y; -z_0) = \int \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{E}}_{fonte}(k_x, k_y; -z_0) e^{i(k_x x + k_y y)} dk_x dk_y. \quad (4.1)$$

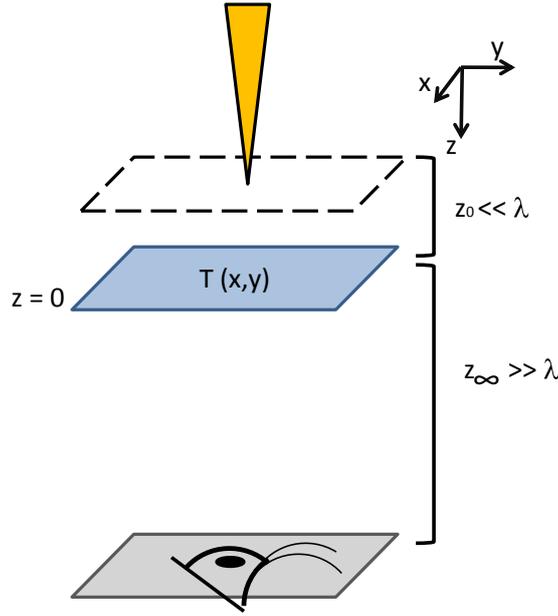


Figura 4.1: Sistema usado para descrição da transferência de informação do campo-próximo para o campo-distante. Em $z = 0$ temos o plano do material, em $z = -z_0$ temos o plano da fonte luminosa e a uma distância infinita dos dois temos o plano detector.

Podemos obter o campo que atinge a amostra após ter propagado pela distância z_0 como

$$\mathbf{E}_{fonte}(x, y; 0) = \int \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{E}}_{fonte}(k_x, k_y; -z_0) e^{ik_z z_0} e^{i(k_x x + k_y y)} dk_x dk_y, \quad (4.2)$$

onde usamos o propagador $e^{ik_z z}$ (com $z = z_0$), pois fizemos $\hat{\mathbf{E}}_{fonte}(k_x, k_y; 0) = \hat{\mathbf{E}}_{fonte}(k_x, k_y; -z_0) e^{ik_z z_0}$, de acordo com a equação (3.4). Note que, devido à proximidade entre a fonte e a superfície da amostra ($z_0 \ll \lambda$), o campo $\mathbf{E}_{fonte}(x, y; 0)$ é composto por uma superposição de ondas planas e evanescentes.

Agora, consideramos a interação de $\mathbf{E}_{fonte}(x, y; 0)$ com a amostra através da função transmissão $T(x, y)$. Após esta interação o campo elétrico da luz emitida pelo material bi-dimensional será caracterizado por

$$\mathbf{E}_{amostra}(x, y; 0) = T(x, y) \mathbf{E}_{fonte}(x, y; 0). \quad (4.3)$$

De acordo com o teorema da convolução, uma multiplicação no espaço real de duas funções se torna uma convolução de suas componentes de Fourier no espaço recíproco¹. Assim, teremos as componentes de Fourier de $\mathbf{E}_{amostra}$ em $z = 0$ dadas por:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{E}}_{amostra}(\kappa_x, \kappa_y; 0) &= \hat{T}(k_x, k_y) * \hat{\mathbf{E}}_{fonte}(k_x, k_y; 0), \\ &= \int \int_{-\infty}^{+\infty} [\hat{T}(\kappa_x - k_x, \kappa_y - k_y)] [\hat{\mathbf{E}}_{fonte}(k_x, k_y; 0)] dk_x dk_y, \\ \hat{\mathbf{E}}_{amostra}(\kappa_{\parallel}; 0) &= \int \int_{-\infty}^{+\infty} [\hat{T}(k'_{\parallel})] [\hat{\mathbf{E}}_{fonte}(k_{\parallel}; -z_0) e^{i k_z z_0}] dk_x dk_y,\end{aligned}\quad (4.4)$$

onde $k'_{x,y} = \kappa_{x,y} - k_{x,y}$ e $k_{\parallel} = [k_x^2 + k_y^2]^{1/2}$, com definições análogas para κ_{\parallel} e k'_{\parallel} . Devemos discutir com mais afinco o significado desses k 's e κ 's. O material tem seus vetores de onda próprios, denotados inicialmente por $k_{x,y}$, e quando é feita a convolução do campo da fonte com a amostra, ocorre um deslocamento dos vetores de onda da amostra. Este deslocamento pode variar desde zero (ou seja, não há deslocamento, mantêm-se os vetores de onda como estavam) até $k_{\parallel} \rightarrow \infty$. Na prática, ao invés de tender a infinito, o deslocamento varia até um valor máximo igual ao do vetor de onda da componente evanescente de maior k que atinge a amostra em $z = 0$, e participa da convolução com amplitude $\hat{\mathbf{E}}_{fonte}(k_{\parallel}; 0)$ não irrisória. O vetor de onda referente ao deslocamento é $k'_{x,y}$, e o resultado da convolução, a componente $\hat{\mathbf{E}}_{amostra}$ é uma função do (e se propaga com o) vetor de onda κ , que é apenas o resultado final deste deslocamento (i.e. $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k} + \mathbf{k}'$). O raciocínio fica claro com o estudo do Apêndice C. Para concluir a descrição, o campo tem de chegar ao detector em z_{∞} , e como já visto na Eq.(3.4) ele obedece à equação

$$\hat{\mathbf{E}}_{detector}(\kappa_{\parallel}; z_{\infty}) = \hat{\mathbf{E}}_{amostra}(\kappa_{\parallel}; 0) e^{i \kappa_z z_{\infty}}, \quad (4.5)$$

e teremos

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{detector}(x, y; z_{\infty}) &= \int \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{E}}_{detector}(\kappa_{\parallel}; z_{\infty}) e^{i(\kappa_x x + \kappa_y y)} d\kappa_x d\kappa_y, \\ &= \int \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{E}}_{amostra}(\kappa_{\parallel}; 0) e^{i \kappa_z z_{\infty}} e^{i(\kappa_x x + \kappa_y y)} d\kappa_x d\kappa_y.\end{aligned}\quad (4.6)$$

Como a distância até o ponto de coleta é muito maior do que o comprimento de onda da luz, apenas as componentes que não forem evanescentes chegarão até o detector, ou seja, apenas

¹Veja um exemplo do que é uma convolução e qual é este teorema no apêndice C.

componentes cujos vetores de onda obedeçam à relação

$$\kappa_{\parallel} \leq \frac{n\omega}{c} NA, \quad (4.7)$$

onde consideramos que o ângulo de coleta seja definido pela abertura numérica da objetiva.

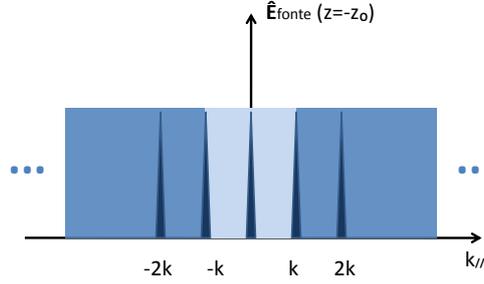
O próximo passo em nossa análise será re-escrever o espectro de Fourier da fonte no momento em que chega na amostra, afim de facilitar nosso entendimento. Iremos fazê-lo utilizando uma superposição de diversas componentes discretas, cada uma com um valor de k_{\parallel} fixo (as que tem o mesmo valor de k_{\parallel} têm o mesmo comportamento), de acordo com a eq.4.8, que é

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{E}}_{fonte}(k_{\parallel}; 0) &= \sum_{k_i=-\infty}^{\infty} \hat{\mathbf{E}}(k_{\parallel}; 0) \delta(k_{\parallel} - k_i), \\ &= \int \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{E}}(\tilde{k}_x, \tilde{k}_y; 0) \delta(\tilde{k}_x - k_x) \delta(\tilde{k}_y - k_y) dk_x dk_y. \end{aligned} \quad (4.8)$$

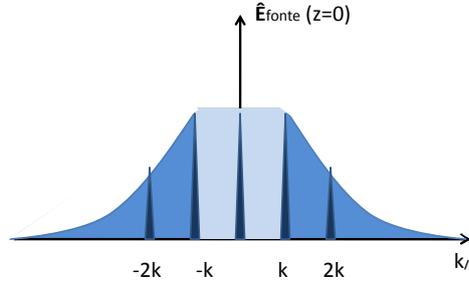
A figura 4.2, mostra como ficam cinco destas componentes discretas, na hora da emissão (a), e no momento em que chegam ao material bidimensional (b). Por comparação, pode-se deduzir o que ocorre com todas as outras infinitas componentes não explicitadas. Note que cada uma destas componentes discretas do espectro inicial irá se propagar (com ou sem perda de intensidade) rumo à posição da amostra. O valor de seu k_{\parallel} irá definir se ela é onda propagante ou onda evanescente, podendo se encontrar na região mais clara (caso seja onda plana), ou mais escura (caso seja onda evanescente), da figura 4.2.

Vejam agora o que ocorre quando escolhemos para o nosso teste apenas uma dessas componentes. Digamos que a escolha seja $\hat{\mathbf{E}}_{fonte}(k_{\parallel}; 0)\delta(k_{\parallel} - 0)$, e a tomamos em conta na convolução descrita na Eq.(4.4). Teremos:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{E}}_{amostra}(\kappa_{\parallel}; 0) &= [\hat{T}(k_{\parallel})] * [\hat{\mathbf{E}}_{fonte}(k_{\parallel}; 0)\delta(k_{\parallel} - 0)], \\ &= \int \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{T}(\kappa_{\parallel} - k_{\parallel}) \hat{\mathbf{E}}_{fonte}(k_{\parallel}; 0)\delta(k_{\parallel} - 0) dk_x dk_y, \\ &= \hat{T}(\kappa_{\parallel}; 0) \hat{\mathbf{E}}_{fonte}(0; 0). \end{aligned} \quad (4.9)$$



(a)



(b)

Figura 4.2: Nestas figuras, vemos um exemplo do que ocorre com cada uma das cinco componentes discretas apresentadas. As regiões claras (escuras) são para os k 's de ondas propagantes (evanescentes). Em (a) a luz é emitida, contando com todas suas componentes de Fourier em intensidade máxima. Graças ao fato de que a distância fonte-amostra é muito pequena (ordem de nanômetros), nem todas as componentes deste tipo terão evanescido ao chegar no material, como vemos em (b). As componentes da figura são $\hat{\mathbf{E}}_{fonte}(\tilde{k}_{||}; 0)\delta(\tilde{k}_{||} - \alpha)$, onde α vale $-2k, -k, 0, k, 2k$.

Fazendo o mesmo para a componente $\hat{\mathbf{E}}_{fonte}(k_{||}; 0)\delta(k_{||} - 2k)$, onde k é uma constante, teremos:

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathbf{E}}_{amostra}(\kappa_{||}; 0) &= [\hat{T}(k_{||})] * [\hat{\mathbf{E}}_{fonte}(k_{||}; 0)\delta(k_{||} - 2k)], \\
 &= \int \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{T}(\kappa_{||} - k_{||}) \hat{\mathbf{E}}_{fonte}(k_{||}; 0)\delta(k_{||} - 2k) dk_x dk_y, \\
 &= \hat{T}(\kappa_{||} - 2k; 0) \hat{\mathbf{E}}_{fonte}(2k; 0).
 \end{aligned} \tag{4.10}$$

Repare que o espectro de $\hat{\mathbf{E}}_{amostra}$ na eq.(4.9) é parcialmente descrito pela função $\hat{T}(\kappa_{\parallel})$, enquanto na eq.(4.10) a mesma contribuição é dada por $\hat{T}(\kappa_{\parallel} - 2k)$, uma função transmissão da amostra que foi deslocada de $2k$! Esse deslocamento do valor do vetor de onda é o que proporciona o aumento da resolução espacial, uma vez que as componentes evanescentes (que possuem uma alta frequência espacial) interagem com os vetores de onda da amostra gerando novos padrões que podem se propagar por possuírem frequências espaciais mais baixas. Uma analogia pode ser feita com os batimentos criados ao se misturar duas ondas de frequências próximas, gerando padrões com comprimentos de onda distintos dos originais (geralmente maiores), ou com os padrões de Moiré gerados ao deslocarmos duas grades idênticas de um pequeno ângulo, gerando padrões de grandes comprimentos de onda [26]. Ao deslocarmos os vetores de onda das componentes desta maneira, algumas das ondas evanescentes que chegaram ao material terão seus novos κ_z 's na região de ondas propagantes. Isto significa que deixam de apresentar decaimento exponencial e conseguem atingir o detector em z_{∞} , e as informações carregadas por elas não serão mais perdidas! Isto está ilustrado na figura 4.3 para três componentes de k_{\parallel} distintas, maiores ou iguais a zero. Um processo totalmente análogo, mas que desloca a função transmissão da amostra na outra direção, ocorre para as componentes de k_{\parallel} negativo.

Vamos agora verificar qual a maior resolução possível de ser obtida neste tipo de procedimento. Para estimar este valor lembremos que as únicas ondas que se propagam após a interação com a amostra até chegar ao detector são aquelas cujo κ_{\parallel} respeita a equação (4.7), ou seja, cujo valor se encontra na região de $[-\kappa_{\parallel}, \kappa_{\parallel}] = [-\frac{n\omega}{c}, \frac{n\omega}{c}]$. De acordo com esta relação, o maior valor de κ_{\parallel} a ser detectado será $\frac{n\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$. Lembrando da relação entre κ , k e k' , na página 23, teremos:

$$|\kappa_{\parallel, max}| = |k'_{\parallel, max} + k_{\parallel, max}| = \frac{2\pi}{\lambda} NA, \quad (4.11)$$

onde já foi incluído que o ângulo de coleta da luz é finito, relacionado à NA do sistema óptico responsável pela aquisição. Supondo que a dimensão do ápice de nosso objeto-fonte (que no nosso caso é a ponta metálica) utilizado no experimento seja L , um campo elétrico confinado a ele, tem de possuir um valor de comprimento de onda máximo que respeite

$$\frac{\lambda_{max}}{2} \approx L, \quad (4.12)$$

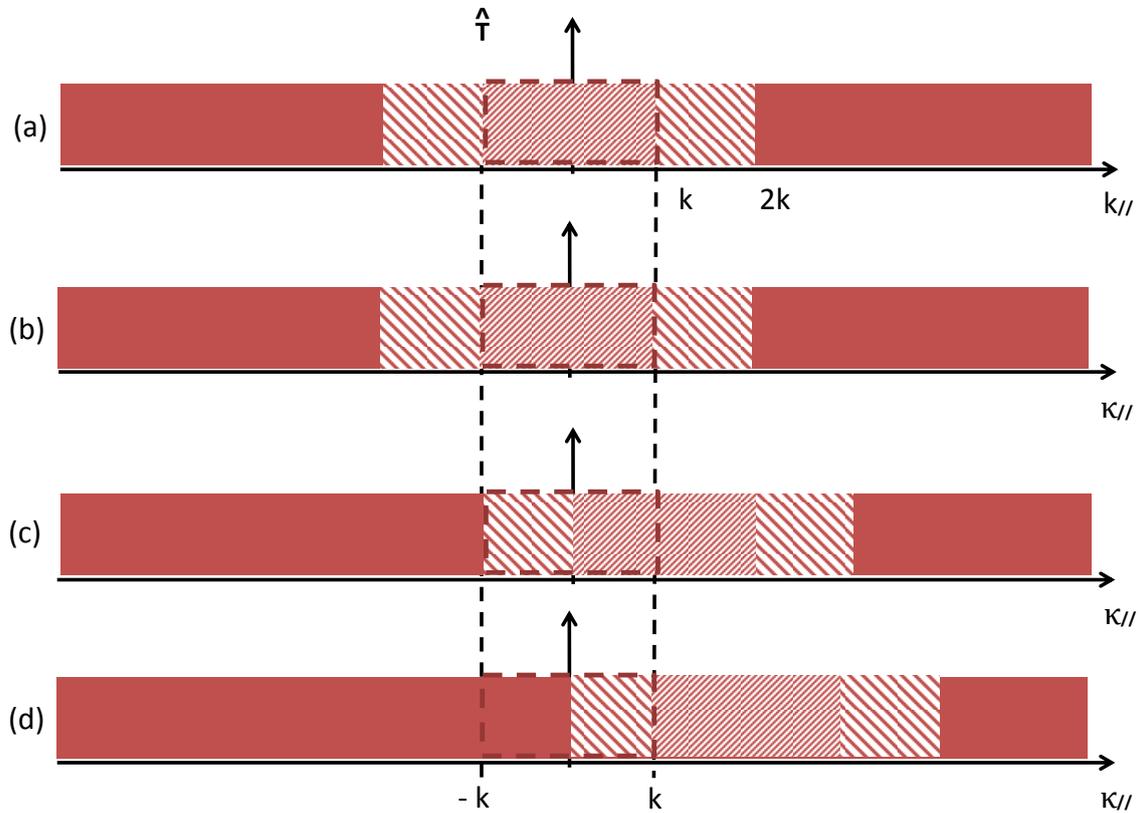


Figura 4.3: Em (a) temos a representação $\hat{T} = \hat{T}(k_{\parallel})$ da função transmissão original $T(x, y)$, e em (b)-(d) três resultados de convoluções feitas entre \hat{T} e, respectivamente, uma componente de campo com $k_{\parallel} = 0$, $k_{\parallel} = k$, $k_{\parallel} = 2k$. A linha tracejada não serve apenas para marcar a posição de k e $-k$, mas indicam a janela de detecção, indicando qual região do espectro convoluído tem os κ 's que são adequados a ondas propagantes - os pertencentes ao intervalo $[-k, k]$. As cores e hachuras da função \hat{T} , mantidas após a convolução, não possuem nenhum significado especial, sendo apenas um auxílio para identificar qual foi o deslocamento de cada parte da função, para dentro ou para fora da janela de detecção.

pois assim a função que descreve este campo ondulatório apresenta um mínimo em cada extremidade do ápice e nenhum mínimo ao longo do mesmo. Para a frequência espacial k das componentes relacionadas a este campo, o mínimo valor será da ordem de

$$k_{\parallel, max} = \frac{2\pi}{\lambda_{max}} \approx \frac{\pi}{L}, \quad (4.13)$$

e isso nos leva, de acordo com a Eq.(4.11), à estimativa de $k'_{\parallel, max}$, dada por:

$$k'_{\parallel, max} \approx \left| \frac{\pi}{L} \mp \frac{2\pi}{\lambda} NA \right|. \quad (4.14)$$

Normalmente, em microscopia convencional, ou quando o confinamento não é satisfatório ($L \gg \lambda$), o valor de NA será o determinante para nos dar o valor da resolução máxima. Quanto maior a NA , ou seja, mais eficiente e abrangente o sistema de coleta da objetiva, maior o valor de $k'_{\parallel, max}$ e, conseqüentemente, menor o objeto que pode ser estudado, resultado muito similar ao obtido com o limite de difração calculado anteriormente. Por outro lado, o que este resultado nos revela é muito animador, pois para $L \ll \lambda$, o primeiro termo será muito maior que o segundo, e teremos que o confinamento espacial promovido pelo objeto-fonte (no nosso caso, as dimensões aproximadas do ápice da ponta de ouro) será o principal fator para determinar a máxima resolução espacial. Eis aqui o grande triunfo da espectroscopia de campo-próximo! Não estamos mais limitados à resolução máxima imposta pelo limite de difração! Quanto menor forem as dimensões do objeto-fonte, seja ele uma partícula de ouro, o ápice de uma ponta metálica, ou a pequena abertura em uma fibra óptica, maior será a resolução espacial obtida. Desde que os devidos cuidados sejam tomados para, por exemplo, garantir que luz suficiente passe pela abertura da fibra ou que a partícula não queime/evapore imediatamente ao ser iluminada, o limite de difração não é mais um empecilho para realizar-se a espectroscopia com resolução para distinguir objetos na escala de nanômetros, uma vez que dominamos as ferramentas para trabalhar com esta técnica. Veremos, no capítulo seguinte, como é feita a aproximação paraxial dos campos aqui utilizados, e também os diferentes modos de polarização do campo elétrico do feixe laser incidente.

Capítulo 5

A aproximação paraxial e os modos de polarização do feixe incidente

Para campos que se propagam em uma dada direção, divergindo muito pouco durante o trajeto (i.e. feixes de laser colimados e guias de onda), a aproximação paraxial é muito boa, conveniente por simplificar as integrais de Fourier utilizadas na representação do espectro angular. Para ilustrar o tratamento, consideramos um feixe inicialmente Gaussiano e veremos como ele se propaga. Vale ressaltar que uma aproximação de perfil Gaussiano, não importando quão rigoroso seja o tratamento teórico aplicado para obtê-la, nunca será realista. Isto se deve ao fato de que, para que um perfil de feixe seja realmente Gaussiano, suas componentes espectrais também devem ter um perfil Gaussiano (e consequentemente infinito) mas, como dito anteriormente, em casos reais o espectro sempre terá perdido as componentes do tipo evanescentes ao longo da trajetória de propagação. Mesmo assim, a aproximação Gaussiana é uma boa aproximação para este tipo de problema.

Consideramos inicialmente um feixe Gaussiano em \mathbf{r}' (com $z = 0$) e com largura l_0 , da forma

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}'; z = 0) = \mathbf{E}_0 e^{-\frac{x'^2 + y'^2}{l_0}}, \quad (5.1)$$

Vamos agora, a partir da eq. (3.1), calcular o espectro angular correspondente ao campo

(5.1)¹, ainda em $z = 0$

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) &= \frac{1}{4\pi^2} \int \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}_0 e^{-\frac{x'^2+y'^2}{l_0}} e^{-i[k_x x + k_y y]} dx' dy', \\ &= \mathbf{E}_0 \frac{l_0^2}{4\pi} e^{-(k_x^2 + k_y^2) \frac{l_0^2}{4}},\end{aligned}\quad (5.2)$$

que também é uma função Gaussiana. É fato que

$$\begin{aligned}k_z &= \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2}, \\ &= k \sqrt{1 - \frac{(k_x^2 + k_y^2)}{k^2}},\end{aligned}\quad (5.3)$$

e faremos agora o tratamento paraxial para esse feixe.

A consideração necessária para a aproximação é admitir que o feixe se propaga quase paralelo ao eixo z , ou seja, que tenha-se $k \gg k_x, k_y$. Assim podemos expandir o argumento da raiz quadrada presente na eq.(5.3) em Taylor, usando a expansão de $\sqrt{1+x}$ para $x \leq 1$:

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \frac{1}{16}x^3 + \dots,$$

obtendo

$$\begin{aligned}k_z &\approx k \left[1 - \frac{(k_x^2 + k_y^2)}{2k^2} \right], \\ &\approx k - \frac{(k_x^2 + k_y^2)}{2k}.\end{aligned}\quad (5.4)$$

Esta aproximação é conhecida como *aproximação paraxial*. Repare que os termos de ordem superior ao termo linear da expansão foram desprezados devido ao fato de que $k \gg k_x, k_y$.

Agora veremos a evolução deste feixe até uma posição z qualquer. Utilizaremos a equação (3.5), o resultado da integral genérica da nota de rodapé [usada antes para obter a eq.(5.2)],

¹Aqui necessitamos do resultado da seguinte integral:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2 + ibx) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left(\frac{-b^2}{4a}\right).$$

e também o resultado da aproximação (5.4), obtendo

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}(x, y, z) &= \int \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{i[k_x x + k_y y]} e^{i k_z z} dk_x dk_y, \\
 &= \int \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\mathbf{E}_0 \frac{l_0^2}{4\pi} e^{-(k_x^2 + k_y^2) \frac{l_0^2}{4}} \right] e^{i[k_x x + k_y y]} e^{i \left(k - \frac{(k_x^2 + k_y^2)}{2k} \right) z} dk_x dk_y, \\
 &= \left[\mathbf{E}_0 e^{i k z} \frac{l_0^2}{4\pi} \right] \int \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(k_x^2 + k_y^2) \left(\frac{l_0^2}{4} + \frac{iz}{2k} \right)} e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y, \\
 &= \frac{\mathbf{E}_0 e^{i k z}}{\left(1 + \frac{2iz}{k l_0^2} \right)} \exp \left[-\frac{x^2 + y^2}{l_0^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{2iz}{k l_0^2} \right)} \right]. \tag{5.5}
 \end{aligned}$$

Podemos encontrar o módulo que este campo terá em um ponto qualquer do espaço, fazendo o produto escalar do mesmo com seu complexo conjugado e tirando a raiz quadrada, obtendo assim

$$|\mathbf{E}| = \sqrt{\mathbf{E}^* \cdot \mathbf{E}} = \left[\frac{E_0^2 l_0}{l(z)^2} \exp \left(-\frac{r^2}{l^2(z)} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \tag{5.6}$$

onde, para compactar a notação, definimos os termos [20]:

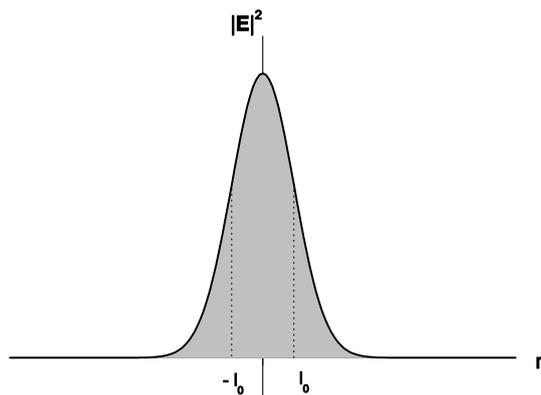
$$r^2 = x^2 + y^2,$$

$$l(z) = l_0 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right)^{\frac{1}{2}},$$

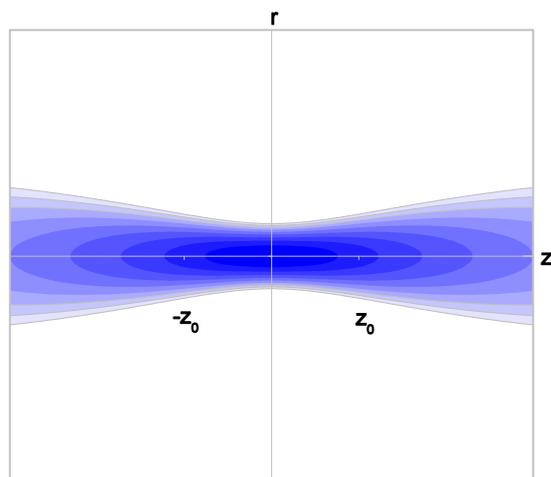
e

$$z_0 = \frac{k l_0^2}{2}.$$

Note que o feixe possui largura mínima l_0 em $z = 0$, que define o plano focal. Na figura 5.1 vemos como o perfil do feixe (de formato Gaussiano) varia com r , e também como ele varia ao longo do eixo z nas proximidades do plano focal $z = 0$, levemente divergente, como esperado.



(a)



(b)

Figura 5.1: Aqui vemos o comportamento do módulo quadrado do campo elétrico na aproximação paraxial em torno de $z = 0$, que define o plano focal, tendo este módulo largura mínima l_0 , de acordo com a eq. (5.6). Em (a), o ponto marcado como l representa o ponto de largura a meia altura do perfil de intensidade, que é claramente Gaussiano. O feixe é levemente divergente, como visto em (b), onde os pontos $\pm z_0$ delimitam o que chamamos de *Rayleigh range*, ou volume focal. Obviamente, z_0 dependerá do comprimento de onda, como evidenciado em sua definição na página 31.

5.1 Obtenção do modo radialmente polarizado

Iremos partir agora para os outros assuntos deste capítulo: os modos de polarização do feixe e o formato da componente longitudinal para cada um deles. Para o modo polarizado linearmente, basta utilizar a equação (5.5) com uma amplitude \mathbf{E}_0 em uma dada direção. Resta agora sabermos como obter um campo polarizado radialmente. Tais modos de polarização são extremamente úteis em experimentos de TERS, e os motivos serão expostos nos próximos capítulos. Experimentalmente, eles são obtidos com o auxílio de placas de meia-onda (ou cristais líquidos) e filtros espaciais. Em nosso laboratório, usamos o último. Mais detalhes experimentais sobre sua construção nas referências [21] e [27]. Primeiramente, vejamos como descrevê-los utilizando o formalismo desenvolvido até agora.

Um campo radialmente polarizado é a superposição de dois campos perpendiculares que respeitam a forma Hermite-Gaussiana \mathbf{E}_{nm}^H dada por:

$$\mathbf{E}_{nm}^H = l_0^{n+m} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \frac{\partial^m}{\partial y^m} \mathbf{E}(x, y, z). \quad (5.7)$$

No caso a ser tratado, onde queremos um campo radialmente polarizado, a descrição correta utiliza $n = 1$ e $m = 0$. A seguir, substituiremos estes valores de n, m e também a expressão de $\mathbf{E}(x, y, z)$, como descrita na equação (5.5) em (5.7). Uma simples derivada em x com aplicação da regra da cadeia nos mostra que

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{10}^H &= l_0 \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{E}(x, y, z), \\ &= \frac{-2x \mathbf{E}(x, y, z)}{l_0 \left(1 + \frac{2iz}{k l_0^2}\right)}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

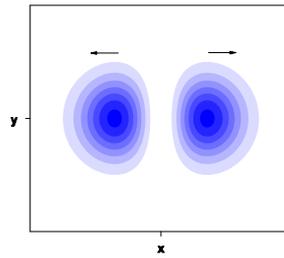
Devemos notar que o modo radialmente polarizado no plano xy é a superposição de dois campos \mathbf{E}_{10}^H perpendiculares, no nosso caso um em x , como mostrado acima, e outro \mathbf{E}_{10}^H em y , totalmente análogo². Ambas componentes estão representadas na figura 5.2. Esse campo

²Atente ao detalhe que a soma $\mathbf{E}_{10}^H + \mathbf{E}_{01}^H$ não fornece um resultado equivalente, como visto em [20].

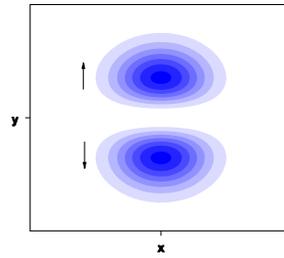
é radial no plano xy e propaga na direção z , sendo descrito em sua forma completa por

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{Radial} &= \mathbf{E}_{10}^{H,x} \hat{\mathbf{x}} + \mathbf{E}_{10}^{H,y} \hat{\mathbf{y}} \\ &= \frac{-2(\mathbf{x} + \mathbf{y})}{l_0 \left(1 + \frac{2iz}{kl_0^2}\right)^2} E_0 e^{ikz} \exp\left[-\frac{x^2 + y^2}{l_0^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{2iz}{kl_0^2}\right)}\right]. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Com as equações (5.5) e (5.9) temos o necessário para caracterizar tanto um campo



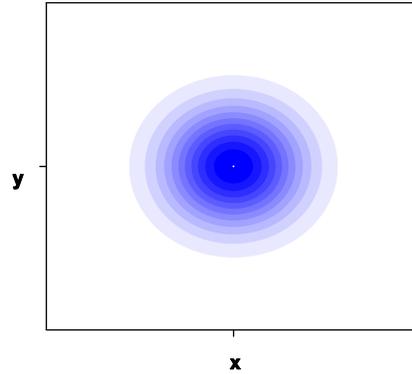
(a)



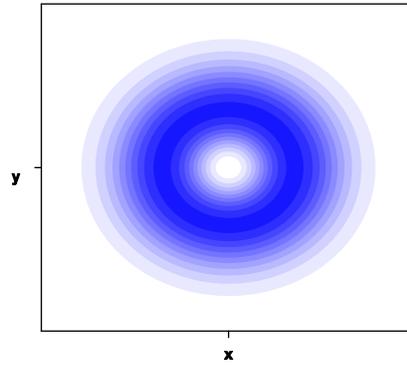
(b)

Figura 5.2: Vemos aqui, o perfil de intensidade das componentes do modo radialmente polarizado, $|E_{10}|^2$. Em (a), a a componente E_{10} cuja polarização é ao longo do eixo x , com o sentido do vetor campo elétrico diferente para cada região, sendo este indicado pelas setas. Em (b), temos a componente E_{10} cuja polarização é ao longo do eixo y , com sentido indicado pelas setas. O feixe radialmente polarizado é formado pela superposição destas duas componentes, e está representado na figura 5.3(b).

de polarização linear quanto um de polarização radial. Veja na figura (5.3) o mapa de intensidade de cada um desses feixes na região focal, onde usamos $k = 2, l_0 = 1, E_0 = 1$ e $z = 0$ como parâmetros nas equações supracitadas. Veremos, nas próximas seções, porque é importante entender e conhecer esses dois modos de feixe.



(a)



(b)

Figura 5.3: Todas as escalas (x , y e intensidade) são idênticas em (a) e (b), onde as áreas mais escuras correspondem a valores maiores de intensidade, $|E|^2$. Aqui vemos o formato do padrão das intensidades que cada tipo de feixe assume no plano focal. Na parte (a) temos o feixe polarizado apenas em x , como descrito na equação (5.5); já em (b) mostramos a intensidade do feixe radialmente polarizado como descrito em (5.9). Note que na posição $x = y = 0$ de (b), a intensidade do campo elétrico no plano é zero. Isso não será verdade para a componente fora do plano, como veremos a seguir.

5.2 Componentes longitudinais na região focal

Um dos principais fatores experimentais na realização da medida de TERS é conseguir induzir um campo de dipolo no ápice da ponta de ouro utilizada. Para que este processo seja maximizado, precisamos ter uma componente do campo elétrico do feixe incidente orientado

na direção longitudinal da ponta, o que fará com que o dipolo induzido na ponta tenha maior magnitude. De fato, quando um feixe gaussiano é focalizado, ocorre um fenômeno que contribui para esta excitação do dipolo: o surgimento de componentes de campo elétrico, que possuem intensidade relevante, na direção de propagação do feixe. A figura 5.4 ilustra este efeito esquematicamente.

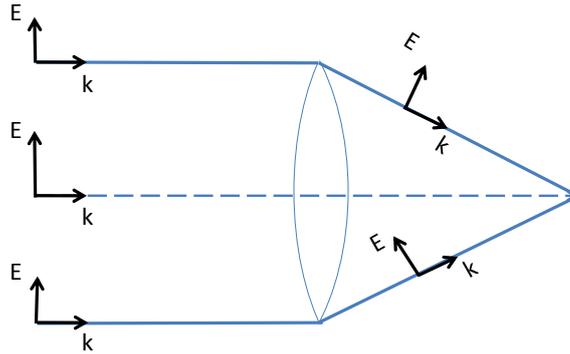


Figura 5.4: Comportamento qualitativo de um feixe linearmente polarizado ao ser focalizado. Quando o feixe é gaussiano, quanto mais longe do centro, menor sua intensidade. Repare que, exatamente no centro, as componentes longitudinais do campo elétrico irão se anular, nos outros pontos não.

Para vários tipos de campo elétrico, em qualquer ponto do espaço teremos as componentes na direção de propagação do feixe. Vejamos como elas surgem para um feixe gaussiano linearmente polarizado na direção x , se propagando na direção z . De acordo com a eq.(5.5), podemos descrever esse feixe como

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \frac{(E_0 \hat{\mathbf{x}}) e^{ikz}}{\left(1 + \frac{2iz}{kl_0^2}\right)} \exp\left[-\frac{x^2 + y^2}{l_0^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{2iz}{kl_0^2}\right)}\right]. \quad (5.10)$$

No entanto, esta descrição para o campo elétrico de um feixe gaussiano está incompleta. Teremos de levar em conta as componentes nas direções y e z , comumente suposta nulas (ao trabalharmos com ondas planas), e veremos o motivo a seguir. A equação de Maxwell que

trata do divergente de \mathbf{E} , é:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} = 0.$$

A equação de Maxwell exige que o campo, quando na ausência de cargas, tenha divergência nula, e a substituição direta do feixe gaussiano linearmente polarizado, como dado por (5.10), iria violar esse princípio. Claramente, se o campo é estritamente como apresentado em tal equação, teremos um sério problema aqui, a não ser que exista uma compensação em uma das outras componentes do campo - afim de manter a divergência nula. É fato que, para produzir um campo elétrico polarizado em x devemos utilizar um polarizador, posicionado de tal maneira, que elimine a componente y do feixe. Isso significa que nesse caso $E_y = 0$, e portanto a compensação necessária só pode vir da componente z deste campo³. Dessa forma, E_z é o que garante que nesse espaço sem cargas o campo elétrico respeite a condição de divergência dada pela eq. Maxwell. Para encontrá-la fazemos então

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_z}{\partial z} &= 0, \\ \frac{\partial E_x}{\partial x} &= -\frac{\partial E_z}{\partial z}, \\ E_z &= -\int \left[\frac{\partial E_x}{\partial x} \right] dz. \end{aligned} \tag{5.11}$$

O método mais simples para se calcular a componente E_z é substituir a equação (5.10) em (5.11). Como a soma integral desta última é realizada em z , e a derivada parcial é em x , podemos retirar o operador de dentro da integral, e ficamos com

³Note que ondas planas com componente do vetor elétrico em uma única direção, muito utilizadas como representação da luz propagante, realmente possuem divergência nula. Desta forma, elas não precisam da componente z para compensar a divergência.

$$\begin{aligned}
 E_z &= -\frac{\partial}{\partial x} \int E_x dz, \\
 &= -\frac{\partial}{\partial x} \left[E_0 \frac{l_0^2}{4\pi} \int \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i[k_x x + k_y y]} \int e^{-(k_x^2 + k_y^2) \left(\frac{l_0^2}{4} + \frac{iz}{2k} \right)} e^{ikz} dz dk_x dk_y \right].
 \end{aligned} \tag{5.12}$$

Para calcular corretamente a equação (5.12) devemos primeiramente obter o resultado da integral indefinida em z :

$$\begin{aligned}
 &\exp \left[-(k_x^2 + k_y^2) \left(\frac{l_0^2}{4} \right) \right] \int \exp \left[iz \left(k - \frac{k_x^2}{2k} - \frac{k_y^2}{2k} \right) \right] dz, \\
 &\exp \left[-(k_x^2 + k_y^2) \left(\frac{l_0^2}{4} \right) \right] \frac{\exp \left[iz \left(k - \frac{k_x^2}{2k} - \frac{k_y^2}{2k} \right) \right]}{i \left[k - \frac{(k_x^2 + k_y^2)}{2k} \right]}, \\
 &\exp \left[-(k_x^2 + k_y^2) \left(\frac{l_0^2}{4} + \frac{iz}{2k} \right) \right] \frac{e^{ikz}}{ik};
 \end{aligned} \tag{5.13}$$

onde reforçamos a aproximação paraxial, ao lembrar que $(k_x^2 + k_y^2) \ll k^2$, fazendo $\frac{1}{k - \frac{(k_x^2 + k_y^2)}{2k}} = \frac{2k}{2k^2 - (k_x^2 + k_y^2)} \approx \frac{1}{ik}$. Resolvida a integral em z , vemos que o resultado (5.13) substituído em (5.12) nos leva praticamente à mesma integral feita em (5.10), que já calculamos anteriormente. Continuando, então, teremos

$$\begin{aligned}
 E_z(x, y, z) &= -\frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{1}{ik} \frac{E_0 e^{ikz}}{\left(1 + \frac{2iz}{k l_0^2} \right)} \exp \left[-\frac{x^2 + y^2}{l_0^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{2iz}{k l_0^2} \right)} \right] \right\}, \\
 &= -\frac{1}{ik} \left[\frac{-2x}{l_0^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{2iz}{k l_0^2} \right)} \right] E(x, y, z),
 \end{aligned} \tag{5.14}$$

que fornece:

$$\mathbf{E}_z(x, y, z) = -i \frac{2x}{k l_0^2} \frac{(E_0 \hat{\mathbf{z}}) e^{ikz}}{\left(1 + \frac{4iz}{k l_0^2} - \frac{4z^2}{k^2 l_0^4} \right)} \exp \left[-\frac{x^2 + y^2}{l_0^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{2iz}{k l_0^2} \right)} \right]. \tag{5.15}$$

A equação 5.15 nos leva, finalmente, a um resultado de grande interesse: o valor da componente z no plano focal $z = 0$ para um feixe gaussiano linearmente polarizado em x . Dado

por

$$\begin{aligned}
 E_z(x, y, 0) &= -i \frac{2x}{kl_0^2} E(x, y, 0), \\
 &= -i \frac{2x}{kl_0^2} E_0 \exp\left[-\frac{x^2 + y^2}{l_0^2}\right].
 \end{aligned} \tag{5.16}$$

Faremos o mesmo procedimento agora para o modo radial, afim de comparar os comportamentos de ambos na região focal. Usando a mesma equação que nos levou a (5.9), e refazendo as contas como acima, teremos

$$\begin{aligned}
 E_{z10}^H(x, y, z) &= - \int \left[\frac{\partial}{\partial x} E_{10}^H \right] dz, \\
 &= - \int \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(l_0 \frac{\partial}{\partial x} E(x, y, z) \right) \right] dz, \\
 &= l_0 \frac{\partial}{\partial x} [E_z(x, y, z)], \\
 &= l_0 \left\{ -i \frac{2}{kl_0^2} \frac{E_0 e^{ikz}}{\left(1 + \frac{4iz}{kl_0^2} - \frac{4z^2}{k^2 l_0^4}\right)} \frac{\partial}{\partial x} \left[x \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{l_0^2} \frac{1}{1 + \frac{2iz}{kl_0^2}}\right) \right] \right\}, \\
 &= l_0 \left[-i \frac{2}{kl_0^2} \frac{E_0 e^{ikz}}{\left(1 + \frac{4iz}{kl_0^2} - \frac{4z^2}{k^2 l_0^4}\right)} \right] \left[1 + x \left(\frac{-2x}{l_0^2} \frac{1}{1 + \frac{2iz}{kl_0^2}} \right) \right], \\
 &= \left[-i \frac{2}{kl_0^2} \frac{E_0 e^{ikz}}{\left(1 + \frac{4iz}{kl_0^2} - \frac{4z^2}{k^2 l_0^4}\right)} \right] \left[l_0 - \left(\frac{2x^2}{l_0} \frac{1}{1 + \frac{2iz}{kl_0^2}} \right) \right].
 \end{aligned} \tag{5.17}$$

Este resultado nos permite encontrar a magnitude da componente longitudinal no plano focal ($z = 0$) para este feixe de polarização radial:

$$E_{z10}^H(x, y, 0) = -i \frac{2}{kl_0^2} E_0 \left[l_0 - \frac{2x^2}{l_0} \right] e^{-\frac{x^2 + y^2}{l_0^2}}. \tag{5.18}$$

Na figura 5.5, utilizando (5.16) e (5.18) para os modos de polarização linear e radial, respectivamente, mostramos a forma da intensidade do campo elétrico longitudinal na região do plano focal ($z = 0$). Utilizamos também (5.15) e (5.17) para ilustrar o valor da intensidade no plano x, z , que nos mostra como esta componente longitudinal evolui ao longo do eixo

z . Para estes gráficos utilizamos $k = 2, l_0 = 1, E_0 = 1$, como anteriormente. É importante notar que, apesar do tratamento adotado para o feixe aqui nos dar um mapeamento correto das regiões de altas ou baixas intensidades do campo elétrico longitudinal, o valor exato da componente necessita de uma correção adicional. Isto se deve ao fato de que a aproximação paraxial não descreve corretamente o feixe que passa por uma objetiva de alta abertura numérica. As aproximações que devem ser feitas para encontrar o valor numérico exato podem ser encontradas na referência [20].

É importante destacar dois fatos na figura. Primeiro, nas partes (a) e (b), perceba como a componente longitudinal do modo radialmente polarizado é mais intensa do que a do modo linearmente polarizado. Além disso, é essencial notar a diferença no posicionamento dos respectivos máximos de intensidade da componente longitudinal. No modo linearmente polarizado, em (a), temos os máximos de intensidade deslocados do centro, enquanto no modo radialmente polarizado, em (b), o máximo está exatamente no centro do plano xy . Sabendo disso, é possível escolher o melhor posicionamento do ápice da ponta de ouro durante uma medida: um pouco deslocado do (ou exatamente no) centro do plano focal se o feixe for polarizado linearmente (radialmente). Segundo, perceba em (c) e (d) como as escalas foram alteradas para igualar as magnitudes das componentes longitudinais para os dois modos de polarização. O modo linearmente polarizado sempre apresenta uma menor magnitude, e o valor da componente é multiplicado por 10, enquanto o radialmente polarizado é multiplicado por apenas 2.

Por fim, vale lembrar que, dependendo do aparato e montagem experimental da medida TERS, um dos feixes será melhor do que o outro; a Seção 6.2 do próximo capítulo indica qual raciocínio deve ser seguido para se fazer a escolha correta. De forma resumida, deve-se buscar um intenso campo elétrico na mesma direção que o eixo longitudinal da ponta metálica utilizada no processo. Se a haste metálica encontra-se alinhada com o eixo z , e o sistema está acoplado a um microscópio confocal⁴, é ideal que seja utilizado o modo radial, devido a seu forte campo longitudinal.

⁴Existem outros aparatos, veja uma boa revisão em [25].

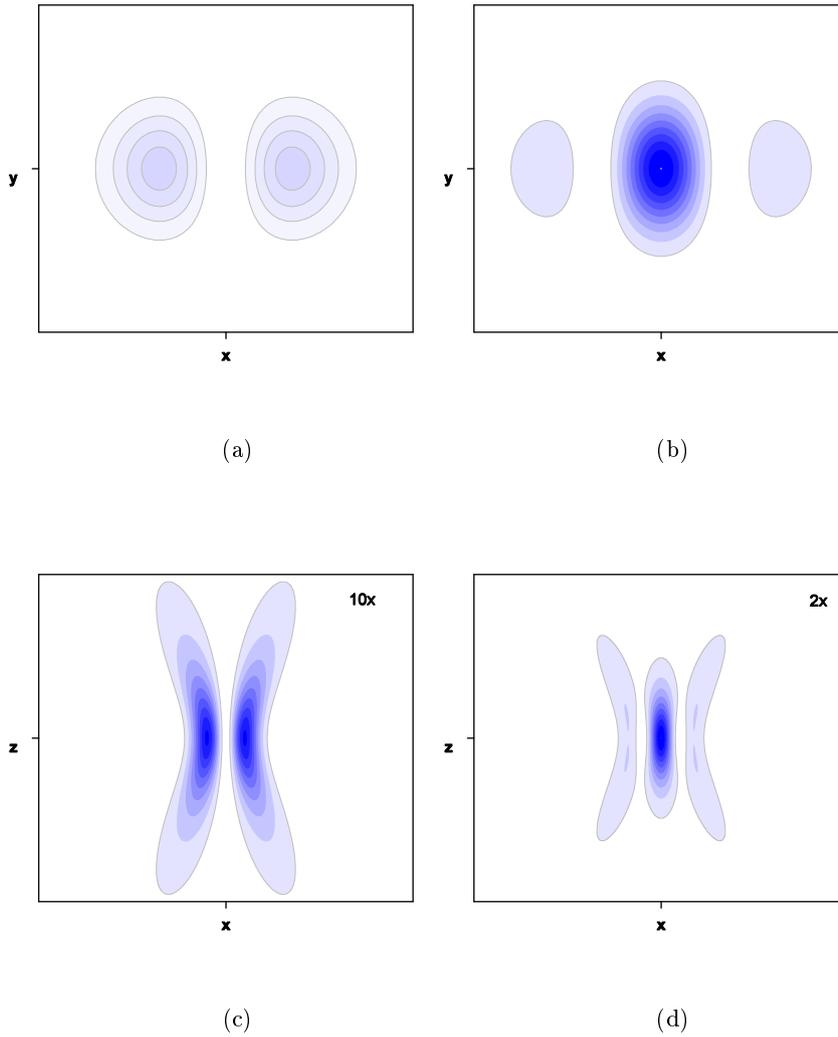


Figura 5.5: Em (a) e (b) temos o valor da intensidade da componente longitudinal ($|E_z|^2$) no plano focal para o feixe gaussiano linearmente polarizado (na direção x) e radialmente polarizado (apenas a componente $E_{z10}^{H,x}$), respectivamente. Afim de comparar a intensidade que cada um pode nos fornecer na região focal usamos a mesma escala nos dois. Repare como os máximos são deslocados do centro em (a), e como a intensidade é maior para o modo radialmente polarizado (numericamente, 10 vezes maior quando se considera E_{z10}^H total) o que é essencial para um experimento de TERS. Já em (c) e (d), os gráficos estão normalizados independentemente, e para isso foram multiplicados respectivamente por 10 e por 2, para que possamos ver como as componentes longitudinais evoluem no eixo de propagação. As escalas x, y e x, z são diferentes para cada par de gráficos.

Capítulo 6

Princípios de espalhamento Raman e espalhamento Raman de campo-próximo

Tudo que foi visto até este ponto se aplica a qualquer tipo de medida de microscopia de campo-próximo, sendo a escolha de medir o sinal Raman apenas uma das opções possíveis. Porém, neste trabalho nosso foco é em espalhamento Raman de campo-próximo, mais especificamente em TERS. Iremos nos restringir a uma descrição do espalhamento Raman de forma clássica. Em seguida, traremos os fundamentos do TERS.

6.1 Espectroscopia Raman

O espalhamento Raman é um processo de espalhamento inelástico de luz no qual o feixe incidente, formado por um campo elétrico oscilante na visão clássica, interage com a nuvem eletrônica de um material e o resultado é um feixe com uma frequência diferente, sendo que esta diferença de frequência será associada a modos normais de vibração, que foram excitados ou aniquilados durante a interação. Para entender o fenômeno, necessitaremos de uma descrição para as propriedades vibracionais do material e outra para o campo elétrico oscilante.

Para as propriedades vibracionais, faremos uso de um tensor, que nos dá as características do material (seja este um átomo ou rede cristalina), chamado de *tensor polarizabilidade*

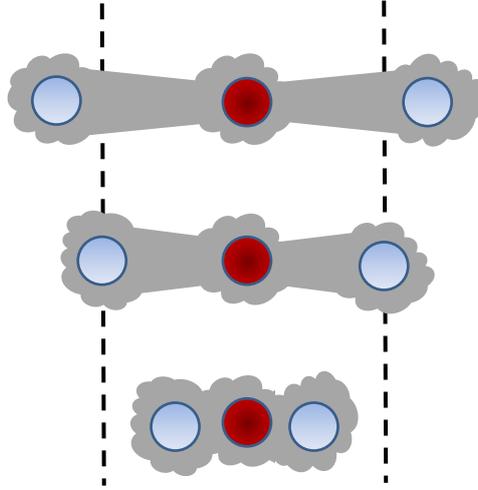


Figura 6.1: Esta figura, representando uma molécula triatômica linear qualquer, ilustra como é possível relacionar uma vibração do material com sua polarizibilidade. Ao se afastar do átomo central, as nuvens atômicas não só ficam mais "esticadas", como também ficam mais susceptíveis a serem modeladas por campos elétricos externos, como o da luz. Quando os átomos periféricos se aproximam do átomo central, o contrário ocorre. A posição central é a de equilíbrio molecular, e as oscilações ocorrem em torno desta posição, como em um sistema massa-mola.

Raman, $\overleftrightarrow{\alpha}^R(\mathbf{r}; \omega_s, \omega)$, relacionado aos modos de vibração do material. Ele é dado por:

$$\overleftrightarrow{\alpha}^R(\mathbf{r}; \omega_s, \omega) = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{bmatrix}, \quad (6.1)$$

e para cada modo vibracional teremos valores de α_{ij} 's específicos.

Para entender a origem deste tensor, iremos partir de alguns conceitos básicos. Primeiramente, assumimos que há um movimento natural de frequência ω_0 realizado pelos átomos do material, dada pela vibração da rede cristalina ou da molécula, como ilustrado na figura 6.1. Neste caso, o movimento será descrito pelo vetor deslocamento atômico $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$, dada por:

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) \quad (6.2)$$

onde \mathbf{q} é o vetor de onda associado a esse modo normal de vibração. Quando um campo elétrico oscilante atinge o material ele modifica a polarização do mesmo, seja criando dipolos induzidos ou "chacoalhando" os dipolos permanentes. Se o campo é descrito por

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t), \quad (6.3)$$

onde \mathbf{k} é o vetor de onda deste campo elétrico incidente, e ω sua frequência, então a polarização, gerada no material, será descrita por um vetor $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t)$ do tipo

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p}(\mathbf{k}, \omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t), \quad (6.4)$$

com frequência ω e vetor de onda \mathbf{k} idênticos ao do campo elétrico incidente. A amplitude $\mathbf{p}(\mathbf{k}, \omega)$ seria dada por:

$$\mathbf{p}(\mathbf{k}, \omega) = \overleftrightarrow{\chi}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega), \quad (6.5)$$

onde $\overleftrightarrow{\chi}(\mathbf{k}, \omega)$ é a susceptibilidade elétrica do material. Devido às vibrações atômicas, como descrito na Eq. (6.2), $\overleftrightarrow{\chi}(\mathbf{k}, \omega)$ também será função das vibrações naturais do material, ou seja, de seus deslocamentos atômicos $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$, sendo sua descrição mais precisa dada por uma função $\overleftrightarrow{\chi}(\mathbf{k}, \omega, \mathbf{Q})$, como explicado por M. Cardona em [30].

Para a descrição correta de $\mathbf{p}(\mathbf{k}, \omega)$, precisamos encontrar a forma de $\overleftrightarrow{\chi}(\mathbf{k}, \omega, \mathbf{Q})$. Como uma aproximação, podemos expandir esta função em uma série de Taylor nos módulos das amplitudes $Q(\mathbf{q}, \omega_0)$ do deslocamento $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$, lembrando que usualmente os deslocamentos são pequenos em comparação com as constantes de rede do material em temperaturas suficientemente baixas. Teremos então

$$\overleftrightarrow{\chi}(\mathbf{k}, \omega, \mathbf{Q}) = \overleftrightarrow{\chi}_0(\mathbf{k}, \omega, 0) + \left[\frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial Q(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 Q(\mathbf{r}, t) + \dots, \quad (6.6)$$

onde $\overleftrightarrow{\chi}_0(\mathbf{k}, \omega, 0)$ denota a susceptibilidade do material na ausência de flutuações. O segundo termo, $\left[\frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial Q(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 Q(\mathbf{r}, t)$ ¹, representa uma susceptibilidade induzida (modificada) pela vibração natural da rede. Vejamos agora como fica a polarização do material quando substituimos a eq. (6.6) na eq. (6.5):

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(\mathbf{k}, \omega) &= \left\{ \overleftrightarrow{\chi}_0(\mathbf{k}, \omega, 0) + \left[\frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial Q(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 Q(\mathbf{r}, t) \right\} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega), \\ &= \overleftrightarrow{\chi}_0(\mathbf{k}, \omega, 0) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) + \left[\frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial Q(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 Q(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega), \end{aligned} \quad (6.7)$$

¹Os outros termos de maior ordem em \mathbf{Q} desta expansão não serão considerados aqui.

que substituimos na eq.(6.4) para obter $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p}_0(\mathbf{r}, t) + \mathbf{p}_Q(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q})$, onde definimos:

$$\mathbf{p}_0(\mathbf{r}, t) = \overleftrightarrow{\chi}_0(\mathbf{k}, \omega, 0)\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t), \quad (6.8)$$

e nos valemos da eq. (6.2) para definir

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_Q(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) &= \left[\frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial Q(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 Q(\mathbf{r}, t)\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \\ &= \left[\frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial Q(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)Q(\mathbf{q}, \omega_0)\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t)\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \\ &= \frac{\mathbf{P}'_Q}{2}\cos[(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega - \omega_0)t] + \frac{\mathbf{P}'_Q}{2}\cos[(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega + \omega_0)t], \end{aligned} \quad (6.9)$$

onde $\mathbf{P}'_Q = \left[\frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial Q(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)Q(\mathbf{q}, \omega_0)$ determina a amplitude, e os termos em cosseno determinam as frequências de oscilação de \mathbf{p}_Q .

Veamos, agora, a radiação produzida pelo dipolo $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p}_0(\mathbf{r}, t) + \mathbf{p}_Q(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q})$, nos valendo das equações (6.8) e (6.9). Podemos notar que o espalhamento relacionado a este dipolo induzido terá três componentes para o campo elétrico da luz. Uma, dada pelo termo $\mathbf{p}_0(\mathbf{r}, t)$, possui a mesma frequência do campo incidente, ω , (espalhamento Rayleigh). As outras duas, obviamente dadas por $\mathbf{p}_Q(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q})$, em que a frequência espalhada, ω_s , é menor ou maior do que a inicial são, por convenção, chamadas de componentes *Stokes*, para $\omega_s = \omega - \omega_0$, e *anti-Stokes*, para $\omega_s = \omega + \omega_0$. Discutiremos em breve mais um pouco sobre esses modos.

Falta compreender qual a relação entre estes termos e o tensor $\overleftrightarrow{\alpha}^R$ da eq. (6.1). É fato que a medida de intensidade da luz medida em um espalhamento Raman irá depender das polarizações dos campos elétricos relacionados à luz incidente no material, à luz emitida no processo de espalhamento, e da polarização selecionada pelo detector. Para obter a intensidade do espalhamento, é necessário obter a média temporal da potência irradiada em um ângulo sólido determinado, dadas as polarizações iniciais e finais do processo. Consideremos apenas o espalhamento Stokes, cujo resultado será análogo ao anti-Stokes. Matematicamente, a relação entre intensidades e polarizações de entrada e saída pode ser expressa por:

$$I_R \propto |\hat{\mathbf{e}}_s \cdot \mathbf{p}_Q(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q})|^2, \quad (6.10)$$

onde $\hat{\mathbf{e}}_s$ é a polarização da luz espalhada sendo medida. Após mais algumas aproximações e considerações adicionais, que não são parte do nosso objetivo de estudo mas podem ser encontradas na referência [30], podemos aproximar esta equação para

$$\begin{aligned} I_R &\propto \left| \hat{\mathbf{e}}_s \cdot \left[\frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial Q(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 Q(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \right|^2, \\ &\propto \left| \hat{\mathbf{e}}_s \cdot \left[\frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial Q(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 Q(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{e}}_i \right|^2 \\ &\propto \left| \hat{\mathbf{e}}_s \cdot \overleftrightarrow{\alpha}^R \hat{\mathbf{e}}_i \right|^2, \end{aligned} \quad (6.11)$$

onde $\hat{\mathbf{e}}_i$ é a direção de polarização do campo incidente e, finalmente, $\overleftrightarrow{\alpha}^R$ é a *tensor polarizabilidade Raman* dado por $\left[\frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial Q(\mathbf{q}, \omega_0)} \right] \Big|_0 Q(\mathbf{r}, t)$. No caso geral, $\overleftrightarrow{\alpha}^R$ é um tensor de segunda ordem (ou *rank 2*) e portanto uma matriz - como evidenciado na eq. (6.1). Esses tensores Raman são todos conhecidos e indexados para os modos normais de vibração que cada rede cristalina permite, e o leitor pode encontrá-los na referência [31].

De agora em diante, chamaremos de dipolo Raman criado no material aquele responsável pela radiação do espalhamento Raman e que está relacionado à polarização $\mathbf{p}_Q(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q})$ da eq. (6.9). Para descrevê-lo, iremos utilizar

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}, \omega_s) = \overleftrightarrow{\alpha}^R(\mathbf{r}; \omega_s, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}; \omega), \quad (6.12)$$

onde \mathbf{r} é a posição do dipolo no material, ω e ω_s são as frequências da luz incidente e espalhada, respectivamente.

Para se fazer referência à diferença de frequência entre a luz incidente e a espalhada no espalhamento Raman usamos a unidade de cm^{-1} . A unidade padrão dos espectrômetros comumente usados e mais usual em experimentos de espectroscopia é o nanômetro (nm). A conversão desta unidade para cm^{-1} é obtida através da relação

$$\Delta\omega \equiv \left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_s} \right). \quad (6.13)$$

onde λ_i e λ_s são os comprimentos de onda da luz antes e depois do espalhamento, e $\Delta\omega$ é o deslocamento Raman, ou *Raman Shift*. Para fazer a conversão de unidades quando usamos $\lambda_{i,f}$ em nanômetros, devemos nos lembrar que $1\text{nm}^{-1} = 10^7\text{cm}^{-1}$, o que significa, por exemplo, que se a luz incidente tem $\lambda \sim 532\text{nm}$, e a luz após o espalhamento tem

$\lambda \sim 582\text{nm}$, temos um deslocamento Raman de $\sim 1590\text{cm}^{-1}$. Note que um deslocamento Raman de 1cm^{-1} é possível de ser medido apenas em sistemas que possuem monocromadores/espectrômetros de alta qualidade, pois ele representa uma diferença de comprimento de onda que beira a precisão experimental da maioria dos espectrômetros convencionais do mercado. Por exemplo, quando o feixe incidente possui λ_i de 633nm , o sinal Raman seria deslocado de apenas $\sim 0,04\text{nm}$, e dificilmente seria possível diferenciá-lo do espalhamento Rayleigh em um aparelho convencional.

Ao realizar um experimento, o que obteremos é um espectro como o esquematizado na figura 6.2. Os picos Raman são sempre de intensidade inferior ao pico Rayleigh, sendo que este inclusive ultrapassa a escala no gráfico em questão.

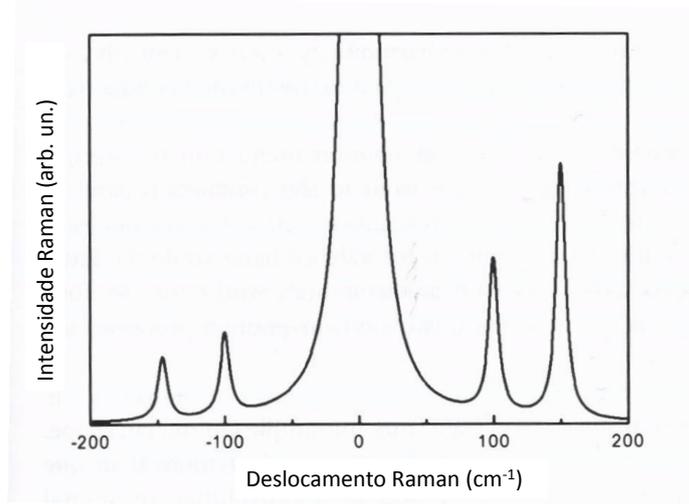


Figura 6.2: Nesta figura vemos uma representação de um espectro Raman usual: temos no centro o pico de espalhamento sem variação da energia (em 0cm^{-1} , associado ao espalhamento Rayleigh) e à direita e esquerda, respectivamente, os picos de intensidade do espalhamento Raman correspondentes à luz de menor energia (deslocamentos Raman positivos) e à de maior energia. Figura extraída de [28].

Uma outra característica essencial à compreensão do espalhamento Raman é a conservação do momento, que discutiremos em termos de vetores de onda. Modificando o ângulo de coleta da luz espalhada, podemos selecionar luz espalhada com diferentes vetores de onda,

de acordo com a figura 6.3. Devemos nos atentar sempre à conservação do momento linear. Supondo que o vetor de onda da luz incidente faça um ângulo de ϕ com o da luz espalhada, a equação que garante a conservação é:

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s + \mathbf{q}, \quad (6.14)$$

que também implica

$$q^2 = k_i^2 + k_s^2 \pm 2k_i k_s \cos(\phi), \quad (6.15)$$

onde $\mathbf{k}_i = \frac{2\pi}{\lambda_i} \mathbf{e}_i$ e $\mathbf{k}_s = \frac{2\pi}{\lambda_s} \mathbf{e}_s$ correspondem aos vetores de onda da luz incidente e espalhada, respectivamente, e \mathbf{q} representa o vetor de onda referente às vibrações no material cujos modos normais foram excitados ou aniquilados no espalhamento.

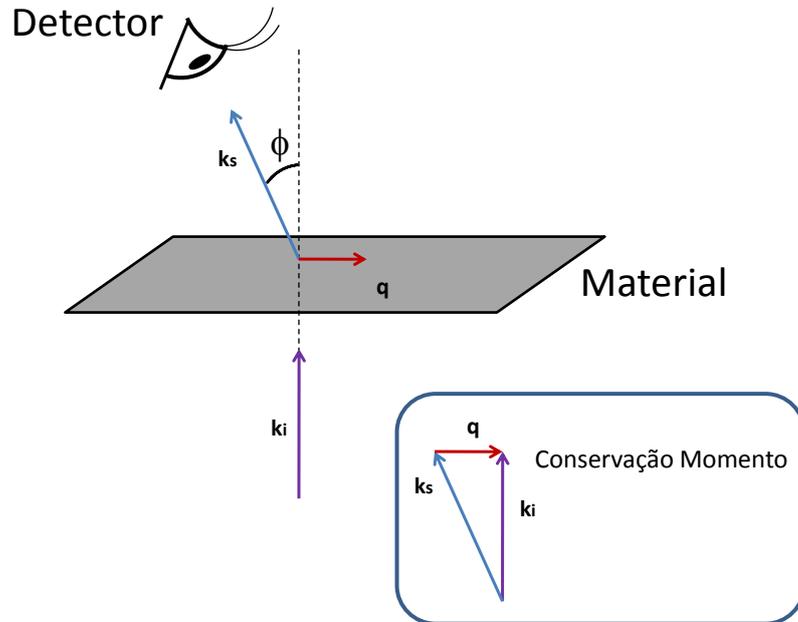


Figura 6.3: Esquema representando os vetores de onda através de setas. Variando o ângulo em que o detector faz a coleta, ϕ , podemos verificar a existência de modos normais de vibração que possuem diferentes vetores de onda. A lei de conservação do momento linear deve sempre ser respeitada.

Por fim, classifica-se o processo Raman em ordens, sendo que a ordem indica o número de excitações criadas com a chegada de luz no material, em um único evento. Por exemplo, se quando a luz interage com o material, duas excitações participam do fenômeno, chamamos de processo Raman de segunda ordem.

6.2 Os princípios do espalhamento Raman de campo-próximo

Tip Enhanced Raman Scattering, ou espalhamento Raman de campo-próximo, é uma técnica que utiliza uma ponta metálica - no nosso caso de ouro - que age como uma antena, criando um canal de interação que permitirá que as componentes evanescentes da luz espalhada se tornem propagantes no campo distante. A base teórica que descreve essa transmissão de informação foi discutida no Capítulo 4. Iremos abordar, nesta Seção, os detalhes pertinentes à técnica TERS. Veremos como a ponta metálica amplifica tanto o feixe laser incidente, afim de gerar espalhamentos mais intensos, quanto a luz espalhada pela amostra.

A ponta metálica possui um "mar de elétrons livres" que serão excitados coletivamente por um campo elétrico externo, seja o do feixe de luz incidente ou da luz espalhada. Quando o movimento dos elétrons se dá ao longo do eixo longitudinal da ponta, temos um enorme acúmulo de carga no ápice da mesma (considerando que a ponta esteja orientada verticalmente), uma vez que os elétrons livres são deslocados para cima e para baixo com a mesma frequência do campo externo. Para que o efeito seja maximizado devemos ter uma ponta de ápice extremamente fino ($\approx 15 - 50\text{nm}$ nos melhores casos, atualmente). Neste caso, dizemos que ocorre a criação de um dipolo emissor na ponta. O campo deste dipolo terá a mesma frequência do campo que o induziu. Obviamente, campos elétricos oscilantes que não sejam polarizados ao longo do eixo também deslocam as cargas elétricas da ponta, mas o dipolo formado não é tão efetivo, como ilustra a figura 6.4, nas partes (a-b). Já nas partes (c-d), da mesma figura, vemos como é a distribuição do campo elétrico secundário, o campo amplificado criado pelo dipolo no ápice da ponta nos casos em que o campo externo está polarizado paralelamente e perpendicularmente à direção longitudinal da ponta.

Atente ao fato de que o sinal medido em um experimento de TERS terá diversas componentes, como mostrado na figura 6.5. Na figura, o ápice da ponta (P) e a amostra (A) podem receber luz diretamente do feixe incidente, e emitir sem que haja interação entre as duas. Estes processos corresponderão à luminescência ou ao espalhamento de P ou A isoladamente, e isso está ilustrado nas sub-figuras (a) e (b). O caso com o qual trabalhamos é o apresentado na letra (c), E_{PAP} , em que ocorre uma dupla amplificação do sinal: primeiro o campo incidente é amplificado na ponta para em seguida atingir a amostra, e a luz espalhada pela amostra também é amplificada antes de viajar até o detector. Entretanto, existem outros processos presentes na interação entre ponta e amostra, que pertencerão ao

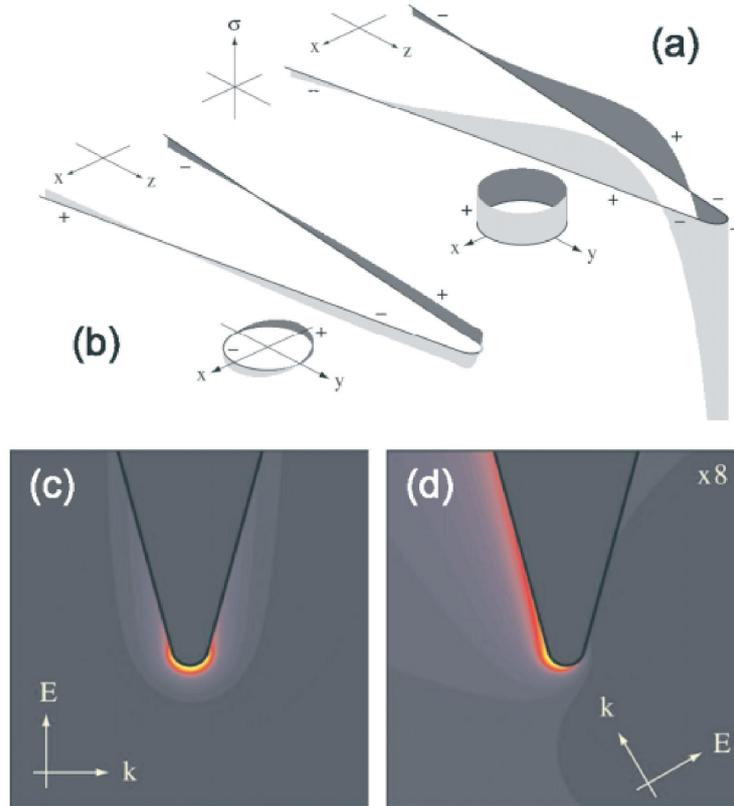


Figura 6.4: Densidade de carga superficial induzida, σ , para um campo polarizado ao longo do eixo da ponta em (a) e perpendicular ao eixo da ponta em (b). Repare que exatamente no ápice da ponta não há cargas acumuladas no segundo caso. Em (c) e (d) vemos como fica a distribuição do campo elétrico gerado pelo dipolo criado na ponta, quando o campo está em diferentes configurações: alinhado e não alinhado com o eixo longitudinal dela, respectivamente. Note que em (c) o campo não só é mais intenso como está concentrado no ápice, enquanto em (d) ele não fica confinado e é muito menos intenso - ≈ 8 vezes. Figuras extraídas de [20].

sinal final medido (que é simplesmente [2], $E_{\text{medido}} = E_A + E_P + E_{\text{PAP}} + E_{\text{PA}} + \dots$). Eles estão representados nas letras (d),(e),(f) da fig.6.5.

Para atingir a máxima performance em um experimento de TERS é necessário que tanto o campo do laser incidente quanto o campo espalhado pela amostra sejam amplificados pela ponta metálica. Definimos os fatores de aumento do campo (*field enhancement factor*) como $f_e(\omega)$ para o campo elétrico de excitação, e $f_e(\omega_s)$ para o espalhado. Eles são calculados de

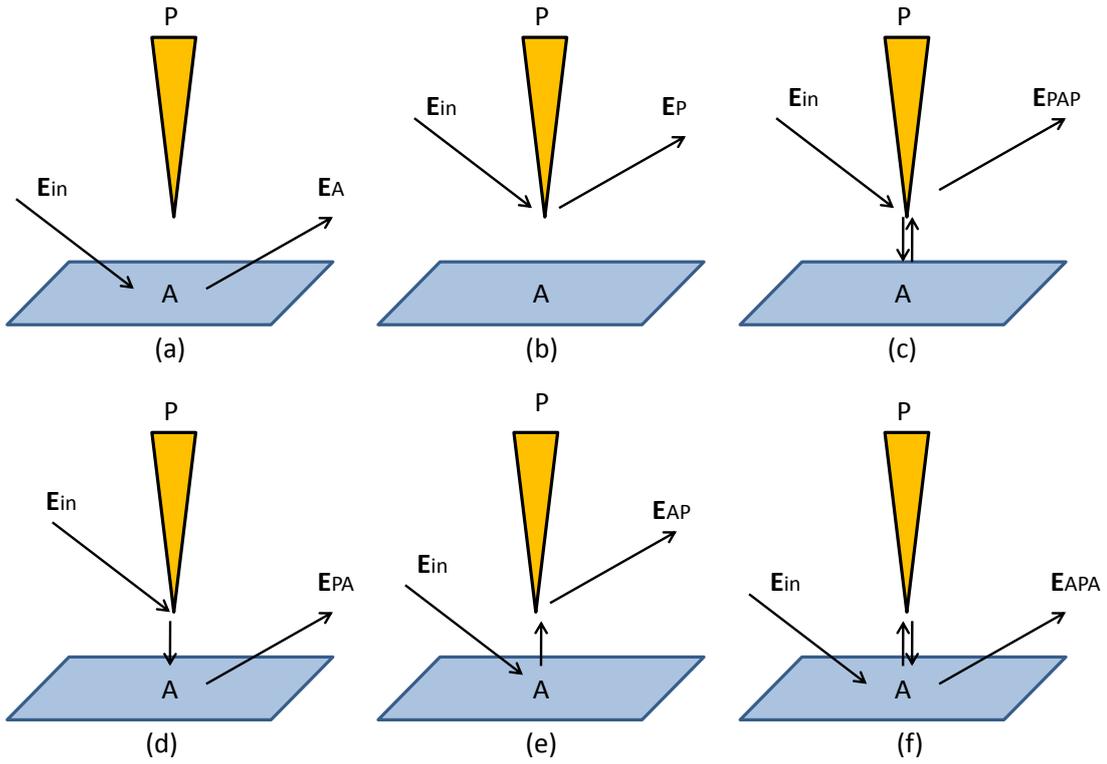


Figura 6.5: O ápice da ponta (P) e a amostra (A) recebem luz (representada por E_{in}). Em (a) e (b) não temos interação entre a ponta e a amostra, e o sinal de saída (E_A e E_P , respectivamente) é apenas a luz emitida ou espalhada por uma delas isoladamente. Em (c), temos o processo que será estudado neste trabalho, cujo resultado é E_{PAP} , e que permitirá o aumento da resolução espacial. Existem outros processos, ilustrados em (d),(e) e (f), que também incluem uma interação, ou mais, entre o ápice da ponta metálica e amostra. No entanto, apesar de gerarem uma melhoria na resolução espacial, a intensidade da luz originada por tais processos será desprezível quando comparada ao de (c). Figura adaptada de [2].

acordo com [12]

$$f_e(\omega) = \frac{E_{ponta}(\omega)}{E(\omega)} \quad (6.16)$$

e

$$f_e(\omega_s) = \frac{E_{ponta}(\omega_s)}{E(\omega_s)} \quad (6.17)$$

onde E_{ponta} e E são os módulos dos campos elétricos presentes no ápice da ponta ou na ausência dela, respectivamente. Em uma medida de espalhamento Raman iremos medir a

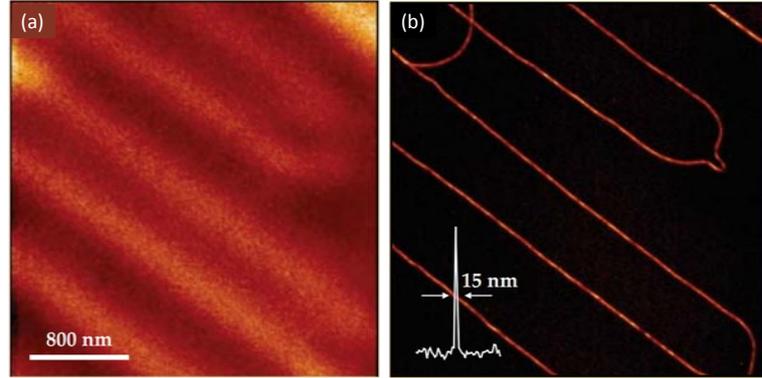


Figura 6.6: A mesma região de uma amostra de nanotubo de carbono é ilustrada nos dois painéis. Em (a) através da técnica de microscopia confocal, de resolução limitada pelo limite de difração, enquanto em (b) a imagem obtida por um experimento de TERS. Figura adaptada de [2].

intensidade luminosa, que depende do quadrado do campo elétrico espalhado, o que significa que em um experimento TERS otimizado (dado pelo processo (c), que fornece E_{PAP} , da figura 6.5) teremos uma melhoria real, M , do sinal Raman dada por:

$$M = f_e(\omega)^2 \cdot f_e(\omega_s)^2 \approx f_e(\omega)^4. \quad (6.18)$$

Isto significa que a melhoria M do sinal medido é proporcional à quarta potência do aumento f_e do campo elétrico. Repare que consideramos $f_e(\omega) \approx f_e(\omega_s)$. Caso só a luz espalhada fosse melhorada (item (e), que fornece E_{AP} , da figura 6.5) no processo TERS, a melhoria não seria tão grande: teríamos $M = f_e(\omega_s)^2$ apenas, o que possivelmente não seria satisfatório. Isso pode ocorrer quando o campo elétrico do laser incidente não possui componentes ao longo do eixo da ponta, ou quando por algum motivo não atinge a mesma (por exemplo, no processo (a) da figura).

Por fim, vale ressaltar a importância de criar um dipolo intenso na ponta como um dos pontos principais para sucesso no experimento. Para se obter esse dipolo, como desejado, é imperativo a presença de um campo elétrico polarizado ao longo do eixo, e ele pode ser obtido de diversas maneiras. No aparato experimental, geralmente acoplado a um microscópio óptico invertido, o campo elétrico incidente é polarizado no plano perpendicular ao

eixo da ponta, seja a polarização desse feixe gaussiano de modo linear ou radial. Nas proximidades do plano focal, no entanto, é possível encontrar componentes longitudinais do campo elétrico desses feixes, e serão elas que criarão os dipolos fortes o suficiente no ápice da ponta necessários para a realização de uma medida TERS otimizada. Na seção 5.2, o leitor pode ver uma descrição detalhada sobre esses importantes campos longitudinais. Outras características essenciais são: compreender o efeito Raman discutido na seção anterior, saber como se dá a transferência de informação do campo-próximo para o campo-distante, e como essa transferência nos permite superar o limite de resolução imposta pelo limite de difração da luz. Com tudo isto, estamos capacitados a entender a formação de imagens de espectroscopia Raman de campo-próximo, como ilustrado nas figuras 6.6 e 6.7. Nestas duas imagens, oriundas de experimentos distintos, podemos ver como é a imagem limitada pela difração, e como as resoluções maiores podem ser alcançadas quando é feito um experimento de TERS.

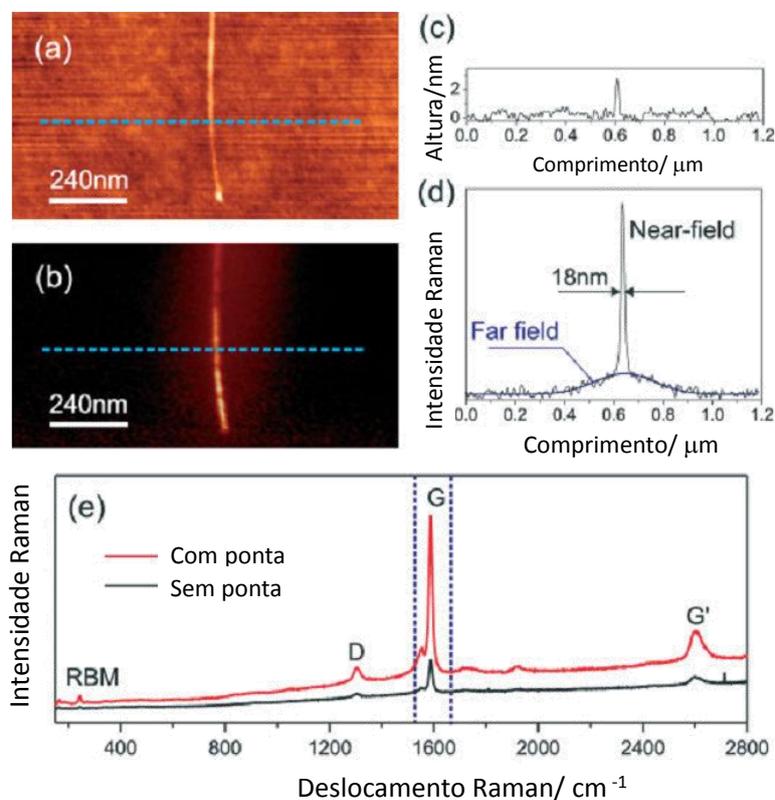


Figura 6.7: Imagens de um agrupamento de nanotubos de carbono em vidro por topografia (a) e TERS (b), simultaneamente adquiridas. Em (c), perfil de altura tomado ao longo da linha azul na imagem topográfica do painel (a). Em (d), perfil de intensidade obtido ao longo da linha azul na imagem TERS do painel (b). Em (e), um exemplo de como o espectro Raman é amplificado na presença da ponta. O agrupamento de nanotubos dos painéis (a) e (b) fornece o espectro Raman representado pela curva em vermelho quando a ponta está presente, e o representado pela curva em cor preta quando não está. Figura adaptada de [24].

Capítulo 7

Resultados

Nos capítulos anteriores descrevemos a maior parte dos conceitos que necessitaremos para obter, ou entender, os resultados deste trabalho. Para continuar a leitura, no entanto, o leitor precisará estar familiarizado com os conceitos de função de Green para o campo-próximo, como apresentado no apêndice A. Continue a leitura após ter revisado o conteúdo exposto em tal apêndice. A partir de agora, veremos, em inglês, quais os mecanismos do processo de espectroscopia de campo-próximo em um material bidimensional utilizando a técnica TERS, e quais conclusões podemos obter ao conhecê-los.

7.1 Statement of the problem and theoretical basis

Figure 7.1 shows the geometrical configuration of a TERS experiment performed in a 2D system. The sample is located at the $x - y$ plane, and the tip position is determined by the tip-sample distance Δ (measured along z), the inclination angle θ , and the azimuthal angle ϕ . The electric field near the gold tip interacts locally with the 2D structure at the laser's frequency ω , inducing a Raman dipole (per square length) located at \mathbf{r}' given by Eq.(6.12), which is

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega_s) = \overleftrightarrow{\alpha}^{\text{R}}(\mathbf{r}'; \omega_s, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}'; \omega) ,$$

where $\overleftrightarrow{\alpha}^{\text{R}}(\mathbf{r}'; \omega_s, \omega)$ is the Raman polarizability (per unit square length), $\mathbf{E}(\mathbf{r}'; \omega)$ is the total electric field interacting with the sample at \mathbf{r}' in the sample structure, and ω_s is the

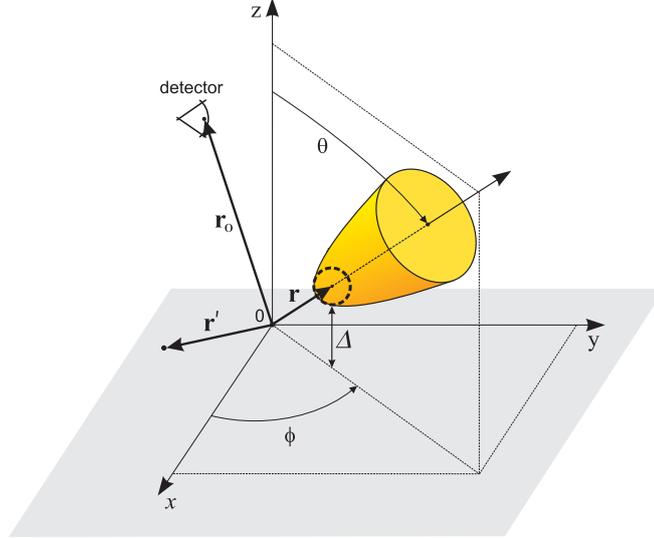


Figura 7.1: Schematics for TERS experiment performed in a 2D object. The gray area determines the sample plane. The position vectors \mathbf{r} , \mathbf{r}' , and \mathbf{r}_o denote the location of the center of the tip apex, the Raman dipole moment \mathbf{p} , and the detector, respectively. The dashed circumference represents a small sphere of radius ρ_{tip} centered at the tip apex, and Δ is the vertical distance between the tip and the 2D structure.

frequency of the scattered field. The general Raman polarizability tensor $\overleftrightarrow{\alpha}^{\text{R}}(\mathbf{r}'; \omega_s, \omega)$ is represented as in Eq.(6.1), that is

$$\overleftrightarrow{\alpha}^{\text{R}}(\mathbf{r}'; \omega_s, \omega) = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{bmatrix}.$$

We will consider here only in-plane Raman modes for which, adhering to the cartesian coordinates defined in Fig. 7.1, all matrix elements α_{nm} with n or m equals to 3 are null.

The field $\mathbf{E}(\mathbf{r}'; \omega)$ in Eq. (6.12) is the sum of the laser irradiated field $\mathbf{E}^o(\mathbf{r}'; \omega)$ and a secondary field generated by induced polarization currents in the tip. At the tip apex, the incident laser field can be written as

$$\mathbf{E}^o(\mathbf{r}, \omega) = E_{\parallel}^o(\mathbf{r}, \omega) (\cos \beta \hat{\mathbf{x}} + \sin \beta \hat{\mathbf{y}}) + E_{\perp}^o(\mathbf{r}, \omega) \hat{\mathbf{z}}, \quad (7.1)$$

where we made use of the axial symmetry of the tip, $E_{\parallel}^o(\mathbf{r}, \omega)$ and $E_{\perp}^o(\mathbf{r}, \omega)$ are the amplitudes of the field components parallel and perpendicular to the sample surface, respectively, and $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$, and $\hat{\mathbf{z}}$ are the unit vectors in x , y , and z , respectively. β is the angle between the parallel component of the incident field and x .

In a first approximation, the secondary field resembles the field of a point dipole located at the center of a small sphere of radius ρ_{tip} centered at \mathbf{r} (dashed circle in Fig. 7.1). This dipole moment is defined as[32]

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, \omega) = \overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}_{\text{tip}} \mathbf{E}^o(\mathbf{r}, \omega), \quad (7.2)$$

where $\overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}_{\text{tip}}$ is the tip polarizability. In the case where the tip is oriented along z ($\theta = 0$ in Fig. 7.1), its polarizability tensor assumes the form[20]

$$\overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}_{\text{tip}}(\omega) = 4\pi\epsilon_o \rho_{\text{tip}}^3 \begin{bmatrix} (\epsilon-1)/(\epsilon+2) & 0 & 0 \\ 0 & (\epsilon-1)/(\epsilon+2) & 0 \\ 0 & 0 & f_e(\omega)/2 \end{bmatrix}. \quad (7.3)$$

The transverse polarizability components correspond to the quasi-static polarizability of a small sphere (dashed circumference in Fig. 7.1) of radius ρ_{tip} and dielectric constant ϵ . We will assume that the polarizability of the metal tip is much stronger along its shaft, i.e. $f_e \gg (\epsilon-1)/(\epsilon+2)$. Within this approximation, the polarizability of a tip with the generic orientation shown in Fig. 7.1 can be obtained by performing a geometrical transformation on the tensor $\overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}_{\text{tip}}(\omega)$ given in Eq. (7.3), and the result is

$$\overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}_{\text{tip}} = 2\pi\epsilon_o \rho_{\text{tip}}^3 f_e(\omega) \begin{bmatrix} \cos^2\phi \sin^2\theta & \cos\phi \sin\phi \sin^2\theta & \cos\phi \cos\theta \sin\theta \\ \cos\phi \sin\phi \sin^2\theta & \sin^2\phi \sin^2\theta & \sin\phi \cos\theta \sin\theta \\ \cos\phi \cos\theta \sin\theta & \sin\phi \cos\theta \sin\theta & \cos^2\theta \end{bmatrix}. \quad (7.4)$$

The dipole moment of a tip oriented according to Fig. 7.1 can now be obtained by substitution of Eqs. (7.1) and (7.4) in Eq. (7.2), which yields

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, \omega) = 2\pi\epsilon_0 r_{\text{tip}}^3 f_e(\omega) (\mu_x \hat{\mathbf{x}} + \mu_y \hat{\mathbf{y}} + \mu_z \hat{\mathbf{z}}), \quad (7.5)$$

where the components μ_x , μ_y , and μ_z are given as

$$\mu_x = (\cos^2\phi \sin^2\theta \cos\beta + \cos\phi \sin\phi \sin^2\theta \sin\beta) E_{\parallel}^{\circ} + \cos\phi \cos\theta \sin\theta E_{\perp}^{\circ}, \quad (7.6)$$

$$\mu_y = (\cos\phi \sin\phi \sin^2\theta \cos\beta + \sin^2\phi \sin^2\theta \sin\beta) E_{\parallel}^{\circ} + \sin\phi \cos\theta \sin\theta E_{\perp}^{\circ}, \quad (7.7)$$

$$\mu_z = (\cos\phi \cos\theta \sin\theta \cos\beta + \sin\phi \cos\theta \sin\theta \sin\beta) E_{\parallel}^{\circ} + \cos^2\theta E_{\perp}^{\circ}. \quad (7.8)$$

The field $\mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega)$ that interacts with the 2D system can be approximated as [33]

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) \approx \mathbf{E}^{\circ}(\mathbf{r}', \omega) + \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^{\circ}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, \omega), \quad (7.9)$$

where $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}^{\circ}$ is the free-space dyadic Green's function in absence of tip, as can be seen in appendix A. We will reject in our analysis the incident laser field $\mathbf{E}^{\circ}(\mathbf{r}', \omega)$ in Eq. (7.9) since the local field due to the metal tip is much stronger in the vicinity of the tip. In a Cartesian system, $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}^{\circ}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ is defined in Eq. (A.44) as

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}}^{\circ}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left[\left(1 + \frac{ikR - 1}{k^2 R^2} \right) \overleftrightarrow{\mathbf{I}} + \frac{3 - 3ikR - k^2 R^2}{k^2 R^2} \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R^2} \right].$$

The Green's function $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}^{\circ}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ has terms in $(kR)^{-1}$, $(kR)^{-2}$, and terms in $(kR)^{-3}$, the only ones to survive in the near-field regime. In this case, the near-field term of the free-space dyadic Green's function can be derived from Eq. (A.44) and we find Eq. (A.46), which is

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{\text{NF}}^{\circ}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{e^{ikR}}{4\pi k^2 R^3} \left[-\overleftrightarrow{\mathbf{I}} + \frac{3\mathbf{R}\mathbf{R}}{R^2} \right].$$

The Raman dipole generated at the sample defined in Eq. (6.12) can now be evaluated as

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega_s) = \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} [2\pi\epsilon_0\rho_{\text{tip}}^3 f_e(\omega)] \times \quad (7.10)$$

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11}(G_{xx}^\circ\mu_x + G_{xy}^\circ\mu_y + G_{xz}^\circ\mu_z) + \alpha_{12}(G_{yx}^\circ\mu_x + G_{yy}^\circ\mu_y + G_{yz}^\circ\mu_z) \\ \alpha_{21}(G_{xx}^\circ\mu_x + G_{xy}^\circ\mu_y + G_{xz}^\circ\mu_z) + \alpha_{22}(G_{yx}^\circ\mu_x + G_{yy}^\circ\mu_y + G_{yz}^\circ\mu_z) \\ 0 \end{bmatrix},$$

where G_{ij}° are tensor components of the near-field term of the free-space dyadic Green's function given in Eq. (A.46). This Raman dipole will generate a scattered field at frequency ω_s , which in turn will generate an induced dipole at the tip apex. The field that reaches the tip for this induction process can be evaluated as

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_s) = \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{\text{NF}}^\circ(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \omega_s) \mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega_s), \quad (7.11)$$

and the Raman scattered field at the tip apex is obtained by the product

$$\mathbf{E}_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_s) = \overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}_{\text{tip}} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_s). \quad (7.12)$$

7.2 Intensity of the scattered signal in the near-field regime

In this section we proceed with the calculation of the intensity of the Raman scattered signal that reaches the detector at \mathbf{r}_o (see Fig. 7.1). On length scales smaller than the phonon coherence length (L_{ph}) the Raman dipoles described in Eq. (7.11) add coherently (see complete discussion about the spatial coherence properties of TERS shortly ahead). Therefore, it is necessary to account for the coherence properties of the dipole distribution $\mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega_s)$ in Eq. (7.12). As it will be discussed, for strongly localized light sources such as near-field optical probes, we have to account for the detection of coherent phonons, since the phonon coherence length can assume values on the same magnitude order of ρ_{tip} (~ 10 nm) [34]. In this case, the intensity of the near-field Raman scattered signal can be evaluated as

$$I_{\text{NF}}^{\text{Coh}}(\mathbf{r}_o, \omega_s) \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' dy' \mathbf{E}_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_s) \right|^2, \quad (7.13)$$

where we neglected any phase differences between surface elements. This approximation is justified considering that the tip field is spatially localized to a length scale much smaller than the wavelength of Raman scattered light. Evaluation of the above integral gives the near-field Raman intensity in the coherent case

$$I_{\text{NF}}^{\text{Coh}}(\mathbf{r}_o, \omega_s) \propto \frac{\rho_{\text{tip}}^{12} |f_e(\omega) f_e(\omega_s)|^2}{(\Delta + \rho_{\text{tip}})^8} \left[E_{\parallel}^{\circ} \cos(\phi - \beta) \sin\theta + E_{\perp}^{\circ} \cos\theta \right]^2 \times \\ \{ 16 \cos^2\theta (\alpha_{11} + \alpha_{22})^2 + \sin^2\theta [\cos\phi (3\alpha_{11} + \alpha_{22}) + \sin\phi (\alpha_{12} + \alpha_{21})]^2 \\ + \sin^2\theta [\sin\phi (\alpha_{11} + 3\alpha_{22}) + \cos\phi (\alpha_{12} + \alpha_{21})]^2 \}. \quad (7.14)$$

In the case where the interaction length is larger than the phonon coherence length L_{ph} , there is no phase-correlation between the dipoles and hence the partial fields at the detector add incoherently. In this case the Raman scattered intensity assumes the form

$$I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(\mathbf{r}_o, \omega_s) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' dy' |\mathbf{E}_{\text{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_s)|^2. \quad (7.15)$$

whose direct evaluation leads to

$$I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(\mathbf{r}_o, \omega_s) \propto \frac{\rho_{\text{tip}}^{12} |f_e(\omega) f_e(\omega_s)|^2}{(\Delta + \rho_{\text{tip}})^{10}} \left[E_{\parallel}^{\circ} \cos(\phi - \beta) \sin\theta + E_{\perp}^{\circ} \cos\theta \right]^2 \times \\ \left\{ [79 + 38 \cos(2\theta) + 3 \cos(4\theta)] [(\alpha_{11} + \alpha_{22})^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{21})^2 + 2(\alpha_{11}^2 + \alpha_{22}^2)] \right. \\ \left. + 33 \cos(4\phi) (\sin^4\theta - 3/8) [(\alpha_{11} - \alpha_{22})^2 - (\alpha_{12} + \alpha_{21})^2] \right. \\ \left. + 6 \sin^2\theta [33 + 7 \cos(2\theta)] [\cos(2\phi) (\alpha_{11}^2 - \alpha_{22}^2) + \sin(2\phi) (\alpha_{11} + \alpha_{22}) (\alpha_{12} + \alpha_{21})] \right. \\ \left. + 66 \sin(4\phi) \sin^4\theta (\alpha_{11} - \alpha_{22}) (\alpha_{12} + \alpha_{21}) \right\}. \quad (7.16)$$

The interaction length is roughly defined by the tip radius ρ_{tip} and hence we are in the coherent case if $L_{\text{ph}} \gg \rho_{\text{tip}}$ and in the incoherent case if $L_{\text{ph}} \ll \rho_{\text{tip}}$. If L_{ph} is on the order of ρ_{tip} we have to consider partial coherence. Notice that in both cases, coherent and incoherent, the scattered intensity is proportional to the 4th power of the enhancement factor

(as expected, due to the discussion in Chapter 6). However, there is a remarkable difference between the two cases. While in the coherent case the intensity scales as $(\Delta + \rho_{\text{tip}})^{-8}$, in the incoherent case it goes with $(\Delta + \rho_{\text{tip}})^{-10}$. In order to understand this difference we discuss, now, the coherence property of the scattered field that reach the tip.

We start our analysis by regarding the field as a single realization in spectral domain [18]. The detected intensity is then proportional to the spectral density $S(\mathbf{r}_o, \omega_s)$, which is the ensemble average of the square modulus of the field

$$I_{\text{NF}}(\mathbf{r}_o, \omega_s) \propto S(\mathbf{r}_o, \omega_s) = \langle \mathbf{E}^*(\mathbf{r}_o, \omega_s) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_o, \omega_s) \rangle \quad (7.17)$$

$$= \iint_{-\infty}^{+\infty} dx' dy' \iint_{-\infty}^{+\infty} dx'' dy'' \left\langle \left[\overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}_{\text{tip}}(\omega_s) \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^o(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega_s) \mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega_s) \right] \cdot \left[\overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}_{\text{tip}}(\omega_s) \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^o(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega_s) \mathbf{p}(\mathbf{r}'', \omega_s) \right]^* \right\rangle \quad (7.18)$$

$$= \sum_i |\alpha_{\text{tip}, ii}|^2 \sum_{n,m} \iint_{-\infty}^{+\infty} dx' dy' \iint_{-\infty}^{+\infty} dx'' dy'' \langle p_n(\mathbf{r}', \omega_s) p_m^*(\mathbf{r}'', \omega_s) \rangle G_{in}^o(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega_s) G_{im}^{o*}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega_s),$$

where $i, n, m \in \{x, y, z\}$. The ensemble average $\langle p_n(\mathbf{r}') p_m^*(\mathbf{r}'') \rangle$ is a bi-dimensional correlation function. It is reasonable to assume a radial Gaussian correlation

$$\langle p_n(\mathbf{r}') p_m^*(\mathbf{r}'') \rangle = \tilde{p}_n(\mathbf{r}') \tilde{p}_m^*(\mathbf{r}'') \frac{e^{-(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|^2/r_c^2)}}{\sqrt{\pi} r_c}, \quad (7.19)$$

with r_c representing the correlation length. In the fully coherent limit ($r_c \rightarrow \infty$) there are no statistical variations between points \mathbf{r}' and \mathbf{r}'' , and the near-field intensity is obtained by multiplying both integrals of Eq.(7.19) (that are now identical) and the result is given by a coherent sum of the scattered field as

$$I_{\text{NF}}^{\text{Coh}}(\mathbf{r}_o, \omega_s) \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' dy' \overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}_{\text{tip}}(\omega_s) \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^o(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega_s) \mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega_s) \right|^2,$$

which is the integral of Eq.(7.13).

For the incoherent case ($r_c \rightarrow 0$) the response at \mathbf{r}' and \mathbf{r}'' is completely uncorrelated and the correlation function reduces to a delta function, that is, $\langle p_n(\mathbf{r}') p_m^*(\mathbf{r}'') \rangle = p_n(\mathbf{r}') p_m^*(\mathbf{r}'') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')$. In this case, the near-field Raman intensity will be given by a incoherent sum on the form

$$I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(\mathbf{r}_o, \omega_s) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' dy' \left| \overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}_{\text{tip}}(\omega_s) \overleftrightarrow{\mathbf{G}}^o(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega_s) \mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega_s) \right|^2,$$

This is the integral performed for the incoherent case, given by Eq.(7.15).

It has been shown that the near-field Raman signal originated from 1D systems scales as $(\Delta + \rho_{\text{tip}})^{-10}$ and $(\Delta + \rho_{\text{tip}})^{-11}$ for the coherent and incoherent scattering regimes, respectively [12]. These results are different from the results given in Eqs. (7.14) and (7.16) for 2D systems, and show that the tip-sample distance dependence of the near-field scattering intensity is steeper for 1D systems than for 2D systems. This difference is due to the larger cross-sectional area of the 2D system when interacting with the secondary field generated at the tip apex [$\mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega)$ given in Eq. (7.9)]. Let us illustrate this by considering the special case where the tip is vertically aligned ($\theta = 0$ in Fig. 7.1). If the tip-sample distance is increased (decreased), the magnitude of $\mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega)$ will decrease (increase), and this variation will be maximum at $r' = 0$ (position right under the tip). Because the integral sum that determines the scattered intensity runs over the whole sample [Eqs. (7.13) and (7.15) for the coherent and incoherent cases, respectively], the scattered field originated from $r' = 0$ (position with maximum $|\partial E(\mathbf{r}', \omega)/\partial z'|$) is more representative in 1D systems than in 2D systems, which explains why the tip-sample distance dependence of the near-field scattering intensity is steeper in the former. Notice that for (quasi)0D systems such as quantum dots or single molecules, the tip-sample dependence is even steeper, scaling with $(\Delta + \rho_{\text{tip}})^{-12}$ as predicted for two interacting point-dipoles. Table 7.1 summarizes the tip-sample distance dependence of the near-field Raman intensity in 0D, 1D, and 2D systems, considering both coherent and incoherent scattering regimes.

Tabela 7.1: Summary for the tip-sample distance dependence of the near-field Raman intensity (I_{NF}) in 0D, 1D, and 2D systems. The numbers are the powers ℓ at $I_{\text{NF}} \propto (\Delta + \rho_{\text{tip}})^\ell$.

	0D	1D	2D
coherent	-12	-10	-8
incoherent	-12	-11	-10

7.3 Practical considerations for vibrational modes in graphene and BN

In this section, we apply our theory to the E_{2g} vibrational mode occurring in graphene (symmorphic space group D_{6h}^1) and monolayer BN (symmorphic space group D_{3h}^1).¹ It comes from the two-degenerated bond stretching vibration involving two neighbor atoms, giving rise to the G band in graphene ($\sim 1584 \text{ cm}^{-1}$) and BN ($\sim 1366 \text{ cm}^{-1}$). The associated Raman polarizability tensors (namely E_{2g_1} and E_{2g_2}) can be found in reference [31] and have the form

$$\overleftrightarrow{\alpha}^R(E_{2g_1}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \text{and} \quad \overleftrightarrow{\alpha}^R(E_{2g_2}) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (7.20)$$

For the coherent case, substitution of the matrix elements of the polarizability tensors $\overleftrightarrow{\alpha}^R(E_{2g_1})$ and $\overleftrightarrow{\alpha}^R(E_{2g_2})$ [Eq.(7.20)] in Eq.(7.14) gives

$$I_{\text{NF}}^{\text{Coh}}(E_{2g_1}) = I_{\text{NF}}^{\text{Coh}}(E_{2g_2}) \propto \frac{\rho_{\text{tip}}^{12} f_e^4(\omega)}{(\Delta + \rho_{\text{tip}})^8} \sin^2\theta \left[E_{\parallel}^{\circ} \cos(\phi - \beta) \sin\theta + E_{\perp}^{\circ} \cos\theta \right]^2. \quad (7.21)$$

For the incoherent case, substitution of the matrix elements of the polarizability tensors $\overleftrightarrow{\alpha}^R(E_{2g_1})$ and $\overleftrightarrow{\alpha}^R(E_{2g_2})$ [Eq.(7.20)] in Eq.(7.16) yield, respectively,

$$I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(E_{2g_1}) \propto \frac{\rho_{\text{tip}}^{12} f_e^4(\omega)}{(\Delta + \rho_{\text{tip}})^{10}} \left[E_{\parallel}^{\circ} \cos(\phi - \beta) \sin\theta + E_{\perp}^{\circ} \cos\theta \right]^2 \times \{ [79 + 38\cos(2\theta) + 3\cos(4\theta)] + 33\cos(4\phi) (\sin^4\theta - 3/8) \}, \quad (7.22)$$

and

$$I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(E_{2g_2}) \propto \frac{\rho_{\text{tip}}^{12} f_e^4(\omega)}{(\Delta + \rho_{\text{tip}})^{10}} \left[E_{\parallel}^{\circ} \cos(\phi - \beta) \sin\theta + E_{\perp}^{\circ} \cos\theta \right]^2 \times \{ [79 + 38\cos(2\theta) + 3\cos(4\theta)] - 33\cos(4\phi) (\sin^4\theta - 3/8) \}. \quad (7.23)$$

The total intensity in the incoherent case is obtained by the sum of the two contributions:

$$I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(E_{2g_1}) + I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(E_{2g_2}) \propto \frac{\rho_{\text{tip}}^{12} f_e^4(\omega)}{(\Delta + \rho_{\text{tip}})^{10}} \left[E_{\parallel}^{\circ} \cos(\phi - \beta) \sin\theta + E_{\perp}^{\circ} \cos\theta \right]^2 \times [79 + 38\cos(2\theta) + 3\cos(4\theta)]. \quad (7.24)$$

¹For BN, this vibrational mode is denominated as E' .

To illustrate our analysis, we consider an incident field which has been strongly focused by a high numeric aperture (NA) objective lens with $NA = 1.4$, using two possible configurations: a radially symmetric (doughnut) mode, and a linearly polarized mode, already shown on Chapter 5.2. In the case of a radially polarized mode, the amplitude of the longitudinal component of the incident electric field located at the center of the focus area is about two times larger than the amplitude of the radial component of the incident field, i.e., $E_{\perp}^{\circ} \simeq 2 E_{\parallel}^{\circ}$ [20]. For linearly polarized beams, in the two lobes displaced from the center of the beam, where the amplitude of the longitudinal field component is strongest, it is about three times smaller than the amplitude of the linear component, i. e., $E_{\perp}^{\circ} \simeq (1/3) E_{\parallel}^{\circ}$. [20] Figures 7.2(a) and 7.2(b) show two-dimensional plots of the incoherent near-field Raman intensity related to the E_{2g_1} and E_{2g_2} vibrational modes, respectively, as a function of ϕ and β (see Fig. 7.1 for reference). The plots were obtained from Eqs. (7.22) and (7.23), respectively, considering $\theta = 45^{\circ}$, and a linearly polarized incident laser beam. As shown in panel (a), $I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(E_{2g_1})$ presents a maximum value for $\phi = \beta = 45^{\circ}$, and minima for $|\phi - \beta| = 90^{\circ}$. For $I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(E_{2g_2})$ [panel (b)], the maxima occur for $\phi = \beta = 0^{\circ}$ and $\phi = \beta = 90^{\circ}$, and the minima occur for $|\phi - \beta| = 90^{\circ}$. Figure 7.2(c) shows the total scattered intensity of the G mode [$I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(E_{2g}) = I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(E_{2g_1}) + I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(E_{2g_2})$] under the same conditions considered in panels (a) and (b) (linearly polarized incident beam, $\theta = 45^{\circ}$). As depicted in Fig. 7.2(c), the maximum total scattering intensity is achieved whenever the polarization of the parallel component of the incident field is aligned with the projection of the tip shaft on the $x - y$ plane, i.e., whenever the condition $\phi = \beta$ is achieved. This result is a consequence of the fact that the total scattering intensity of the two-fold degenerated E_{2g} mode is isotropic in the $x - y$ plane. Notice that for a radially polarized laser beam, the condition $\phi = \beta$ is always achieved, since the radial component of the incident field is also isotropic in the $x - y$ plane. The two-dimensional plot of the intensity of the coherent near-field Raman signal related to the E_{2g_1} and E_{2g_2} vibrational modes as a function of ϕ and β give a similar result as shown in Fig. 7.2(c), and thus is not reproduced.

Figure 7.3(a) shows the plot of the total incoherent scattered intensity of the G mode [$I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(E_{2g}) = I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(E_{2g_1}) + I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(E_{2g_2})$] as a function of θ , for $\phi = \beta$. The solid (blue) and dashed (red) lines were obtained considering radially and linearly polarized laser modes,

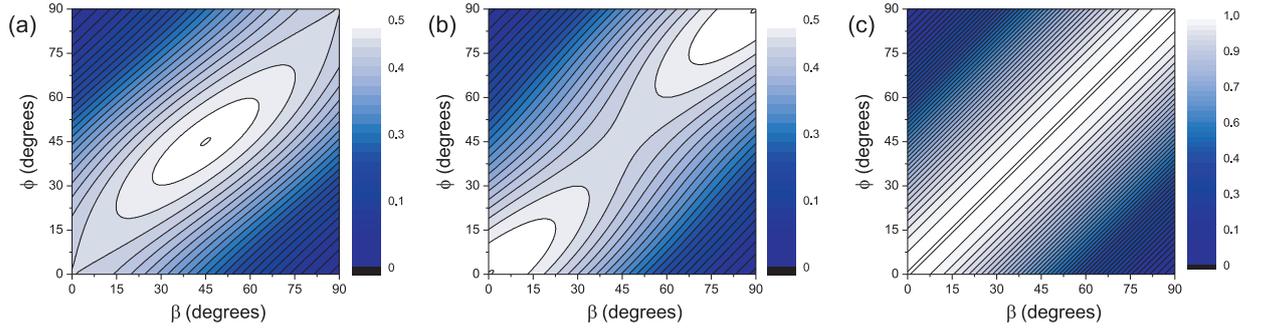


Figura 7.2: (a-b) Two-dimensional plots of the incoherent near-field Raman intensity related to the E_{2g_1} and E_{2g_2} vibrational modes, respectively, as a function of ϕ and β (see Fig. 7.1 for reference). The plots were obtained from Eqs. (7.22) and (7.23), respectively, considering $\theta = 45^\circ$, and a linearly polarized incident laser beam. (c) Total scattered intensity of the G mode [$I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(E_{2g}) = I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(E_{2g_1}) + I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(E_{2g_2})$] under the same conditions considered in panels (a) and (b).

respectively. For the radially polarized mode, the scattered intensity is clearly higher for low θ angles (tip vertically positioned), being maximum at $\theta \simeq 15^\circ$, and minimum (but not null) at $\theta \simeq 90^\circ$ (tip horizontally positioned). For the linearly polarized mode, the condition for the maximum scattered intensity is achieved for $\theta \simeq 45^\circ$. However, it is clear from the figure that even in this case the near-field signal intensity is much higher (about ten times) if the radially polarized laser mode is applied. Figure 7.3(b) shows the the same analysis the for total coherent scattered intensity [$I_{\text{NF}}^{\text{coh}}(E_{2g})$]. For the radially polarized mode, the scattered intensity reaches the maximum value at $\theta \simeq 60^\circ$, while for the linearly polarized mode the maximum scattered intensity is achieved for $\theta \simeq 80^\circ$. The maximum value for the scattered intensity is considerably higher for the radially polarized laser mode. In both cases (radially and linearly polarized laser modes), the coherent scattered intensity is null for $\theta = 0$ due to interference effects [notice the $\sin^2\theta$ term in Eq.(7.21)].

We also analyzed the totally symmetric A_{1g} vibrational mode occurring at the corner of the first Brillouin zone of 2D hexagonal systems with D_{6h}^1 symmetry. This mode is specially important in graphene, since it gives rise to the defect-induced D band occurring at $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, and also to the two-phonon associated G' (also called 2D) band occurring at $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ [35]. The results for both cases, incoherent and coherent, are very similar to the

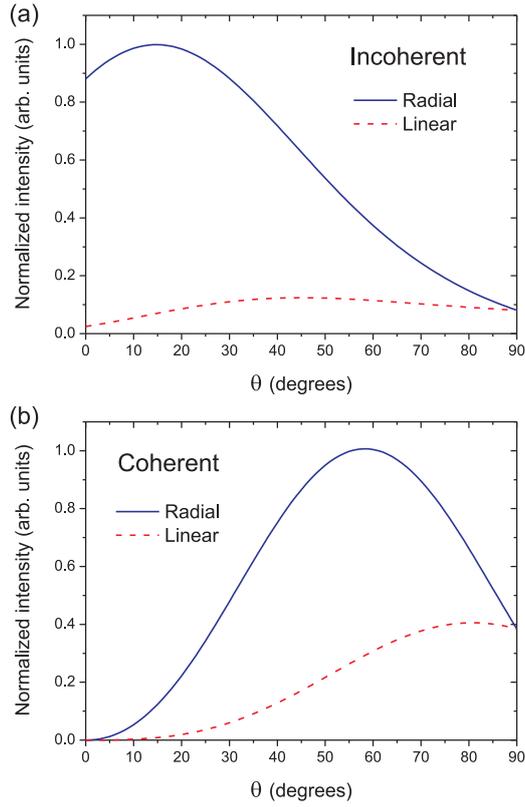


Figura 7.3: (a) Total incoherent scattered intensity of the G mode $[I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(\mathbf{E}_{2\mathbf{g}}) = I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(\mathbf{E}_{2\mathbf{g}_1}) + I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(\mathbf{E}_{2\mathbf{g}_2})]$ as a function of θ , for $\phi = \beta$. The solid (blue) and dashed (red) lines were obtained considering radially and linearly polarized laser modes, respectively. (b) Same analysis the for total coherent scattered intensity $[I_{\text{NF}}^{\text{coh}}(\mathbf{E}_{2\mathbf{g}})]$.

result shown in Fig. 7.3(a), which account for the total near-field intensity originated from the $\mathbf{E}_{2\mathbf{g}}$ mode in the incoherent regime. The Raman polarizability tensor for this mode in the bidimensional case is

$$\overleftrightarrow{\alpha}^{\text{R}}(\mathbf{A}_{1\mathbf{g}}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (7.25)$$

which leaves equations (7.16) and (7.14) in the following form:

$$I_{\text{NF}}^{\text{Coh}}(\mathbf{A}_{1\mathbf{g}}) \propto \frac{\rho_{\text{tip}}^{12} f_e^4(\omega)}{(\Delta + \rho_{\text{tip}})^8} \cos^2\theta \left[E_{\parallel}^{\circ} \cos(\phi - \beta) \sin\theta + E_{\perp}^{\circ} \cos\theta \right]^2. \quad (7.26)$$

and

$$I_{\text{NF}}^{\text{Incoh}}(\mathbf{A}_{1\mathbf{g}}) \propto \frac{\rho_{\text{tip}}^{12} f_e^4(\omega)}{(\Delta + \rho_{\text{tip}})^{10}} \left[E_{\parallel}^{\circ} \cos(\phi - \beta) \sin\theta + E_{\perp}^{\circ} \cos\theta \right]^2 \times [79 + 38\cos(2\theta) + 3\cos(4\theta)]. \quad (7.27)$$

Notice that the interference effects that annul the coherent scattered intensity originated from the E_{2g} mode for $\theta = 0$ no longer take place for the A_{1g} mode. This difference provides a reliable way to distinguish the coherent signal from the incoherent signal in graphene, since the detection of a lower enhancement factor for the G band (E_{2g} mode) when compared to the G' band (A_{1g} mode) at low values of θ (tip vertically aligned) would indicate the predominance of the coherent regime.

It should be emphasized that, except when the tip is horizontally aligned ($\theta = 90^\circ$), the near-field intensity obtained by using a radially polarized incident laser beam is generally more intense than when a linearly polarized laser beam is applied (see Fig. 7.3). The reason for this difference is the ratio between the amplitudes of the longitudinal and parallel components of the incident field in both cases. As pointed out at the beginning of this section, while for radially polarized modes the amplitude of the longitudinal component of the electric field is two times larger than the amplitude of its parallel component, for linearly polarized modes the former is three times smaller. Notice that for incoherent scattering, the near-field intensity obtained with the tip vertically aligned ($\theta = 0$) is about 20 times larger for radially polarized laser beams than for linearly polarized laser beams [see Fig. 7.3(a)]. Although the calculations here are performed for 2D systems, this remarkable difference is in agreement with previous TERS experiments in carbon nanotubes, as can be seen in reference [24].

7.4 The measurability of the near-field signal in 2D systems

The relative enhancement between the Raman signals generated in the near-field and far-field regimes can be defined as:

$$\frac{I_{\text{NF}}}{I_{\text{FF}}} = \gamma \frac{A_{\text{NF}}}{A_{\text{FF}}}, \quad (7.28)$$

where I_{NF} and I_{FF} denote the measured Raman intensities in the near-field and far-field regimes, respectively, A_{NF} and A_{FF} are the sample areas probed in the near-field and far-field regimes, respectively, and γ is an effective enhancement factor. While A_{FF} is the entire area illuminated by the incident laser, A_{NF} is the area under the tip. Typical values for

the laser focus diameter and the tip diameter are 300 nm (considering an objective lens with $NA = 1.4$ and excitation field in the optical range), and 20 nm, respectively. The enhancement factor strongly depends on the tip properties, and previous experiments performed in carbon nanotubes have shown that γ values up to 240 can be obtained for gold tips using radially polarized laser modes [12]. Taking into account these values of A_{NF} , A_{FF} , and γ , we can estimate a relative enhancement I_{NF}/I_{FF} for the G band in graphene and monolayer BN which is close to 1.

In recent Raman studies of Ar^+ -bombarded graphene it has been shown experimentally that the ratio between the intensities of the D and G bands (I_D/I_G) is linearly proportional to the point defect density (n_D) generated by the impact of the ions on the graphene plane[35]. The proportionality constant strongly depends on the wavelength of the incident laser used in the experiment, and for a typical 632.8 nm He-Ne laser we have $I_D/I_G \simeq 10^3 \text{nm}^2 \times n_D$ [35]. According to this relation (valid for far field regime), a single point defect in the focus area ($n_D \sim 3.5 \times 10^{-6} \text{nm}^{-2}$) would generate a D band signal about three hundred times weaker than the G band signal, which makes the Raman study of a single point defect a difficult task in far field conditions. However, the situation can be quite different for near-field experiments because the D band scattering process takes place in an area of $\sim 10 \text{nm}^2$ surrounding the point defect [35]. Since this area is much smaller than the usual tip apex area ($\sim 10^3 \text{nm}^2$), the relative enhancement for the D band scattering generated by a single point defect will be equal to the absolute enhancement factor γ . Therefore, for a near-field experiment using a tip with $\gamma \sim 240$, the D band signal originated from a single point defect would have the same magnitude order as the G band signal originated from the whole focus area, making possible the study of point-local features such as vacancies, or defects.

Capítulo 8

Conclusões

Nesta dissertação, abordamos o conteúdo da espectroscopia campo-próximo em sistemas bidimensionais, em particular o caso da espectroscopia Raman. Partindo do pressuposto que o leitor conhece eletromagnetismo básico, desenvolvemos o formalismo necessário para a compressão deste fenômeno físico. A maioria das contas e aproximações foram explicitamente demonstradas, e quando não foram indicamos a melhor referência na qual buscar aquela informação.

No tema específico de espalhamento TERS, duas equações mestras foram desenvolvidas com o formalismo apresentado, as equações (7.14) e (7.16). Elas nos fornecem a intensidade do sinal Raman de campo-próximo em regimes de espalhamento em situações em que há coerência ou não. Levando em conta diversos fatores (como polarização do feixe laser, fator de amplificação do campo elétrico no ápice da ponta, e geometria do sistema), nossos resultados formam um guia para experimentos TERS. De acordo com eles, podemos prever qual a melhor configuração para realização de medidas específicas. Este guia foi discutido no capítulo de resultados, mas está resumido na figura 8.1, a seguir. Mostramos ainda, com uma análise quantitativa, que a medida do sinal de espalhamento Raman de campo-próximo devido a características pontuais (como uma vacância, moléculas dopantes, ou outros defeitos localizados) é possível - utilizando como referência para os cálculos o fator de amplificação de pontas metálicas vistas na literatura.

Esperamos que nosso trabalho, tanto a demonstração das equações, quanto o guia para os experimentos, sejam úteis para aqueles que desejem pesquisar nesta área. A espectroscopia Raman de campo-próximo tem se mostrado uma ferramenta útil para o estudo das

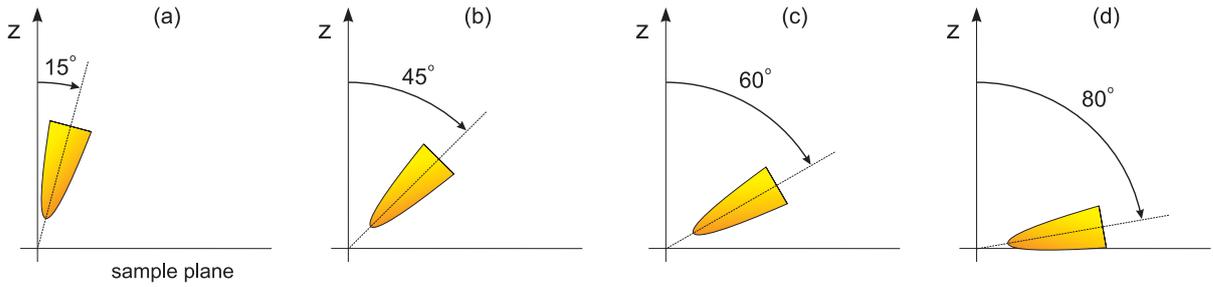


Figura 8.1: Valores ótimos para a inclinação da ponta (ângulo θ) nas seguintes configurações: (a) modo E_{2g} , espalhamento incoerente, modo A_{1g} , espalhamentos coerentes e incoerentes, feixe com polarização radial; (b) modo E_{2g} , espalhamento incoerente, modo A_{1g} , espalhamento coerente e incoerente, feixe com polarização linear; (c) modo E_{2g} , espalhamento coerente, feixe com polarização radial; (d) modo E_{2g} , espalhamento coerente, feixe com polarização linear. Ver capítulo 7 para mais detalhes.

propriedades físicas dos materiais; a técnica ainda está sendo aprimorada, com o maior desafio sendo a obtenção de pontas metálicas de alta qualidade e reproduzíveis. Naturalmente, a continuidade deste trabalho será a confirmação experimental dos resultados obtidos.

Apêndice A

Função de Green

Ao longo da dissertação, descrevemos um modelo para o espalhamento Raman no regime de campo-próximo para um sistema bidimensional. A explicação física do fenômeno requer uma descrição da interação radiação-matéria, e o nosso modelo faz uso de um dipolo puntual. Este dipolo gera, e é excitado por, campos elétricos propagantes. A ferramenta para descrição do campo que um dipolo elétrico cria em uma dada posição é a função de Green. Neste apêndice veremos como obter tais funções para fontes pontuais, para fontes gerais e ainda encontrar a forma mais adequada desta função no regime de campo-próximo.

Apenas para melhor entendimento do leitor, ao invés de ir diretamente ao objetivo do capítulo, que é obter a função de Green em regime de campo-próximo para um dipolo puntual, seguiremos o seguinte roteiro: veremos porque a função de Green é utilizada neste tipo de problema, como se encontra a solução para o caso específico de fontes de carga pontuais, como se estende o raciocínio para o caso geral, em três dimensões e com utilização de tensores. Finalmente, chegaremos ao esperado resultado para o campo elétrico do dipolo puntual e, em seguida, faremos uma análise dos termos dominantes em cada regime de campo. Sem mais, vamos ao primeiro passo.

A.1 Descrição do problema

Como sabemos, não existindo um monopolo magnético, a equação (2.4) têm de ser válida em qualquer situação. Um teorema de cálculo vetorial nos garante que $\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) = 0$, ou seja, o divergente do rotacional de um vetor qualquer \mathbf{A} é sempre zero. Dito isto, podemos tranquilamente combinar as duas equações e associar ao campo magnético o chamado potencial vetor

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}),$$

sem prejuízo de informação física alguma. Além disso, podemos nos valer da eq. (2.1) para relacionar o campo elétrico com o potencial vetor também, fazendo

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= i\omega \mathbf{B}(\mathbf{r}), \\ &= i\omega [\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r})]. \end{aligned}$$

E se lembrarmos de outra propriedade, $\nabla \times [\nabla f(\mathbf{r})]$, que garante que o rotacional de um gradiente de uma função escalar qualquer é sempre zero chegamos em

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \nabla \times [i\omega \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \nabla f(\mathbf{r})],$$

sendo a função $f(\mathbf{r})$ uma função escalar qualquer. Assim, podemos escolher o próprio potencial escalar $\phi(\mathbf{r})$ como função, e descrever o sistema físico através das quatro variáveis dos potenciais vetor e escalar (três componentes do potencial vetor e o valor do potencial escalar em um ponto do espaço).

Tendo tanto campo elétrico quanto campo magnético em função dos potenciais vetor e escalar pode não deixar as equações de Maxwell tão belas quanto em sua forma original, nem a solução tão fácil de ser encontrada (obter diretamente o potencial vetor na maioria das vezes é mais difícil do que obter o campo magnético), mas a informação necessária para descrever o sistema físico continua lá. Assim definimos as equações que serão nosso ponto de partida

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \nabla \phi(\mathbf{r}), \quad (\text{A.1})$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mu_0 \mu} \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.2})$$

Usando a relação constitutiva (2.5), e substituindo estas equações na eq. (2.2) temos

$$\frac{1}{\mu_0 \mu} \nabla \times \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) = -i\omega \{ \epsilon_0 \epsilon [i\omega \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \nabla \phi(\mathbf{r})] \} + \mathbf{j}(\mathbf{r}),$$

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mu_0 \mu \mathbf{j}(\mathbf{r}) - i\omega \mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon [i\omega \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \nabla \phi(\mathbf{r})], \quad (\text{A.3})$$

que pode ser desacoplada se usarmos uma transformação de calibre adequada. Para que consigamos isso faremos a escolha pelo calibre de Lorentz

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) = i\omega \mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon \phi(\mathbf{r}), \quad (\text{A.4})$$

e aplicamos a identidade 2.8, que é

$$\nabla \times \nabla \times = -\nabla^2 + \nabla \nabla \cdot, \quad (\text{A.5})$$

na equação (A.3); ficando com

$$-\nabla^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \nabla \nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mu_0 \mu \mathbf{j}(\mathbf{r}) - i\omega \mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon (i\omega \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \nabla \phi(\mathbf{r})),$$

$$-\nabla^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}) + i\omega \mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon \nabla \phi(\mathbf{r}) = \mu_0 \mu \mathbf{j}(\mathbf{r}) + i\omega \mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon \nabla \phi(\mathbf{r}) + \omega^2 \mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon \mathbf{A}(\mathbf{r}),$$

que nos dá o resultado

$$(\nabla^2 + \omega^2 \mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon) \mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\mu_0 \mu \mathbf{j}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.6})$$

Repare que a eq. (A.6) é vetorial, abreviação de três equações independentes (uma para cada componente). De forma análoga, podemos utilizar as eqs. (2.3), (A.1) e (A.4) para chegar a uma expressão para o potencial escalar:

$$\begin{aligned} \frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0 \epsilon} &= \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}), \\ &= \nabla (i\omega \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \nabla \phi(\mathbf{r})), \\ &= i\omega \nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \nabla^2 \phi(\mathbf{r}), \\ &= (i\omega)^2 \mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon \phi(\mathbf{r}) - \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

que nos dá uma equação muito semelhante à anterior:

$$(\nabla^2 + \omega^2 \mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon) \phi(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0 \epsilon}, \quad (\text{A.8})$$

e como podemos perceber, as três componentes em (A.6) e a eq. (A.8) possuem a mesma estrutura, do tipo:

$$(\nabla^2 + k^2) f(\mathbf{r}) = -g(\mathbf{r}), \quad (\text{A.9})$$

que são equações de onda de Helmholtz, assim como (2.9), e que utilizaremos a seguir.

A.2 Solução para fontes pontuais

A função de Green é simplesmente a solução da equação geral (A.9) para o caso em que a função $g(\mathbf{r})$ está relacionada a uma fonte de carga ou corrente puntual, como no caso de um dipolo, que é justamente nosso interesse de estudo. Veja também o apêndice B. Sendo $g(\mathbf{r})$ puntual, seu formato será dado, portanto, por uma função do tipo delta de Dirac. Então, a eq.(A.9) ficará na forma

$$(\nabla^2 + k^2) G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{A.10})$$

Considerando um meio homogêneo, não deve haver dependência angular na função de Green, por isso ela depende só do ponto de observação \mathbf{r} e da posição da fonte \mathbf{r}' . Definindo $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ e usando apenas a parte radial do operador Laplaciano em coordenadas esféricas

$$\nabla^2 = \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} (R), \quad (\text{A.11})$$

aplicamos (A.11) na eq. (A.10) para obter

$$\left(\frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} (R) + k^2 \right) G_0(\mathbf{R}) = -\delta(\mathbf{R}).$$

Quando $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$, o ponto de observação coincide com a posição da fonte. Fisicamente, o potencial gerado por ela é indeterminado neste ponto. Matematicamente, temos uma singularidade na função $\frac{1}{R}$. Iremos nos restringir, portanto, aos pontos com $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$, porém tão próximos quanto quisermos. De qualquer forma, o delta de Dirac na equação acima é

nulo para todos estes pontos. Além de igualar o delta a zero, multiplicaremos toda equação por R e ficamos com

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + k^2\right)[R G_0(\mathbf{R})] = 0. \quad (\text{A.12})$$

Agora devemos propor uma solução para G_0 afim de continuar com a solução. Temos duas maneiras: a primeira, puramente matemática, é se soubermos de antemão qual tipo de equação satisfaz (A.10) utilizamos ela como uma tentativa certa e depois pensamos se satisfaz a física do problema (esse método se encontra no apêndice B). A segunda é uma análise física: tanto potencial quanto campo elétrico, ou magnético, diminuem de intensidade à medida que a distância do ponto de observação até a fonte aumenta. Logo, a função G_0 deve ser inversamente proporcional a alguma potência do módulo da distância, $G_0 \propto \frac{1}{R^n}$. Como uma primeira tentativa, vamos assumir que $n = 1$ e conferir se satisfaz a eq.(A.10). Começando com

$$G_0(\mathbf{R}) = \frac{f_k(R)}{4\pi R}, \quad (\text{A.13})$$

e substituindo eq. (A.13) na equação (A.12) ficamos com:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + k^2\right) \left[R \frac{f_k(R)}{R}\right] &= 0, \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + k^2\right) [f_k(R)] &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

A eq.(A.14) é de forma conhecida, uma boa tentativa de solução para esta equação é a função:

$$f_k(R) = e^{aR}, \quad (\text{A.15})$$

que ao ser substituída na eq. (A.14) nos fornece

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + k^2\right)(e^{aR}) = 0,$$

$$(a^2 + k^2)(e^{aR}) = 0,$$

$$\therefore a = \pm ik,$$

e nossa função de Green escalar, G_0 , finalmente está completa:

$$G_0(\mathbf{R}) = \frac{e^{\pm ikR}}{4\pi R}. \quad (\text{A.16})$$

A.3 Aplicação para fontes gerais

Uma vez que determinamos a função de Green escalar, podemos utilizá-la para encontrar as soluções de casos diversos. Basta que saibamos a fonte e a forma da função de Green naquele caso. Partindo da eq. (A.6), que é

$$(\nabla^2 + \omega^2 \mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon) \mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\mu_0 \mu \mathbf{j}(\mathbf{r}),$$

iremos lembrar uma das propriedades da função delta de Dirac:

$$f(\mathbf{r}) = \int_V f(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV', \quad (\text{A.17})$$

e usar esta propriedade em na equação (A.6). Teremos:

$$(\nabla^2 + \omega^2 \mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon) \mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\mu_0 \mu \int_V \mathbf{j}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV'. \quad (\text{A.18})$$

Agora, lembremos o fato de que o termo da esquerda na função eq. (A.10) é equivalente a um delta de Dirac. Substituindo na eq. (A.18) temos

$$(\nabla^2 + \omega^2 \mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon) \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mu_0 \mu \int_V \mathbf{j}(\mathbf{r}') (\nabla^2 + \omega^2 \mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon) G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dV',$$

$$(\nabla^2 + k^2) \mathbf{A}(\mathbf{r}) = (\nabla^2 + k^2) \mu_0 \mu \int_V \mathbf{j}(\mathbf{r}') G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dV',$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mu_0 \mu \int_V \mathbf{j}(\mathbf{r}') G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dV'. \quad (\text{A.19})$$

Note que o operador $(\nabla^2 + k^2)$ foi retirado da integral. Mas este não é um caso geral. Podemos fazer isso nesta equação pois o volume de integração V se restringe à fonte centrada em \mathbf{r}' , e a equação (A.19) avalia todos os pontos fora dela [20].

A.4 Extensão para função de Green Diádica

Com a técnica desenvolvida na seção anterior, podemos calcular o potencial escalar e o potencial vetor uma vez que sabemos a forma da função que descreve a distribuição de corrente ou de carga na fonte (seja ela puntual ou não).

Um algoritmo similar pode ser utilizado para determinar diretamente o campo elétrico e o campo magnético através de funções de Green. Porém, temos de observar que, nestes casos, uma fonte de carga, ou de corrente em dada direção, pode gerar campo eletromagnético em todas outras direções.

Para situações como essa, em que as componentes da fonte podem estar relacionadas a todas as componentes dos campos, utiliza-se o que chamaremos a partir de agora de função de Green Diádica (Dyadic Green Function). Díade (Dyad) significa "par", e remete aos pares de índices usados em notação tensorial, como por exemplo no tensor \overleftrightarrow{T} abaixo:

$$\overleftrightarrow{T} = \begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{A.20})$$

Tensores possuem ordem (*rank*), que indica quantos índices são necessários para especificar um elemento dele. Se é de rank 1, trata-se de um vetor (seja linha ou coluna). Se é de rank 2, como o descrito acima, é uma matriz (de qualquer dimensionalidade). Vejamos agora como determinar a função de Green diádica.

Como dito anteriormente, o motivo de se usar uma função de Green diádica é para que seja possível relacionar a contribuição de uma fonte de corrente ou carga em todas as direções do campo elétrico e magnético. Seguindo o raciocínio já desenvolvido na Seção 2, quando a fonte [representada por $\mathbf{j}(\mathbf{r})$] for puntual, caso específico em que estamos trabalhando com a função de Green, a equação (2.7) fica semelhante a

$$(\nabla \times \nabla \times - k^2) \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \overleftrightarrow{T} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (\text{A.21})$$

onde $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}$ é a equação de Green diádica.

Abaixo, mostramos os termos de $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Não temos os valores explícitos, mas aqui cada coluna corresponde à solução da função, dado que a fonte está em determinada direção.

Por exemplo, se tivéssemos uma fonte de corrente unitária da forma $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{i\omega\mu_0\mu}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\hat{x}$, a função de Green seria $\mathbf{G}_x = G_{xx}\hat{x} + G_{yx}\hat{y} + G_{zx}\hat{z}$, ou simplesmente (G_{xx}, G_{yx}, G_{zx}) que corresponde à primeira coluna do tensor $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}$. Veja abaixo a estrutura completa.

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}} = \begin{bmatrix} G_{xx} & G_{xy} & G_{xz} \\ G_{yx} & G_{yy} & G_{yz} \\ G_{zx} & G_{zy} & G_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{A.22})$$

Iremos utilizar a mesma tática utilizada antes, para expandir do caso específico da fonte puntual para um caso geral. Para isso, lembremos novamente da propriedade da função delta de Dirac em (A.17) e substituimos na eq. (2.7):

$$\begin{aligned} (\nabla \times \nabla \times - k^2)\mathbf{E}(\mathbf{r}) &= i\omega\mu_0\mu\mathbf{j}(\mathbf{r}), \\ &= i\omega\mu_0\mu \int_V \overleftrightarrow{\mathbf{T}} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\mathbf{j}(\mathbf{r}')dV', \\ &= i\omega\mu_0\mu \int_V (\nabla \times \nabla \times - k^2)\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\mathbf{j}(\mathbf{r}')dV', \\ \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= i\omega\mu_0\mu \int_V \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\mathbf{j}(\mathbf{r}')dV'. \end{aligned}$$

Como esta solução é uma solução particular, dada pela equação não homogênea (devido a presença de fontes), devemos adicionar uma solução da equação homogênea $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$. E de forma análoga, podemos encontrar uma expressão geral para o campo magnético. Abaixo estão as soluções gerais para ambos campos:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + i\omega\mu_0\mu \int_V \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\mathbf{j}(\mathbf{r}')dV', \quad (\text{A.23})$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_0(\mathbf{r}) + \int_V \left[\nabla \times \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \right] \mathbf{j}(\mathbf{r}')dV'; \quad (\text{A.24})$$

Onde novamente utilizamos o fato de que podemos retirar o operador vetorial da integral por estarmos confinados a um volume V em torno da fonte e analisando pontos \mathbf{r} fora deste

volume. Repare que para encontrar a relação acima não necessitamos da forma específica da função de Green diádica, apenas usamos que ela é a solução da eq. (A.21).

Resta, então, saber qual a forma específica de $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Obviamente, ela depende das condições de contorno do problema, como dimensionalidade do espaço e presença de planos metálicos ou meios-espaços dielétricos. Iremos determinar o formato dela para o espaço livre, que foi o que utilizamos ao longo da dissertação. Para isso, vamos comparar com a função de Green escalar (eq. A.16) já obtida, pois conhecemos sua forma. O primeiro passo é encontrar uma relação entre o campo elétrico e o potencial vetor (já que cada um depende de uma função de green, diádica e escalar, respectivamente).

Escreveremos novamente a eq. (A.1) e em seguida aplicaremos o calibre de Lorentz (A.4) para encontrar a relação entre campo elétrico e potencial escalar que desejamos.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= i\omega\mathbf{A}(\mathbf{r}) - \nabla\phi(\mathbf{r}), \\
 &= i\omega\mathbf{A}(\mathbf{r}) - \nabla\left(\frac{\nabla\mathbf{A}(\mathbf{r})}{i\omega\mu_0\mu\epsilon_0\epsilon} \frac{i}{i}\right), \\
 &= i\omega\left(1 + \frac{\nabla\nabla}{\omega^2\mu_0\mu\epsilon_0\epsilon}\right)\mathbf{A}(\mathbf{r}), \\
 &= i\omega\left(1 + \frac{\nabla\nabla}{k^2}\right)\mathbf{A}(\mathbf{r}). \tag{A.25}
 \end{aligned}$$

Vejamos, então, a forma explícita do potencial vetor para uma fonte de corrente unitária na direção do eixo \hat{x} , afim de substituir na equação acima.

Quando $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{i\omega\mu_0\mu}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\hat{x}$ é substituído na equação (A.19) temos:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{A}(\mathbf{r}) &= \mu_0\mu \int_V \left[\frac{1}{i\omega\mu_0\mu}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\hat{x} \right] G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')dx'dy'dz' \\
 &= \frac{1}{i\omega}G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\hat{x} \tag{A.26}
 \end{aligned}$$

Substituindo agora na eq. (A.25), podemos encontrar a primeira coluna do tensor $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}$.

Basta comparar as equações (2.7) e (A.21) para perceber que para uma fonte como apresentada acima, a equação do campo elétrico se torna exatamente a função de Green na direção \hat{x} , ou simplesmente, \mathbf{G}_x . Portanto:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(\mathbf{r}) &= i\omega \left(1 + \frac{\nabla\nabla}{k^2} \right) \mathbf{A}(\mathbf{r}), \\ \mathbf{G}_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= i\omega \left(1 + \frac{\nabla\nabla}{k^2} \right) \left(\frac{1}{i\omega} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{x} \right), \\ &= \left(1 + \frac{\nabla\nabla}{k^2} \right) G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{x} .\end{aligned}\tag{A.27}$$

Este resultado pode ser facilmente repetido para as outras direções (apenas trocando \hat{x} por \hat{y} e \hat{z}). Definindo que $\nabla \left[G_0 \overleftrightarrow{I} \right] = \nabla G_0$, finalmente podemos obter o tensor completo da função de Green diádica, dado por:

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left(\overleftrightarrow{I} + \frac{\nabla\nabla}{k^2} \right) G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}').\tag{A.28}$$

Esta é a *equação de Green Diádica para o campo elétrico*. Com ela em mãos tiraremos um dos mais importantes resultados desta seção: o campo elétrico devido a um dipolo puntual.

A.5 Obtenção do campo elétrico devido a um dipolo puntual

Com todo o material visto até agora estamos em posição de calcular o campo elétrico em um ponto \mathbf{r} no vácuo, que foi criado por um dipolo $\boldsymbol{\mu}$, localizado em \mathbf{r}' , que emite radiação com frequência ω . Para isso basta sabermos qual densidade de corrente o descreve corretamente. Neste caso será [20]:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -i\omega \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}', \omega) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),\tag{A.29}$$

e substituiremos diretamente na eq. (A.23), que nos dá o campo para qualquer distribuição de densidade de corrente. Como desejamos encontrar apenas o campo criado pelo dipolo, não iremos considerar presença de outros campos E_0 no ponto \mathbf{r} . Então, lembrando que no

vácuo os valores de ϵ e μ são iguais a 1 (ver equações constitutivas na página 10), teremos:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= i\omega\mu_0 \int_V \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{j}(\mathbf{r}') dV' , \\ &= i\omega\mu_0 \int_V \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [-i\omega \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}', \omega) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] dV'. \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

Utilizando a propriedade do delta de Dirac na eq. (A.17), que $c^2 = \frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}$, teremos, finalmente, um dos mais importantes resultados desta seção:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}', \omega). \quad (\text{A.31})$$

Este é o campo do dipolo como foi utilizado durante a sessão de resultados, e todo o formalismo desenvolvido nesse apêndice tinha como objetivo mostrar como ele é obtido. Ressaltamos que a função de Green aqui utilizada, que a princípio é a mais geral possível, terá termos com diferentes dependências potências da distância, e mostraremos qual destes termos será o mais apropriado para a descrição na região de campo-próximo.

A.6 Forma explícita da função de Green Diádica

O penúltimo assunto a ser tratado sobre função de Green é: como escolher os termos dominantes em uma dada distância da fonte, ou de outra forma, escolher a equação apropriada para o regime de campo-próximo ou campo-distante. A eq.(A.28) possui termos com dependências variadas em R , todos ainda desconhecidos, que serão predominantes em um regime, mas negligíveis em outro. Então nosso primeiro passo é destrinchar esta equação, termo a termo. Repetiremos a equação aqui para facilitar a leitura.

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left(\overleftrightarrow{\mathbf{I}} + \frac{\nabla\nabla}{k^2} \right) G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (\text{A.32})$$

Primeiramente, vejamos os operadores com os quais estaremos trabalhando:

$$\overleftrightarrow{\mathbf{I}} = \begin{bmatrix} 1 \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{x}} & 0 & 0 \\ 0 & 1 \hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{y}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{z}} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.33})$$

e

$$\nabla\nabla = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2}{\partial x\partial x} \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{x}} & \frac{\partial^2}{\partial x\partial y} \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{y}} & \frac{\partial^2}{\partial x\partial z} \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{z}} \\ \frac{\partial^2}{\partial y\partial x} \hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{x}} & \frac{\partial^2}{\partial y\partial y} \hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{y}} & \frac{\partial^2}{\partial y\partial z} \hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{z}} \\ \frac{\partial^2}{\partial z\partial x} \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{x}} & \frac{\partial^2}{\partial z\partial y} \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{y}} & \frac{\partial^2}{\partial z\partial z} \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{z}} \end{bmatrix}. \quad (\text{A.34})$$

Atente ao fato de que iremos omitir os versores $\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}$ por praticidade no restante do raciocínio. Mas eles continuam nas respectivas posições matriciais. Próximo passo: lembremos a forma de $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{\pm ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \frac{e^{\pm ikR}}{4\pi R}, \quad (\text{A.35})$$

que usa $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, como definido anteriormente e que por sua vez implica:

$$R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}. \quad (\text{A.36})$$

Vamos agora conferir o que resulta da aplicação de cada um dos operadores. Como sabido, o operador $\overleftrightarrow{\mathbf{I}}$ age como uma matriz identidade:

$$\overleftrightarrow{\mathbf{I}} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (\text{A.37})$$

já $\nabla\nabla$, o outro operador, fará sempre duas derivadas. Por simetria, a forma dessas derivadas será muito semelhante, precisaremos fazer apenas para xx , e depois para yx , para entender todos os outros. Temos algumas derivadas em comum entre os termos, que precisarão ser feitas diversas vezes ao longo do raciocínio, e que serão explicitadas apenas uma vez. São elas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{R} \right) &= -\frac{1}{R^2} \left(\frac{\partial}{\partial x} R \right), \\ &= -\frac{1}{R^2} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{R} 2x \right), \\ &= -\frac{x}{R^3}. \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

e

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial x} \left(e^{ikR} \right) &= e^{ikR} ik \left(\frac{\partial}{\partial x} R \right), \\
 &= e^{ikR} ik \left(\frac{1}{2} \frac{1}{R} 2x \right), \\
 &= e^{ikR} \frac{ikx}{R}.
 \end{aligned} \tag{A.39}$$

Começando, então, com a primeira derivada de $\frac{\partial^2}{\partial x \partial x}$ operando na função de Green escalar. Teremos de aplicar (A.38) e (A.39) para obter:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^{ikR}}{4\pi R} \right) &= \frac{1}{4\pi R} \left(\frac{\partial}{\partial x} e^{ikR} \right) + \frac{e^{ikR}}{4\pi} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{R} \right), \\
 &= \frac{1}{4\pi R} \left(e^{ikR} \frac{ikx}{R} \right) + \frac{e^{ikR}}{4\pi} \left(-\frac{x}{R^3} \right), \\
 &= \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \frac{x}{R} \left(ik - \frac{1}{R} \right).
 \end{aligned} \tag{A.40}$$

Já a segunda derivada pode ser feita tanto na mesma variável (x , nesse caso) ou em outra. Primeiro, faremos para a mesma variável.

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2}{\partial x \partial x} \left(\frac{e^{ikR}}{4\pi R} \right) &= \\
 &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{e^{ikR}}{4\pi R} \frac{x}{R} \left(ik - \frac{1}{R} \right) \right], \\
 &= \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \right) \frac{x}{R} \left(ik - \frac{1}{R} \right) + \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{x}{R} \right) \left(ik - \frac{1}{R} \right) + \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \frac{x}{R} \frac{\partial}{\partial x} \left(ik - \frac{1}{R} \right),
 \end{aligned}$$

sendo que todas as operações acima são facilmente substituídas usando uma das (A.38), (A.39) ou (A.40). Fazendo isso, temos

$$\frac{\partial^2}{\partial x \partial x} \left(\frac{e^{ikR}}{4\pi R} \right) =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left(\frac{xx}{R^2} \right) \left(ik - \frac{1}{R} \right)^2 + \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left(\frac{1}{R} - \frac{xx}{R^3} \right) \left(ik - \frac{1}{R} \right) + \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \frac{x}{R} \left(+ \frac{x}{R^3} \right), \\
&= \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left[\left(\frac{xx}{R^2} \right) \left(-k^2 - \frac{2ik}{R} + \frac{1}{R^2} \right) + \frac{ik}{R} - \frac{1}{R^2} + \left(\frac{xx}{R^2} \right) \left(-\frac{ik}{R} + \frac{1}{R^2} \right) + \left(\frac{xx}{R^2} \right) \left(\frac{1}{R^2} \right) \right], \\
&= \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left[\frac{ikR - 1}{R^2} + \left(\frac{xx}{R^2} \right) \left(-k^2 - \frac{2ik}{R} + \frac{1}{R^2} - \frac{ik}{R} + \frac{1}{R^2} + \frac{1}{R^2} \right) \right], \\
&= \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left[\frac{ikR - 1}{R^2} + \left(\frac{xx}{R^2} \right) \left(\frac{3 - 3ikR - k^2 R^2}{R^2} \right) \right], \tag{A.41}
\end{aligned}$$

lembrando que se fizermos as duas derivadas em yy , ou zz , o resultado será totalmente análogo. Vamos agora analisar o outro caso, quando a segunda derivada é em uma variável diferente da primeira. Realmente a ordem não importa, os termos serão todos simétricos. Então podemos começar com uma derivada em y e seguir com uma em x . Teremos:

$$\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left(\frac{e^{ikR}}{4\pi R} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^{ikR}}{4\pi R} \frac{y}{R} \left(ik - \frac{1}{R} \right) \right),$$

que fica

$$= \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \right) \frac{y}{R} \left(ik - \frac{1}{R} \right) + \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \frac{y}{R} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{R} \right) \left(ik - \frac{1}{R} \right) + \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \frac{y}{R} \frac{\partial}{\partial x} \left(ik - \frac{1}{R} \right),$$

tudo muito semelhante ao feito anteriormente. Então sem delongas:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left(\frac{e^{ikR}}{4\pi R} \right) = \\
&= \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left(\frac{xy}{R^2} \right) \left(ik - \frac{1}{R} \right)^2 + \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \frac{y}{R} \left(-\frac{x}{R^3} \right) \left(ik - \frac{1}{R} \right) + \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \frac{y}{R} \left(\frac{x}{R^3} \right), \\
&= \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left[\left(\frac{xy}{R^2} \right) \left(-k^2 - \frac{2ik}{R} + \frac{1}{R^2} \right) - \frac{xyik}{R^3} + \frac{xy}{R^4} + \frac{xy}{R^4} \right], \\
&= \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left[\frac{xy}{R^2} \left(-k^2 - \frac{2ik}{R} + \frac{1}{R^2} - \frac{ik}{R} + \frac{1}{R^2} + \frac{1}{R^2} \right) \right], \\
&= \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left[\frac{xy}{R^2} \left(\frac{3 - 3ikR - k^2 R^2}{R^2} \right) \right]. \tag{A.42}
\end{aligned}$$

Para organizar esses resultados, é conveniente utilizar a seguinte notação matricial, que

é evidentemente simétrica:

$$\mathbf{R}\mathbf{R} = \begin{bmatrix} xx & xy & xz \\ yx & yy & yz \\ zx & zy & zz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} xx & xy & xz \\ xy & yy & yz \\ xz & yz & zz \end{bmatrix}. \quad (\text{A.43})$$

Por fim, como os termos $\frac{ikR-1}{R^2}$ de (A.41) só aparecem quando estamos em xx, yy e zz , podemos associá-lo a $\overleftrightarrow{\mathbf{I}}$ e, finalmente, chegar à forma explícita geral da equação de Green diádica:

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \overleftrightarrow{\mathbf{I}} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \frac{\nabla\nabla}{k^2} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \\ &= \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left[\left(1 + \frac{ikR-1}{k^2 R^2} \right) \overleftrightarrow{\mathbf{I}} + \left(\frac{3-3ikR-k^2 R^2}{k^2 R^2} \right) \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R^2} \right], \quad (\text{A.44}) \end{aligned}$$

Esta equação é apropriada para qualquer fonte no vácuo, em qualquer regime (desde campo-próximo até campo-distante), e cabe a nós determinarmos quais termos serão mais importantes, uma vez estabelecida a distância do objeto emissor até a fonte. Faremos isso na próxima seção. Com as equações (A.23), (A.24) e (A.44), uma vez que conhecemos a função que descreve a fonte, podemos obter os campo elétrico e magnético, ou seja, todas informações físicas do sistema eletromagnético.

A.7 Termos dominantes da função de Green

Finalmente estamos capacitados para descobrir qual dos termos será mais relevante em cada regime de campo. Se for próximo da fonte, chamaremos de regime de campo-próximo (*Near-Field*), o contrário disso será campo-distante (*Far-Field*) e os que não se enquadram serão casos de campo-intermediário (*Intermediate-Field*). Separaremos elas por ordem em kR , da seguinte maneira:

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}} = O(kR)^{-1} + O(kR)^{-2} + O(kR)^{-3}. \quad (\text{A.45})$$

Como sabemos, o k depende do comprimento de onda λ . Os termos kR podem ser entendidos por:

$$kR = \frac{2\pi}{\lambda} R,$$

$$(kR)^{-n} \propto \left(\frac{\lambda}{R}\right)^n.$$

Façamos a análise. R se refere à distância entre a fonte e o ponto de observação. A relação entre o comprimento de onda e R nos dirá qual a ordem dos termos da função de Green que serão mais importantes em cada caso. Vejamos um a um, de acordo com a distância R até a fonte, os termos da eq. (A.45):

$R \ll \lambda \Rightarrow$ regime de **campo-próximo** (*Near Field*)

$$(kR)^{-3} \gg (kR)^{-2}, (kR)^{-1},$$

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}} \approx O(kR)^{-3},$$

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{\text{NF}} = \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left[\left(\frac{-1}{k^2 R^2} \right) \overleftrightarrow{\mathbf{I}} + \left(\frac{3}{k^2 R^2} \right) \frac{\mathbf{RR}}{R^2} \right]. \quad (\text{A.46})$$

$R \approx \lambda \Rightarrow$ regime de **campo-intermediário** (*Intermediate Field*)

$$(kR)^{-2} \gg (kR)^{-2} + (kR)^{-3},$$

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}} \approx O(kR)^{-2},$$

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{\text{IF}} = \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \frac{ikR}{k^2 R^2} \left[\overleftrightarrow{\mathbf{I}} - 3 \frac{\mathbf{RR}}{R^2} \right]. \quad (\text{A.47})$$

$R \gg \lambda \Rightarrow$ regime de **campo-distante** (*Far Field*)

$$(kR)^{-1} \gg (kR)^{-2}, (kR)^{-3},$$

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}} \approx O(kR)^{-1},$$

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{\mathbf{FF}} = \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left[\overleftrightarrow{\mathbf{I}} - \frac{\mathbf{RR}}{R^2} \right]. \quad (\text{A.48})$$

Assim, terminamos o apêndice sobre funções de Green. Durante esse trabalho, como nosso objetivo é o estudo e descrição do campo próximo, usaremos a função de Green diádica como sendo equivalente à eq.(A.46), inclusive na substituição que deve ser feita na eq.(A.31). É importante lembrar ao leitor que não será a função de Green que determinará se uma componente do espectro de Fourier do campo elétrico da luz será evanescente ou não. Ela meramente descreve o campo elétrico daquela componente, como uma função da distância entre fonte e ponto de observação, seja tal componente propagante ou não.

Apêndice B

O Laplaciano de $\frac{1}{R}$

Aqui mostraremos como se calcula o Laplaciano da função inverso do módulo da distância. Se soubermos qual o seu resultado, saberemos também quando será adequado supor $\frac{1}{R}$ como uma solução tentativa de um problema que tenha ∇^2 . Reforçando a definição, caso não tenha visto no corpo principal da dissertação, \mathbf{R} é definido em coordenadas cartesianas como

$$\mathbf{R} \equiv \mathbf{r} - \mathbf{r}',$$

$$R = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2},$$

onde \mathbf{r} é a posição onde se avalia o campo e \mathbf{r}' é a posição da fonte.

Começando o cálculo desejado, que é resolver $\nabla^2(\frac{1}{R})$, faremos por partes cada uma das

operações

$$\begin{aligned}
 \nabla^2\left(\frac{1}{R}\right) &= \nabla\left[\nabla\left(\frac{1}{R}\right)\right], \\
 &= \nabla\left[-\frac{x}{R^3}\hat{\mathbf{x}} - \frac{y}{R^3}\hat{\mathbf{y}} - \frac{z}{R^3}\hat{\mathbf{z}}\right], \\
 &= \nabla\left[-\frac{\mathbf{R}}{R^3}\right], \\
 &= -\left[\frac{1}{R^3}\nabla\cdot(\mathbf{R}) + \mathbf{R}\cdot\nabla\left(\frac{1}{R^3}\right)\right]. \tag{B.1}
 \end{aligned}$$

Começando por $\nabla\cdot(\mathbf{R})$, temos

$$\nabla\cdot(\mathbf{R}) = \frac{\partial(x-x')}{\partial x} + \frac{\partial(y-y')}{\partial y} + \frac{\partial(z-z')}{\partial z} = 3, \tag{B.2}$$

e para $\nabla\left(\frac{1}{R^3}\right)$ será

$$\begin{aligned}
 \nabla\left(\frac{1}{R^3}\right) &= -\frac{3}{2}\frac{1}{R^5}\left(\frac{\partial R}{\partial x}\hat{\mathbf{x}} + \frac{\partial R}{\partial y}\hat{\mathbf{y}} + \frac{\partial R}{\partial z}\hat{\mathbf{z}}\right), \\
 &= -\frac{3}{2}\frac{1}{R^5}(2x\hat{\mathbf{x}} + 2y\hat{\mathbf{y}} + 2z\hat{\mathbf{z}}), \\
 &= -\frac{3\mathbf{R}}{R^5}. \tag{B.3}
 \end{aligned}$$

Feito isso, basta agora inserir os resultados das eq. (B.2) e (B.3) na eq. (B.1) para obtermos

$$\begin{aligned}
 \nabla^2\left(\frac{1}{R}\right) &= -\left[\frac{1}{R^3}(3) + \mathbf{R}\left(-\frac{3\mathbf{R}}{R^5}\right)\right], \\
 &= \frac{3}{R^3} - \frac{3}{R^3}, \tag{B.4}
 \end{aligned}$$

que é nula em todos os pontos em que $R \neq 0$, indeterminada em $R = 0$. Há uma forma de se resolver o valor em zero, e utiliza-se o teorema do divergente, que é

$$\int_V \nabla \mathbf{f} dV = \oint_S \mathbf{f} \hat{\mathbf{n}} dA. \tag{B.5}$$

Vamos usar o teorema da eq.(B.5) em conjunto com a eq. (B.1), em um volume esférico qualquer V , delimitado pela casca esférica S , para obter

$$\int_V \nabla^2 \left(\frac{1}{R} \right) dV = \int_V \nabla \left(-\frac{\mathbf{R}}{R^3} \right) dV = - \oint_S \frac{\mathbf{R}}{R^3} \hat{\mathbf{n}} dA. \quad (\text{B.6})$$

Para obter a solução note que a normal de uma casca esférica é justamente $\frac{\mathbf{R}}{R}$, o que nos leva a

$$\begin{aligned} \int_V \nabla^2 \left(\frac{1}{R} \right) dV &= - \oint_S \frac{\mathbf{R}}{R^3} \cdot \frac{\mathbf{R}}{R} dA, \\ &= - \oint_S \frac{1}{R^2} (R^2 d\Omega), \\ &= - \oint_S d\Omega = -4\pi, \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

que exige uma interpretação cuidadosa, que faremos agora.

Independente do volume de integração V , o valor da integral na parte esquerda da equação é não nulo e sempre igual a -4π . Além disso sabemos, por (B.4), que a função $\nabla^2 \left(\frac{1}{R} \right)$ é nula em todos os pontos, exceto em $R = 0$. Temos aqui um caso análogo a uma função delta de Dirac: nula em todos os pontos, exceto em um único ponto. E lembrando aqui a propriedade desta função, da página 76, aplicada para nosso caso específico, e ficando na forma

$$-4\pi = \int_V -4\pi \delta(R) dV, \quad (\text{B.8})$$

podemos estabelecer uma relação entre essas duas funções. Teremos

$$\int_V \nabla^2 \left(\frac{1}{R} \right) dV = \int_V -4\pi \delta(R) dV,$$

$$\int_V \left[\nabla^2 \left(\frac{1}{R} \right) + 4\pi \delta(R) \right] dV = 0,$$

$$\therefore \nabla^2 \left(\frac{1}{R} \right) = -4\pi \delta(R).$$

Encontrar esta solução era o objetivo deste apêndice, e em sua forma final descobrimos

que o laplaciano de uma função $\frac{1}{R}$ é proporcional a um delta de Dirac, por

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) = -4\pi \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{B.9})$$

e com este resultado saberemos quando será conveniente propor (B.9) como resultado de alguma equação que envolva o laplaciano. Como visto na página 75, temos naquela seção um problema que se encaixa justamente neste perfil.

Apêndice C

Teorema da Convolução

No capítulo 4 fizemos uso de uma convolução. Aqui explicaremos detalhadamente como uma convolução é feita, algumas propriedades que ela respeita e o porquê de ser usada naquele caso. Nossa intenção aqui não é discutir os fundamentos matemáticos, apenas entender melhor a aplicação feita no corpo principal do texto. Para uma discussão mais aprofundada recomendamos a fonte utilizada para construção deste apêndice, [37]. Antes de qualquer coisa, é importante apresentar a definição das transformadas de Fourier como tratadas neste trabalho. A notação usada será simbolizada por $\hat{A}(k) = \mathcal{F}[A(x)]$, e ela é feita de acordo com

$$\hat{A}(k) = \mathcal{F}[A(x)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} A(x) e^{-ikx} dx . \quad (\text{C.1})$$

Para a transformada de Fourier inversa, cuja notação é¹ $A(x) = \mathcal{F}^{-1}[\hat{A}(k)]$ teremos

$$A(x) = \mathcal{F}^{-1}[\hat{A}(k)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{A}(k) e^{ikx} dk . \quad (\text{C.2})$$

Suponha que temos duas transformadas de Fourier, $\hat{F}(k)$ e $\hat{G}(k)$, das funções $F(x)$ e

¹Não é um caso geral a transformada inversa ser idêntica à função original, mas nas situações em que a usamos (i.e. ela é integrável e contínua) isso será sempre verdadeiro. Saiba mais sobre isso na referência deste apêndice ou em [36].

$G(x)$, respectivamente. Desejamos saber o resultado do produto $\hat{F}(k)\hat{G}(k)$ e a forma de proceder será

$$\hat{F}(k)\hat{G}(k) = \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) e^{-ikx} dx \right) \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G(x) e^{-ikx} dx \right). \quad (\text{C.3})$$

Iremos agora reescrever (C.3), trocando x por diferentes variáveis mudas de integração, para que possamos escrever o produto das duas integrais como uma integral dupla. Ficaremos com

$$\begin{aligned} \hat{F}(k)\hat{G}(k) &= \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(y) e^{-iky} dy \right) \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G(z) e^{-ikz} dz \right), \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ik(y+z)} F(y) G(z) dy dz. \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Agora faremos uma mudança de variáveis; na integral em y , em que z é apenas uma constante, faremos $y + z = t$ e então $y = t - z$, $dy = dt$, e os limites de integração são os mesmos para y ou t , ou seja, $\pm\infty$. Ao substituir tudo isso em (C.4) temos

$$\hat{F}(k)\hat{G}(k) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikt} F(t - z) G(z) dt dz, \quad (\text{C.5})$$

onde podemos inverter a ordem das integrais [37], e obter

$$\hat{F}(k)\hat{G}(k) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikt} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} F(t - z) G(z) dz \right] dt. \quad (\text{C.6})$$

Repare que a segunda integral a ser feita, na variável t , corresponde precisamente à definição de uma transformada de Fourier como na equação (C.1). Ficamos com:

$$\hat{F}(k)\hat{G}(k) = \frac{1}{(2\pi)} \mathcal{F} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} F(t - z) G(z) dz \right]. \quad (\text{C.7})$$

A integral que está sendo transformada em (C.7),

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(t - z) G(z) dz = F * G = f(t), \quad (\text{C.8})$$

é chamada de *convolução das funções* $F(x)$ e $G(x)$, denotada de forma compacta por $F * G$, que é claramente uma função $f(t)$, já que a dependência em z é eliminada quando se resolve a integral que define a convolução. Essa integral também pode ser chamada de *resultante*, ou de *Faltung*, nome de origem alemã que significa convolução ou dobramento. Ela respeita a propriedade $F * G = G * F$, pois a escolha de qual variável substituir após (C.4) poderia

ter sido outra. A propriedade que acabamos de mostrar em (C.7) pode ser resumida como: a transformada de Fourier de uma convolução de duas funções é o produto das transformadas de Fourier de cada uma delas.

Existe uma transformação similar, apresentada a seguir. Suponha que tenhamos novamente $\hat{F}(k)$ e $\hat{G}(k)$, $F(x)$ e $G(x)$. Fazendo os mesmos passos anteriores, só que agora para as transformadas inversas, ficamos com

$$\begin{aligned} F(x)G(x) &= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{F}(k) e^{ikx} dk \right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{G}(k) e^{ikx} dk \right), \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ix(k'+k)} \hat{F}(k') G(k) dk' dk. \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Fazendo $\kappa = k' + k$ (que leva a $k' = \kappa - k$, $dk' = d\kappa$) e tomando os limites de integração da nova variável novamente como $\pm\infty$, temos

$$\begin{aligned} F(x)G(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ix\kappa} \hat{F}(\kappa - k) \hat{G}(k) d\kappa dk, \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ix\kappa} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{F}(\kappa - k) \hat{G}(k) dk \right] d\kappa, \\ &= \mathcal{F}^{-1} \left[\hat{F} * \hat{G} \right], \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

onde novamente invertemos a ordem da integral, e o termo

$$\hat{F} * \hat{G} = f(\kappa) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{F}(\kappa - k) \hat{G}(k) dk, \quad (\text{C.11})$$

é a *convolução das transformadas de Fourier das funções* $F(x)$ e $G(x)$, obviamente uma função $f(\kappa)$. Vejamos como este conteúdo se aplica no nosso caso.

Se realizarmos uma transformada de Fourier no produto $F(x)G(x)$, pela equação (C.10) teremos como resultado

$$\mathcal{F}[F(x)G(x)] = \mathcal{F} \left\{ \mathcal{F}^{-1} \left[\hat{F} * \hat{G} \right] \right\} = \hat{F} * \hat{G}. \quad (\text{C.12})$$

Ao compararmos este resultado com a equação (4.3) associando² $F(x)$ com $T(x, y)$, e $G(x)$

²Estamos extrapolando para o caso bidimensional. Neste caso, o termo $\frac{1}{2\pi}$ da definição C.1 se torna $\frac{1}{4\pi^2}$.

com $\mathbf{E}_{fonte}(x, y; 0)$, temos

$$\begin{aligned}
 \left[\hat{T} * \hat{\mathbf{E}}_{fonte} \right] (\kappa_x, \kappa_y; 0) &= \mathcal{F}[T(x, y) \mathbf{E}_{fonte}(x, y; 0)], \\
 &= \mathcal{F}[\mathbf{E}_{amostra}(x, y; 0)], \\
 &= \hat{\mathbf{E}}_{amostra}(\kappa_x, \kappa_y; 0), \tag{C.13}
 \end{aligned}$$

onde, de acordo com (C.11), a convolução é dada por

$$\hat{T}(k_x, k_y) * \hat{\mathbf{E}}_{fonte}(k_x, k_y; 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{T}(\kappa_x - k_x, \kappa_y - k_y) \hat{E}(k_x, k_y; 0) dk_x dk_y. \tag{C.14}$$

Repare que as equações (C.13) e (C.14) descrevem exatamente a equação (4.4). Em síntese, como $\mathbf{E}_{amostra}(x, y; 0)$ é dado pela multiplicação de $T(x, y)$ e $\mathbf{E}_{fonte}(x, y)$ no espaço das posições, no espaço dos k 's ocorrerá o fato de $\hat{\mathbf{E}}_{amostra}(\kappa_x, \kappa_y; 0)$ ser uma convolução de $\hat{T}(k_x, k_y)$ e $\hat{\mathbf{E}}_{fonte}(k_x, k_y; 0)$, *c. q. d.* Na microscopia óptica de campo-próximo as componentes evanescentes da luz só são detectadas no regime de campo distante devido à interação entre o campo emitido pela fonte e a amostra, ou vice versa, quando suficientemente próximos um do outro (como discutido no capítulo 4). Matematicamente, uma das formas de descrever essa interação é através da convolução entre as funções campo da fonte e transmissão da amostra. Para melhor ilustrar o raciocínio que acontece neste caso, mostraremos um exemplo de convolução, para que o leitor possa tentar visualizar como ocorre este tipo de operação matemática na prática.

C.1 Exemplo simples de convolução

Façamos sucintamente um pequeno exemplo de convolução. Partindo da equação (C.8), vamos definir as funções a serem convoluídas:

$$F(x) = \begin{cases} 3, & \text{para } -2 < x < 2 \\ 0, & \text{para outros intervalos} \end{cases},$$

e

$$G(x) = \begin{cases} 3, & \text{para } -2 < x < 2 \\ 0, & \text{para outros intervalos} \end{cases}.$$

Com estas funções, vejamos o que ocorre com a convolução:

$$F * G = \int_{-\infty}^{+\infty} F(t-x) G(x) dx, \quad (\text{C.15})$$

para cada valor de t distinto. O comportamento das funções $F(t-x)$ e $G(x)$ estão ilustrados na figura C.1. Para cada um destes casos (a-f) o resultado da convolução será:

(a)

$$\begin{aligned} F * G &= \int_{-\infty}^{+\infty} F(0-x) G(x) dx \\ &= \int_{-2}^{+2} (3) \cdot (3) dx \\ &= 9[2 - (-2)] = 36 \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

(b)

$$F * G = \int_{-2}^{+2} 0 dx = 0 \quad (\text{C.17})$$

(c)

$$F * G = \int_{-2}^{+1} 9 dx = 9[1 - (-2)] = 27 \quad (\text{C.18})$$

(d)

$$F * G = \int_{-1}^{+2} 9 dx = 9[2 - (-1)] = 27 \quad (\text{C.19})$$

(e)

$$F * G = \int_{-2}^{-1} 9 dx = 9[-1 - (-2)] = 9 \quad (\text{C.20})$$

(f)

$$F * G = \int_{-2}^2 0 dx = 0 \quad (\text{C.21})$$

Repare no mais importante aspecto da convolução: ela está diretamente relacionada com a sobreposição (daí a origem do nome "dobramento" em alemão) das duas funções. Quanto maior a sobreposição de $F(t-x)$ e $G(x)$ para cada valor de t , maior o resultado de $F * G = f(t)$ no nosso exemplo. Para a convolução (4.4), ao observarmos valores de κ diferentes de k (análogo a observar diferentes valores de t aqui) percebemos que algumas componentes do campo da fonte que seriam evanescentes estarão se propagando.

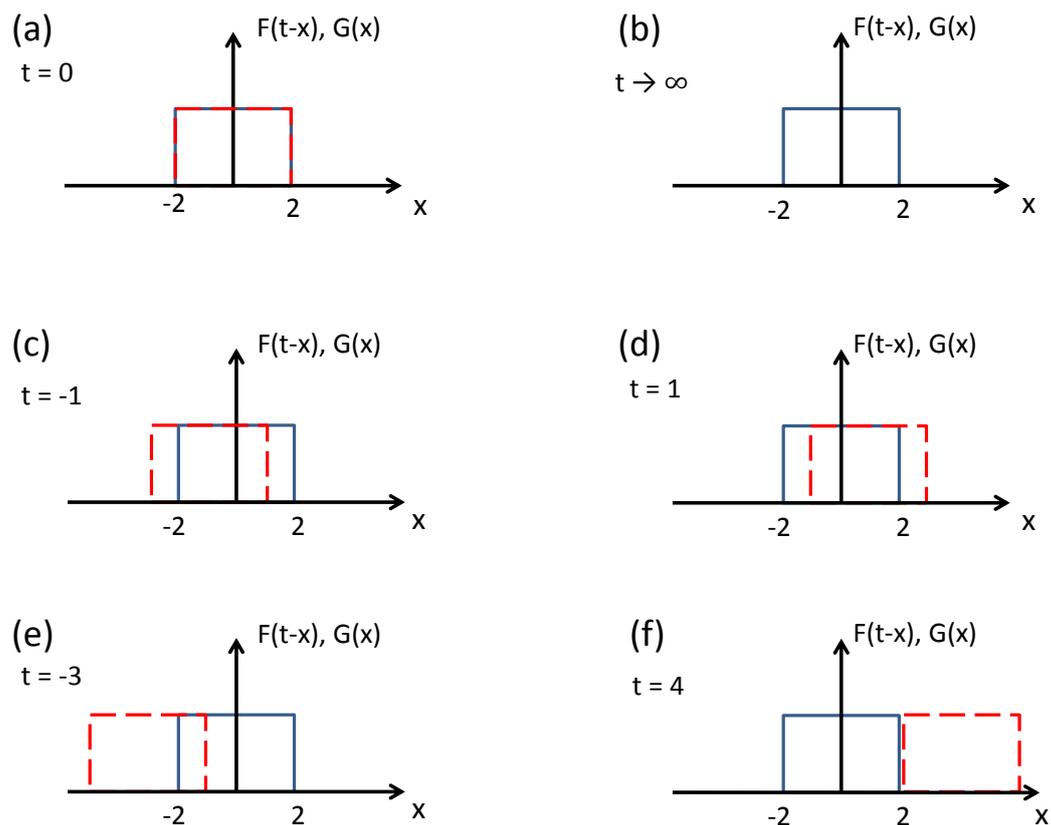


Figura C.1: Nesta figura temos o comportamento das funções $F(t-x)$ e $G(x)$ para um valor de t diferente para cada um dos itens de (a) a (f). Note no conjunto de equações (C.16)-(C.21) o resultado das convoluções $F * G$ feitas para as $F(t-x)$ e $G(x)$ correspondentes a cada item.

Referências Bibliográficas

- [1] E. H. Synge, “A suggested model for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region”. *Phil. Mag.* **6**, 356-362 (1928).
- [2] L. Novotny, “From near-field optics to optical antennas”. *Phys. Today*, **64**, 47-52, (2011).
- [3] E. A. Ash, G. Nicholls, “Super-resolution aperture scanning microscope”. *Nature* **237**, 510-513 (1972).
- [4] E. Betzig, J. K. Trautman, “Near-Field Optics: Microscopy, Spectroscopy, and Surface Modification Beyond the Diffraction Limit”. *Science* **257**, 189-195 (1992).
- [5] J. Wessel, “Surface-enhanced optical microscopy”. *J. Opt. Soc. Am. B* **2**, 1538-1540 (1985).
- [6] D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, “Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$ ”. *Appl. Phys. Lett.* **44**, 651-653, (1984).
- [7] L. Novotny, “The History of Near-field Optics”. *Progress in Optics* **50**, Editado por E. Wolf, 137-184, (Elsevier, Amsterdam, 2007).
- [8] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, “Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode”. *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163 (1974).
- [9] H. K. Wickramasinghe, C.C. Williams, “Apertureless near field optical microscope”. *U.S. Patent* **4,947,034** (1990).
- [10] L. Novotny, E. J. Sanchez, X. S. Xie, “Near-field optical imaging using metal tips illuminated by higher-order Hermite-Gaussian beams”. *Ultramicroscopy* **71**, 21-29 (1998).
- [11] R. M. Stockle, Y. D. Suh, V. Deckert, R. Zenobi, “Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy”. *Chem. Phys. Lett.* **318**, 131-136 (2000).

- [12] L. G. Cancado, A. Jorio, A. Hartschuh, A. Ismach, E. Joselevich, L. Novotny, "Mechanism of near-field Raman enhancement in one-dimensional systems". *Phys. Rev. Lett.* **103**, 186101.1-186101.4 (2009).
- [13] T. Ichimura, N. Hayazawa, M. Hashimoto, Y. Inouye, S. Kawata, "Tip-enhanced coherent anti-stokes raman scattering for vibrational nanoimaging". *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 220801.1-220801.4 (2004).
- [14] J. Stadler, T. Schmid, R. Zenobi, "Nanoscale Chemical Imaging of Single-Layer Graphene". *ACS Nano*, **5**, 8442-8448 (2011).
- [15] G. A. Massey, "Microscopy and pattern generation with scanned evanescent waves". *Appl. Opt.*, **23**, 658-660 (1984).
- [16] D. Van Labeke, D. Barchiesi, "Scanning-tunneling optical microscopy: a theoretical macro-scopic approach". *J. Opt. Soc. Am. A*, **9**, 732-739 (1992).
- [17] D. Van Labeke, D. Barchiesi, "Probes for scanning tunneling optical microscopy: a theoretical comparison". *J. Opt. Soc. Am. A*, textbf10, 2193-2201 (1993).
- [18] L. Mandel, E. Wolf, *Optical Coherence and Quantum Optics* (Cambridge University Press, New York, 1995).
- [19] R. V. Maximiano, R. Beams, L. Novotny, A. Jorio, L. G. Cançado, "Mechanism of near-field Raman enhancement in two-dimensional systems". *Phys. Rev. B* **85**, 235434.1-235434.8 (2012)
- [20] L. Novotny, B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, (Cambridge University Press, New York, 2006).
- [21] P. T. Araújo, tese de doutorado, *Study of the Electrostatic Shielding and Environmental Interactions in Carbon Nanotubes by Resonance Raman Spectroscopy*, (UFMG, Belo Horizonte, 2010).
- [22] E. Abbe, "Beitrage zur Theorie der Microscopie und der Microscopischen Wahrnehmung". *Arch. Mikrosk. Anat.* **9**, 413-468 (1873).
- [23] Lord Rayleigh, "On the theory of optical images with special reference to the microscope". *Philos. Mag.* **5**, 167-195 (1896).

- [24] L. G. Cançado, A. Hartschuh, L. Novotny, “Tip-enhanced Raman spectroscopy of carbon nanotubes”. *J. Raman Spectrosc.* **40**, 1420-1426 (2009).
- [25] A. Hartschuh, “Tip-Enhanced Near-Field Optical Microscopy”. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 8178-8191 (2008).
- [26] K. Creath, J. C. Wyant, “Moiré and fringe projection techniques”. *Optical Shop Testing*, Editado por D. Malacara, 653-685 (WILEY-VCH, New York, 1992).
- [27] S. Quabis, R. Dorn, G. Leuchs, “Generation of a radially polarized doughnut-mode of high quality”. *Appl. Phys. B* **81**, 597-600 (2005).
- [28] A. Jorio, M. Dresselhaus, R. Saito, G. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, (WILEY-VCH, Weinheim, 2011).
- [29] L. G. Cançado, tese de doutorado, *Raman Spectroscopy of Nanographites*, (UFMG, Belo Horizonte, 2006).
- [30] M. Cardona, P. Y. Yu, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Material properties*, (Springer, Berlin, 1996).
- [31] R. Loudon, “The Raman Effect in Crystals”. *Adv. in Phys.* **13**, 423-482 (1964).
- [32] A. Bouhelier, M. Beversluis, A. Hartschuh, L. Novotny, “Near-Field Second-Harmonic Generation Induced by Local Field Enhancement”. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 013903.1-013903.4 (2003).
- [33] L. Novotny, S. J. Stranick, “Near-Field Optical Microscopy and Spectroscopy with Pointed Probes”. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **57**, 303-331 (2006).
- [34] D. Song, F. Wang, G. Dukovic, M. Zheng, E. D. Semke, L. E. Brus, T. F. Heinz, “Direct Measurement of the Lifetime of Optical Phonons in Single-Walled Carbon Nanotubes”. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 225503.1-225503.4 (2008).
- [35] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. Martins Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, A. C. Ferrari, “Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies”. *Nano Lett.* **11**, 3190-3196 (2011).

- [36] E. Butkov, *Física Matemática*, traduzido por J.B.P.F. Carvalho, (LTC, Rio de Janeiro, 1988).
- [37] M. L. Boas, *Mathematical Methods in the Physical Sciences*, 2nd ed, (John Wiley & Sons, New York, 1983).