HIPÓLITO ALAN ARREDONDO CHAMPI

PINÇAS NANO-ÓPTICAS E SÍNTESE
ENANTIOSSELETIVA COM META-ESTRUTURAS

VERSÃO CORRIGIDA

São Paulo
2021

HIPÓLITO ALAN ARREDONDO CHAMPI

PINÇAS NANO-ÓPTICAS E SÍNTESE
ENANTIOSSELETIVA COM META-ESTRUTURAS

VERSÃO CORRIGIDA

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração:

Microeletrônica

Orientador:

Prof. Dr. Livre-Docente Walter
Jaimes Salcedo

São Paulo

2021

Este exemplar é a versão corrigida em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 24 de Novembro de 2021

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

Catálogo-na-publicação

Champi, Hipólito Alan

Pinças Nano-Ópticas e Síntese Enantiosseletiva com Meta-estruturas / H. A. Champi -- São Paulo, 2021.

167 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Pinças ópticas 2.Plasmônica 3.Quiralidade 4.Enantiosseparação
5.Metamaterial I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Dedicatória

A minha esposa Rina
e a minha filha Marie.

Epígrafe

“I...a universe of atoms, an atom in the universe.”
– Richard P. Feynman

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo, tornando possível a produção desta tese de doutorado.

A meu orientador Prof. Dr. Walter Jaimes Salcedo pela sugestão de tema, “Pinças Nano-Ópticas”. Pois, sem ele, não teria sido possível a conclusão do presente trabalho.

Ao META 2018, “11th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics”, e equipe. Em particular, sou grato ao presidente geral dessa conferência Professor Said Zouhdi. Muito obrigado pela oportunidade de apresentar as principais contribuições da tese, e pelo reconhecimento de ser um dos vencedores do premio META 2018 de melhor pôster.

Resumo

A pesquisa em plasmônica quiral e metamateriais ópticos recentemente expandiram os limites do projeto de Pinças Nano-Ópticas (PNOs). PNOs plasmônicas de alta eficiência que aprisionam moléculas e nanopartículas agora são capazes de distinguir nanopartículas quirais devido à introdução de Campos Eletromagnéticos Quirais (CEQs). Os sistemas plasmônicos e metamateriais com quiralidade intrínseca, em geral, podem fornecer elevados fatores de quiralidade óptica, além de um forte confinamento de luz quiral. No entanto, não está claro quais são os limites de operação desses dispositivos em relação ao tamanho e parâmetro de quiralidade da nanopartícula capturada. Nesse sentido, na presente tese de doutorado, por meio de simulações eletromagnéticas e cálculos semi-analíticos, foram propostos e projetados três sistemas nanoestruturados que abordam as limitações plasmônicas de operação mencionadas anteriormente. Primeiro, foi proposto uma PNO multirressonante baseada em nanoaberturas plasmônicas coaxiais com simetria elíptica para aprisionar pequenas partículas de Au e Si de até 1 e 1,5 nm de raio, respectivamente, e proteínas de até 3 nm de raio usando apenas o modo de ressonância plasmônica dipolar. Essas condições foram atingidas quando o campo elétrico incidente é paralelo ao semi-eixo maior da nanoabertura elíptica com excentricidade de 0,93. Os modos de ressonância quadrupolar e sextupolar também conseguem capturar eficientemente nanopartículas e proteínas com raios maiores que 1,5 e 3 nm de raio, respectivamente. Segundo, foi proposto uma PNO enantiosseletiva para macromoléculas quirais de 5 nm de raio e parâmetro de quiralidade de até $\pm 0,005$. Para este caso foi utilizado uma nanoabertura plasmônica assimétrica excitada com luz circularmente polarizada. A enantioseparação óptica destas macromoléculas esféricas com pequenos parâmetros de quiralidade só foi possível graças à introdução de CEQs não enantiomórficos gerados nas pontas da nanoabertura assimétrica. Finalmente, inspirado pelos CEQs, foi desenvolvido um método semi-analítico geral para encontrar a matriz de espalhamento $\mathbf{T}$ para meta-estruturas esféricas multicamadas com o objetivo de gerar, manipular e intensificar estes CEQs.

Palavras-chave: Pinça Óptica, Plasmônica, Enantioseparação, Quiralidade

Abstract

Research on chiral plasmonics and optical metamaterials has recently expanded the limits of the nano-optical tweezers (NOTs). High-efficiency plasmonic NOTs that trap molecules and nanoparticles are now able to select chiral nanoparticles due to the introduction of chiral electromagnetic fields (CEFs). Plasmonic and metamaterials systems with intrinsic chirality, in general, can provide enhanced optical chirality factors, in addition to strong chiral light confinement. However, it is not clear what the operating limits of these devices are in relation to the size and chirality parameter of the trapped nanoparticle. In this sense, in this doctoral thesis, through electromagnetic simulations and semi-analytical calculations, three nanostructured systems were proposed and designed that address the plasmonic operating limitations mentioned above. First, a multi-resonant PNO based on coaxial plasmonic nanoapertures with elliptic symmetry was proposed to trap small Au and Si particles up to 1 and 1.5 in radius, respectively, and proteins up to 3 nm in radius using only the dipolar resonance mode. These conditions were reached when the incident electric field is parallel to the semi-major axis of the elliptical nanoaperture with an eccentricity of 0.93. Quadrupolar and sextupolar resonance modes also manage to efficiently capture nanoparticles and proteins with radii greater than 1.5 and 3 nm in radius, respectively. Second, an enantioselective PNO was proposed for chiral macromolecules with a radius of 5 nm and a chirality parameter of up to ± 0.005 . For this case, an asymmetric plasmonic nanoaperture excited with circularly polarized light was used. Optical enantioseparation of these spherical macromolecules with small chirality parameters was only possible thanks to the introduction of non-enantiomorphic CEQs generated at the tips of the asymmetric nanoaperture. Finally, inspired by the CEQs, it was developed a general semi-analytic method to find the $\bar{\mathbf{T}}$ scattering matrix for multilayer spherical meta-structures in order to generate, manipulate and intensify these CEQs.

Key-words: Optical Tweezer, Plasmonics, Enantioseparation, Chirality

Sumário

Resumo	7
Abstract	8
1 Introdução	25
1.1 Do aprisionamento à enantioseparação óptica	26
1.1.1 Pinças ópticas	26
1.1.2 Discriminação quiral	29
1.1.3 Força óptica enantiosseletiva	32
1.1.4 Nanoestruturas plasmônicas e metamateriais ópticos	34
1.1.5 Pinças nano-ópticas e enantiosseletividade	36
1.2 Organização da Tese	38
1.3 Referências	38
2 Pinças nano-ópticas multirressonantes para partículas Rayleigh usando nanoaberturas plasmônicas coaxiais	44
2.1 Introdução	44
2.2 Modelo semi-analítico	55
2.2.1 Polarizabilidade molecular	55
2.2.2 Força óptica sobre uma partícula dipolar	61
2.2.3 Potencial óptico de interação	64
2.3 Simulações FDTD e nanoaberturas coaxiais	66
2.3.1 Descrição das nanoaberturas	66
2.3.2 NAPCs com simetria cilíndrica (NAPCs-C)	69
2.3.3 NAPCs com simetria elíptica (NAPCs-E)	79
2.4 Resultados e discussões	84
2.4.1 PNOs para proteínas de até 3 nm de raio	84
2.4.2 PNOs para partículas de Si de até 1,5 nm de raio	89
2.4.3 PNOs para partículas de Au de até 1 nm de raio	94
2.5 Conclusões	98

2.6	Referências	98
3	Pinças nano-ópticas enantiosseletivas para moléculas quirais usando nanoaberturas plasmônicas assimétricas	108
3.1	Introdução	108
3.2	Modelo semi-analítico	111
3.2.1	Força óptica quiral	111
3.2.2	Potencial óptico enantiosseletivo	112
3.2.3	Fator de dissimetria quiral	113
3.3	Simulações FDTD e nanoaberturas assimétricas	114
3.4	Resultados e discussões	116
3.4.1	Potencial Óptico Enantiosseletivo	116
3.4.2	Quiralidade Óptica Diferencial	119
3.4.3	Pinça Óptica Enantiosseletiva	123
3.5	Conclusão	125
3.6	Referências	125
4	Meta-estruturas esféricas multicamadas ressonantes	131
4.1	Introdução	131
4.2	Método da matriz T	133
4.2.1	Equação vetorial de Helmholtz	133
4.2.2	Expansão multipolar dos campos eletromagnéticos	134
4.2.3	Matriz T para meta-estruturas esféricas	135
4.2.4	Seções eficazes de extinção, espalhamento e absorção	138
4.3	Resultados e discussões	138
4.3.1	Ressonâncias Mie em esferas dielétricas	138
4.3.2	Ressonâncias Plasmônicas em esferas Metálicas	141
4.3.3	Ressonâncias Fano em esferas Magnéticas	143
4.4	Conclusão	144
4.5	Referências	144
5	Conclusões e Perspectivas Futuras	146
A		148
A.1	Definição das funções M_{lm} e N_{lm}	148
A.2	Elementos de matriz $\mathcal{P}_{lm'l'm'}^{\alpha\beta}$ e $\mathcal{Q}_{lm'l'm'}^{\alpha\beta}$	149
A.3	Matriz $\bar{T}$ para uma meta-estrutura esférica	150
B		152
B.1	Código para uma simples esfera	152

C	155
C.1 Código para uma esfera revestida	155
D	160
D.1 Código para uma esfera com quatro camadas	160

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática de uma PO convencional. (Adaptado de GRIER, 2003)	27
2.1	Ilustração esquemática dos (a) PPSs num filme de Au e (b) PSLs numa nanopartícula de Au. (Adaptado de JUAN et al., 2011)	47
2.2	a) Distribuição de intensidade do campo elétrico $ E ^2$ ao redor de uma ponta de Au. b) Densidade de carga induzida na superfície da ponta metálica. c) Potencial óptico de uma partícula dielétrica (10 nm de diâmetro) na vizinhança da ponta metálica. (Adaptado de NOVOTNY; BIAN; XIE, 1997)	49
2.3	PNOs plasmônicas para nanopartículas com diâmetros menores que 10 nm. a) Sistema híbrido, $\lambda_{res} = 1550$ nm e $P = 1$ W (YANG et al., 2011). b) NAPs, $\lambda_{res} = 820$ nm e $P = 3,5$ mW (PANG; GORDON, 2012). c) NAP-B, $\lambda_{res} = 1560$ nm e $P = 0,13$ mW (YOON et al., 2018). d) Arranjo de NAPs com campo elétrico aplicado, $\lambda_{res} = 973$ nm e $P = 3$ mW (HONG et al., 2020). e) NEs de Si (nanocavidades ressonantes), $\lambda_{res} = 1629$ nm e $P = 1$ mW (ZHANG et al., 2016). f) NAPC-C, $\lambda_{res} = 818$ nm e $P = 67$ mW (SALEH; DIONNE, 2012). g) Fibra óptica revestida com Ag e substrato de Au, $\lambda_{res} = 758$ nm e $P = 3,7$ mW (ZHANG et al., 2020). h) NPPAs, $\lambda_{res} = 691$ nm e $P = 25$ mW, 100 mV (ZHAN et al., 2020) e i) PNO de grafeno, $\lambda_{res} = 10,7\mu\text{m}$ e $P = 100$ mW, 100 mV (DANESH et al., 2020).	51
2.4	a) Interação de uma esfera de raio a com um campo elétrico harmônico $\mathbf{E}$ paralelo ao eixo z . A região esférica e o meio hospedeiro apresentam permissividade elétrica $\varepsilon(\lambda)$ e ϵ_m , respectivamente. b) Linhas de campo fora e dentro da esfera para $\varepsilon(\lambda) > \epsilon_m$	56
2.5	Curvas de permissividade elétrica relativa (parte real e imaginária) ajustadas de dados experimentais como função do comprimento de onda da luz incidente. a) Material protéico, b) Silício e c) Ouro.	60

- 2.6 a) Parte real e imaginária da polarizabilidade molecular normalizada $\alpha(\lambda)/3V\epsilon_0$ como função do comprimento de onda da luz incidente para partículas esféricas feitas de material protéico (a), de silício (b) e de ouro (c). 61
- 2.7 a) Potencial óptico mínimo como função de $\text{Re}\{\epsilon_r\}$ para uma nano-partícula com diâmetro de 5 nm. b) Potencial óptico mínimo para proteínas globulares, nanopartículas de silício e ouro como função do raio da partícula. As curvas em cor representam diferentes fatores de intensificação. 65
- 2.8 NAPCs compostas de um filme de Ag (perfurado) de espessura t sobre um substrato de SiO_2 . a) Perfuração coaxial com formato cilíndrico e parâmetros geométricos r e R . b) Perfuração coaxial com formato elíptico e parâmetros geométricos r , r' , R e R' . c) Abertura iluminada com luz LP paralelo ao eixo X ou eixo Y. 67
- 2.9 a) Vista em perspectiva da caixa de simulação 3D com os respectivos monitores. b) Vista inclinada mostrando o arranjo periódico das nanoaberturas (condições de periodicidade nos eixos X e Y). Uma fonte de luz LP é incidida de embaixo do dispositivo. c) Vista em seção transversal (plano xz) do domínio computacional com PMLs no eixo Z. 68
- 2.10 Espectros de transmissão (T), reflexão (R) e absorção (A) para NAPCs-C (com D variável). Uma fonte de luz LP paralelo ao eixo X é incidida sobre a nanoestrutura. As espessuras do filme de Ag e anel dielétrico foram fixados em $t = 150$ nm e $R - r = 25$ nm, respectivamente, com r e R variáveis. Definimos o diâmetro médio, $D = r + R$, como parâmetro geométrico principal, e será utilizado como rótulo. a) $D_1 = 65$ nm, b) $D_2 = 85$ nm, c) $D_3 = 105$ nm, d) $D_4 = 125$ nm, e) $D_5 = 145$ nm e f) $D_6 = 165$ nm. No inset da Figura a) é mostrado a representação esquemática da NAPC-C (célula unitária 3D) indicando seu parâmetro variável principal D 70
- 2.11 Histogramas do fator de intensificação do campo próximo, $|\mathbf{E}|^2/|\mathbf{E}_0|^2$, nos comprimentos de onda λ_0 (corte) e λ_1 (ressonância), avaliados num plano $Z = Z_0$ acima da nanoabertura e correspondentes aos modos M0 e M1 do espectro de transmissão para vários D_i com $i = 1, 2, \dots, 6$. a) $Z_0 = 20$ nm, b) $Z_0 = 15$ nm, c) $Z_0 = 10$ nm, d) $Z_0 = 5$ nm. Os insets das Figuras b) e c) representam, respectivamente, um diagrama esquemático da nanoabertura vista no plano XZ (caracterizada por D) e o fator de intensificação máximo $|\mathbf{E}_{max}|^2$ como função da distância Z . As barras em cada histograma estão rotulados por λ_0 e λ_1 como mostrado na Figura a). 71

- 2.12 Distribuição de intensidade do campo elétrico no plano XZ da nanoabertura plasmônica coaxial D_5 para a) $\lambda_0 = 1108$ nm e b) $\lambda_1 = 755$ nm. c) Vista transversal (plano XY) da distribuição de intensidade nos planos $Z = 5, 10, 15$ e 20 nm para λ_1 72
- 2.13 Espectros de transmissão (T), reflexão (R) e absorção (A) para NAPCs-C com t variável quando esta interatua com uma fonte de luz linearmente polarizada paralelo ao eixo X. Estas nanoaberturas estão estritamente caracterizadas pela espessura do filme metálico t variável, mantendo fixos o diâmetro médio, $D = 145$ nm, e a espessura do anel anular, $R - r = 25$ nm. a) $t = 200$ nm, b) $t = 250$ nm, c) $t = 300$ nm, d) $t = 350$ nm, e) $t = 400$ nm e f) $t = 450$ nm. O inset de a) é mostrado a representação esquemática da célula unitária ou NAPC-C indicando o parâmetro t 74
- 2.14 Histogramas do fator de intensificação do campo próximo num plano $Z = Z_0$ acima da nanoestrutura correspondentes aos modos M0, M1, M2 e M3 do espectro de transmissão para nanoaberturas com espessura t variável. a) $Z_0 = 20$ nm, b) $Z_0 = 15$ nm, c) $Z_0 = 10$ nm, d) $Z_0 = 5$ nm. Os insets das Figuras b) e c) representam, respectivamente, um diagrama esquemático da nanoabertura vista no plano XZ (caracterizada por t) e o fator de intensificação máximo $\|\mathbf{E}_{max}\|^2$ versus a distância Z nos comprimentos de onda das ressonâncias λ_1, λ_2 e λ_3 (nanoabertura com $t = 450$ nm). Esses comprimentos de onda ressonantes estão colocados acima das barras da Figura a). 75
- 2.15 Distribuição de intensidade do campo elétrico num plano XZ da nanoabertura coaxial t_6 em a) $\lambda_0 = 853$ nm e b) $\lambda_1 = 708$ nm. c) Distribuição de intensidade do campo elétrico transversal acima da nanoabertura a uma distância de $Z = 5, 10, 15$ e 20 nm 76
- 2.16 Espectros de transmissão (T), reflexão (R) e absorção (A) para NAPCs-C com r variável. Estas nanoaberturas estão caracterizadas por r (raio interior) variável, raio exterior, $R = 90$ nm, e espessura do filme metálico, $t = 400$ nm. a) $r = 45$ nm, b) $r = 50$ nm, c) $r = 55$ nm, d) $r = 60$ nm, e) $r = 65$ nm e f) $r = 70$ nm. No inset da Figura a) é mostrado a nanoabertura coaxial indicando o parâmetro r 77

- 2.17 Histogramas do fator de intensificação do campo próximo num plano $Z = Z_0$ acima da nanoestrutura correspondentes aos modos M0, M1, M2 e M3 do espectro de transmissão para NAPCs-C com raio interno r variável. a) $Z_0 = 20$ nm, b) $Z_0 = 15$ nm, c) $Z_0 = 10$ nm, d) $Z_0 = 5$ nm. Os insets das Figuras b) e c) mostram, respectivamente, um diagrama esquemático da nanoabertura vista no plano XZ e $\|\mathbf{E}_{max}\|^2$ como função da distância Z nos comprimentos de onda λ_1 , λ_2 e λ_3 para a NAPC-C com $r = 70$ nm. . . 78
- 2.18 Fatores de intensificação do campo elétrico como função da excentricidade da NAPC. O fator de intensificação foi calculado nos planos $Z = 5$ nm e $Z = 10$ nm para aos modos M1, M2 e M3, considernado as duas polarizações do campo elétrico. a), c), e) Campo elétrico paralelo ao semi-eixo maior da nanoabertura, $\mathbf{E} \parallel X$, e b), d), f) Campo elétrico paralelo ao semi-eixo menor da nanoabertura, $\mathbf{E} \parallel Y$. Foram escolhidas três NAPCs-C: a), b) D_5 ; c), d) t_5 ; e e), f) r_5 . As linhas continuas correspondem a $Z = 5$ nm e as pontilhadas a $Z = 10$ nm. Os insets em a), c) e e) são representações esquemáticas do processo de transmissão para $\mathbf{E} \parallel X$ e os insets em b), d) e f) são representações esquemáticas do processo de transmissão para $\mathbf{E} \parallel Y$. 80
- 2.19 Distribuição de intensidade do campo elétrico próximo nos comprimentos de onda ressonantes λ_1 (modo M1), λ_2 (modo M2) e λ_3 (modo M3) no plano transversal $Z = 5$ nm para $\mathbf{E} \parallel X$ [painéis (a), (b) e (c)] e $\mathbf{E} \parallel Y$ [painéis (d), (e) e (f)]. 83
- 2.20 Relação linear entre $|U_{min}|$ e $\|\mathbf{E}_{max}\|^2$ para proteínas de 1, 2, 3, 4 e 5 nm de raio. Os modos propagantes M1, M2 e M3 pertencem a um NAPC-C, entretanto que os modos M'1, M'2 e M'3 pertencem a uma NAPC-E. . . . 84
- 2.21 Potenciais ópticos unidimensionais U_X e U_Y para proteínas de 4 nm de raio ao longo do eixo X ($Y = 0$, curvas pretas) e ao longo do eixo Y ($X = \pm X_0$, curvas vermelhas) para três NAPCs-C (modos M'1s). O painel interior mostra o potencial óptico 2D, $U_X Y$, criado pela NAPC-C em $X = \pm 40$ nm. b) Campos vetorias das componentes da força óptica gradiente, F_X e F_Y , agindo sobre uma proteína de 4 nm de raio colocada a 5 nm acima da NAPC-C. c) e d) F_X e F_Y unidimensionais ao longo dos eixos X e Y , respectivamente. 86

- 2.22 Potenciais ópticos unidimensionais U_X e U_Y para proteínas de 4 nm de raio ao longo dos eixos X ($Y = 0$, curvas pretas) e Y ($X = \pm X_0$, curvas vermelhas) para dois NAPCs-E (modos M'2s). O painel interior mostra o potencial óptico 2D, $U_X Y$, criado pela NAPC-E em $X = \pm 71$ nm. b) Campos vetoriais das componentes da força óptica gradiente, F_X e F_Y , agindo sobre uma proteína de 4 nm de raio colocada a 5 nm acima da NAPC-C. c) e d) F_X e F_Y unidimensionais ao longo dos eixos X e Y , respectivamente. 87
- 2.23 Potenciais ópticos unidimensionais U_X e U_Y para proteínas de 3 nm de raio ao longo de do eixo X ($Y = 0$, curvas pretas) e ao longo do eixo Y ($X = \pm X_0$, curvas vermelhas) para três NAPCs-E (modos M'1s). O painel interior mostra o potencial óptico 2D, $U_X Y$, criado pela NAPC-E em $X = \pm 58$ nm. b) Campos vetoriais das componentes da força óptica gradiente, F_X e F_Y , agindo sobre uma proteína de 3 nm de raio colocada a 5 nm acima da NAPC-C. c) e d) F_X e F_Y unidimensionais ao longo dos eixos X e Y , respectivamente. 89
- 2.24 Relação linear entre $|U_{min}|$ e $\|\mathbf{E}_{max}\|^2$ para nanopartículas de Si de 1; 1,2; 1,5; 2; e 3 nm de raio. Os modos ressonantes M'1, M'2, e M'3 são induzidos por uma luz LP $\mathbf{E}||Y$ sobre a NAPC-E. Cada linha corresponde a um raio diferente da nanopartícula. 90
- 2.25 Potencias ópticos de captura unidimensionais, U_X e U_Y , ao longo dos eixos X (para $Y = 0$) e Y (para $X = \pm X_0$ nm), respectivamente, quando $\mathbf{E}||Y$ para NAPCs-E. a) Nanopartículas de Si de 1,5 nm de raio aprisionadas usando os modos M'1s com comprimentos de onda ressonantes de 809 nm e 935 nm e fatores de intensificação de campo de 2000 e 1200. b) Nanopartículas de Si de 2 nm de raio aprisionadas usando os modos M'1 e M'2 com comprimentos de onda ressonantes de 1030 nm e 895 nm e fatores de intensificação de campo de 950 e 700. c) Nanopartículas de Si de 3 nm de raio aprisionadas usando os modos M'3s com comprimentos de onda ressonantes de 769 nm e 758 nm e fatores de intensificação de campo de 400 e 300. 91
- 2.26 Componentes F_X e F_Y para nanopartículas de Si de 1,5 nm (a), 2 nm (b) e 3 nm(c) colocada a 5 nm acima de cada NAPC-E nos comprimentos de onda ressonantes. 93

- 2.27 Relação linear entre $|U_{min}|$ e $\|\mathbf{E}_{max}\|^2$ para nanopartículas de Au de 1; 1,1; 1,2; 1,3 e 1,4 nm de raio. a) Diagrama de aprisionamento usando luz com $\lambda_1 = 809$ nm. b) Diagrama de aprisionamento usando luz com $\lambda_1 = 935$ nm. c) Diagrama de aprisionamento usando luz com $\lambda_1 = 1030$ nm. O modo ressonante M'1 foi induzido por uma luz LP $\mathbf{E}||Y$ sobre a NAPC-E. Cada linha corresponde a um raio diferente da nanopartícula. 94
- 2.28 Potenciais ópticos unidimensionais, U_X e U_Y , ao longo dos eixos X (para $Y = 0$) e Y (para $X = \pm X_0$ nm), respectivamente, quando $\mathbf{E}||Y$ para nanopartículas de Au usando NAPCs-E como PNOs. a) Nanopartícula de Au com 1,4 nm de raio aprisionada usando o modo M1 de uma NAPC-E $r_5(0, 89)$, fonte de luz com comprimento de onda de 1030 nm, e fator de intensificação de campo de 950. b) Nanopartículas de Au com 1,2 e 1,3 nm de raio aprisionadas usando o modo M1 de uma NAPC-E $t_5(0, 89)$, fonte de luz com comprimento de onda de 935 nm, e fator de intensificação de campo de 1200. c) Nanopartículas de Au com 1 e 1,2 nm de raio aprisionadas usando o modo M1 de uma NAPC-E $D_5(0, 93)$, fonte de luz com comprimento de onda de 809 nm, e fator de intensificação de campo de 2000. 95
- 2.29 Componentes F_X e F_Y da força óptica gradiente para nanopartículas de Au de 1,4 nm (a); 1,2 e 1,3 nm (b); 1 e 1,2 nm (c) de raio colocada a 5 nm acima de uma NAPC-E nos comprimentos de onda ressonantes. 97
- 3.1 a) Representação esquemática do dispositivo plasmônico formado por um arranjo periódico de nanoaberturas assimétricas com formato de LC ($P=400$ nm, $t=120$ nm) sobre um substrato dielétrico com índice de refração de $\eta_s = 1,45$. b) Célula unitaria formada por uma nanoabertura assimétrica e uma LCP incidente. Acima da nanoabertura estão localizados os enantiômeros R e S num plano transversal. c) Vista de planta da célula unitaria com seus parâmetros geométricos: raio maior (R), raio menor (r) e os parâmetros de quebra x and y 115
- 3.2 a) Potencial óptico U^+ como função de $I_{\mathbf{E}}$ para um para enantiômeros R e S não magnéticos e diversos ângulo $\theta_{i\mathbf{E},\mathbf{H}}$. Potenciais ópticos U^+ (b) e U^- (c) para $I_{\mathbf{E}} = 100$ como função do parâmetro de quiralidade κ e diversos ângulos $\theta_{i\mathbf{E},\mathbf{H}}$. Os enantiômeros satisfazem as condições de simetria dual $\epsilon_r \approx 1, \mu_r \approx 1$ com índice de refração do meio hospedeiro de $\eta_m = 1.59$. . . 117

- 3.3 a) Valor absoluto do potencial óptico differential $|\Delta U_X|$ como função de $\Delta \hat{C}$ para campos enantiomórficos (linhas continuas) e campos não enantiomórficos (linhas pontilhadas) de um enantiômero com parâmetros de quiralidades $|\kappa| = 0.005; 0.01; 0.03; 0.05$ e fator de intensificação de campo $\Delta I_E = 50$. b) fator de dissimetria aquiral como função de κ para $\theta_{iE,H} = 0; 0, 5; 1$ e c) Fator de dissimetria aquiral para $\theta_{iE,H} = 1$ (quiralidade óptica máxima) como função de κ para $\Delta I_E = 10, 20, 40$ 119
- 3.4 a) Espectro de transmissão de NAPs assimétricas com $t = 120$ nm para varios valores do parâmetro x e LCP–L. b) Espectros de transmissão para LCP[−] e LCP⁺ de uma NAP quiral with $x = 50$ nm e $y = 15$ nm (inferior). O espectro CDT (dicroísmo circular baseado na transmissão diferencial) também é mostrado na parte superior. c) Distribuição assimétrica de intensidade do campo elétrico ($I_{E\pm}$), magnético ($I_{H\pm}$) e quiral $\cos(\theta_{iE\pm,H\pm})$ no plano transversal $Z = 5$ nm acima da nanoabertura em $\lambda = 798$ nm. A máxima intensificação dos campos elétrico e magnético para LCP–L nesse plano são 144 and 16, respectivamente, e o máximo/mínimo da quiralidade óptica é ± 0.9 121
- 3.5 a) Efeito do parâmetro x sobre as intensificações de campo I_E , I_H e $\hat{C}$ de uma NAP assimétrica $\lambda = 845$ nm. b) Parâmetros diferenciais como função da distância Z para $\lambda = 798$ nm. c) Distribuição diferencial da quiralidade óptica criada por uma NAP assimétrica num plano $Z = 5$ nm acima da nanoabertura com valores $\Delta \hat{C}_{min} = -1200$ e $\Delta \hat{C}_{max} = +600$ 122
- 3.6 Potencial óptico 3D de um enantiomero S ($\kappa = 0.005$) para (a) LCP[−] e (b) LCP⁺ a uma distância de 5 nm acima da NAP assimétrica. Potencial óptico transvesal U_{xz} e U_{yz} para (c) $y = 75$ nm e (d) $x = 106$ nm, respectivamente, para LCP[−] (linhas pretas) e LCP⁺ (linhas vermelhas) com igual FWHM = 6 nm ao longo das direções X e Y . Diagramas ópticos enantiosseleativos para macromoléculas quirais com κ entre -0,05 e 0,05 para ambos (e) LCP[−] e (f) LCP⁺. Em ambos os casos, as diferenças nos potenciais ópticos pertencentes aos enantiômeros R ($\kappa < 0$) e S ($\kappa > 0$) fornecem enantiosseparação. 124
- 4.1 Eficiência de espalhamento Q_s para uma esfera sem perda em função do parametros kr com $\mu_r = 1$ e $\varepsilon_r = 10$ (a); 14 (b); 18 (c) e 22 (d). 139
- 4.2 Eficiências de extinção (Q_e), espalhamento (Q_s) e absorção (Q_a) para uma esfera de Si com constante dieletrica $\epsilon_r = 17.2 + 0.2j$ em função do parametros kr . A esfera encontra-se num meio hospedeiro não magnético $\mu_r = 1$. (TRIBELSKY et al., 2015) 140

4.3	a) Distribuições de intensidade do campo próximo para uma esfera de Silício em interação com uma onda eletromagnética plana. a) Campo elétrico próximo induzido por um dipolo elétrico e a) Campo elétrico próximo induzido por um dipolo magnético.	141
4.4	a) Espectro de eficiência para uma nanopartícula plasmônica multirevestida e b) Extinção da nanopartícula plasmônica para varios valores da permissividade do núcleo. (MONTICONE; ARGYROPOULOS; AIÚ, 2013) . . .	142
4.5	a) Espectro de eficiência de uma partícula dielétrica revestida com um material plasmônico e magnético.	143

Lista de Tabelas

2.1	PNOs plasmônicas para partículas Rayleigh com diâmetros (d) compreendidos entre 10 e 80 nm. O * na coluna das referências indica que tem mais de um autor.	50
2.2	Fator de intensificação de campo para a NAPC-E D_5 com 0,93.	82
2.3	Fator de intensificação de campo para a NAPC-E t_5 com 0,89.	82
2.4	Fator de intensificação de campo para a NAPC-E r_5 com 0,89.	82

Lista de Símbolos

A : Absorção
 a : Raio de uma macromolécula ou nanopartícula
 $\mathbf{B}$: Indução Magnética
 $\mathcal{B}$: Parte real de $\mathbf{B}$
 $\mathbf{b}$: Vetor unitario de polarizaçãoo magnética
 $\mathcal{C}$: Quiralidade óptica
 $\hat{\mathcal{C}}$: Quiralidade óptica normalizada
 $\mathbf{E}$: Campo elétrico
 $\mathbf{E}^{loc}$: Campo elétrico localizado
 $\|\mathbf{E}\|$: Norma do campo elétrico
 $\mathcal{E}$: Parte real de $\mathbf{E}$
 E : Energia de un estado
 $\mathbf{e}$: Vetor unitario de polarizaçãoo elétrica
 $\mathbf{F}$: Força óptica
 f_e : Fator de intensificação do campo elétrico
 f_m : Fator de intensificação do campo magnético
 G_o : Condutância quântica fundamental
 $\bar{\mathbf{G}}$: Função de Green diádica
 g : Fator de dissimetria quiral
 $\mathbf{H}$: Campo Magnético
 $\mathbf{H}^{loc}$: Campo magnético Localizado
 $\|\mathbf{H}\|$: Norma do campo magnético
 H_{int} : Hamiltoniano de interação
 I : Intensidade da luz
 Im : Parte imaginaria
 $\mathbf{J}$: Densidade de corrente
 $\mathcal{J}$: Parte real de $\mathbf{J}$
 k_B : Constante de Boltzmann
 $\mathbf{m}$: Momento dipolar magnético
 $\mathcal{M}$: Parte real de $\mathbf{m}$

P : Potência
 P_l : Polinômios de Legendre de ordem l
 $\mathbf{p}$: Momento dipolar elétrico
 $\mathcal{P}$: Parte real de $\mathbf{p}$
 Q_e : Coeficientes de extinção
 Q_s : Coeficientes de espalhamento
 Q_a : Coeficientes de absorção
 R : Reflexão
 Re : Parte real
 $\mathbf{S}$: Vetor de Poynting
 T : Transmissão
 $\bar{\mathbf{T}}$: Matriz de espalhamento
 $\mathbb{T}$: Tensor de stress de Maxwell
 U : Energia Potencial
 V : Volume
 $\langle \dots \rangle$: Valor médio
 α : Polarizabilidade elétrica
 β : Polarizabilidade magnética
 γ : Polarizabilidade quiral
 ε : Permissividade elétrica
 η : Índice de refração
 Θ : Parte real de ρ
 κ : Parâmetro de quiralidade
 $\hat{\kappa}$: Parâmetro de quiralidade relativo
 λ : Comprimento de onda
 μ : Permeabilidade magnética
 ρ : Densidade de carga
 σ_e : Seção eficaz de extinção
 σ_s : Seção eficaz de espalhamento
 σ_a : Seção eficaz de absorção
 Ψ : Potencial vetorial
 φ : Potencial escalar
 ω : Frequência angular

Lista de Abreviaturas

BSA: Albumina de soro bovino
CdSe: Seleneto de Cádmio
CDT: Dicroísmo circular baseado na transmissão diferencial
CEQs: Campos eletromagnéticos quirais
DNA: Ácido desoxirribonucleico
DQ: Discriminação quiral
FDTD: Diferenças finitas no domínio do tempo
FWDT: Largura do poço de potencial na metade do máximo
GO: Guia de onda
IV: Infravermelho
LCP: Luz circularmente polarizada
LCP⁻: LCP para a esquerda
LCP⁺: LCP para a direita
LP: Linearmente polarizado
NAADP: Nanoantena dipolar plasmônica
NAPs: Nanoaberturas plasmônicas
NAPCs: Nanoaberturas plasmônicas coaxiais
NAPCs-C: NAPCs com simetria cilíndrica
NAPCs-E: NAPCs com simetria elíptica
PMLs: Camadas perfeitamente absorventes
PNOs: Pinças nano-ópticas
PO: Pinça óptica
POC: PO convencional
POE: Processo óptico enantiosseletivo
PSLs: Plasmons de superfície localizados
POQH: Potencial óptico quase-harmônico
PPSs: Plasmons polaritons de superfície
R: Enantiômero com configuração R
S: Enantiômero com configuração S
SIBA: Retrocesso Auto-induzido

UV: Ultravioleta

ZnS: Sulfeto de Zinco

Capítulo 1

Introdução

O aprisionamento óptico de micro e nanopartículas dielétricas utilizando apenas um feixe de laser altamente focalizado foi proposto na década de 1980. Essa ferramenta óptica aplicada à ciência da saúde teve muito sucesso especialmente na biologia molecular, mais especificamente na captura de vírus e células vivas, assim como na medida de forças associadas com transcrição e replicação de DNA. Desde 2012, muitos grupos de pesquisa foram estendendo as funcionalidades desse instrumento científico criando, por exemplo, várias configurações de captura e adicionando outras técnicas espectroscópicas (e nanoscópicas) para analisar alterações conformacionais de diversas macromoléculas. Essa integração levou a caracterizar do ponto de vista físico-químico simples micro e nanopartículas biológicas isoladas usando um feixe de laser de baixa potência. Mas, a captura estável e localizada de pequenas partículas (~ 1 nm de raio) e simples biomoléculas ainda é um desafio.

Biomoléculas são moléculas que compõem os organismos vivos. Uma biomolécula, então, é uma molécula presente na célula dos seres vivos e auxilia nos processos químicos dos organismos. Porém, muitas delas tais como aminoácidos, açúcares e nucleotídeos são inerentemente quirais. O conceito de quiralidade é utilizado para distinguir moléculas que não podem ser sobrepostos, mas são simétricos em relação a um plano, similar a uma das mãos frente a um espelho. Quando a molécula apresenta essa simetria geométrica se diz que é quiral. Na química, por exemplo, um dos aspectos que determina a estrutura de uma molécula é a sua configuração atômica e, por tanto, há moléculas com a mesma constituição e conectividade, mas com distintas configurações (JUARISTI; STEFANI, 2012). Então, quando a configuração atômica de uma molécula possui simetria geométrica, a molécula que é quiral, pode existir em dois arranjos espaciais diferentes chamados de enantiômeros e, geralmente, são denotados por R e S.

Desde 1960, com o problema da talidomida S, sabe-se que a quiralidade está fortemente relacionada com seus efeitos farmacológicos e especial atenção deve ser dado ao enantiômero com forte toxicidade (HUTT; TAN, 1996). Enquanto um dos enantiômeros

forma um medicamento eficaz, o outro pode causar efeitos colaterais graves (TEO et al., 2004). Por tanto, estudar e projetar processos passivos para separar enantiômeros (enantiosseparação) em contraposição aos métodos químicos (por exemplo, métodos cromatográficos), que na maioria são muito complexos (SUBRAMANIAN, 2007), seria uma tarefa essencial para o desenvolvimento de novos produtos farmacêuticos, agroquímicos e aditivos alimentares.

A figura de mérito de um processo de enantiosseparação (utilizando campos eletromagnéticos) é a discriminação quiral que originalmente foi definida como a diferença de energia de interação fotônica (energia potencial) entre um par de enantiômeros iguais e um par de enantiômeros diferentes. Uma definição mais precisa, porém menos pragmática, é oferecida pela eletrodinâmica quântica: diferença energética entre os potenciais ópticos de interação fotônica correspondentes a cada enantiômero. Aqui, o observável físico é a energia potencial do enantiômero e estabelece-se uma relação entre a DQ e o processo de aprisionamento óptico anteriormente descrito. Há outra definição mais prática oferecida pela eletrodinâmica clássica, porém, devem ser introduzidos propriedades de quiralidade nos campos eletromagnéticos de maneira que a força óptica discriminatória seja função da quiralidade óptica dos campos e do tipo de enantiômero (R ou S). Nesta última abordagem, os enantiômeros são modelados como dipolos magneto-elétricos e caracterizados pelo seu parâmetro de quiralidade.

Finalmente, a geração e a manipulação de CEQs são possíveis em princípio graças à interação entre a luz e meta-estruturas cuidadosamente projetadas, cujas propriedades ópticas podem ser moduladas pela luz incidente, geometria e tipo de material da meta-estrutura.

1.1 Do aprisionamento à enantiosseparação óptica

1.1.1 Pinças ópticas

A primeira idéia rudimentar que a luz poderia exercer alguma pressão foi devido a Johnannes Kepler (1571-1630), quando sugeriu que a direção da cauda de um cometa poderia ser causada pela pressão de radiação solar. Embora Kepler não estivesse certo – hoje se sabe que a direção da cauda de um cometa é devido ao vento solar, já que a pressão solar é muito fraca – o conceito de pressão de radiação foi o começo de um conjunto de testes para validar as equações da eletrodinâmica clássica. Luz que carrega momento e, portanto, exerce uma pressão sobre os objetos, foi estudado teoricamente por James Clerk Maxwell em 1873 e Adolfo Bartoli em 1876, e confirmado experimentalmente por Peter Leveded em 1901. Mas o momento dos fótons de luz (correspondente ao espectro electro-magnético visível) é relativamente pequeno, o que significa que as forças ópticas exercidas

são de pouca importância na maioria das situações práticas. Por exemplo, considere um espelho ideal (reflectância de 100%), e sobre esta é incidida uma luz normal a superfície do espelho, o módulo da força óptica sentida pelo espelho será $F = 2P/c$ (P é a potência do laser e c a velocidade da luz no vácuo). Considerando que a potência do laser seja 1 mW, a magnitude da força óptica estimada estaria na faixa dos picoNewtons ($10^{-12}N$). Essa magnitude é infinitamente pequena a nível macroscópico, mas muito significativa quando lidamos com sistemas mesoscópicos.

Num artigo seminal (ASHKIN et al., 1986), combinando pressão de radiação, força óptica e um laser altamente focalizado, Ashkin e seus colaboradores demonstraram o armadilhamento óptico de partículas dielétricas Rayleigh. Essa técnica de captura óptica batizada com o nome de pinça óptica (PO) está baseada principalmente no cálculo da força óptica total que uma partícula experimenta quando é iluminada com um feixe de laser altamente focalizado (LI, 2013). Um cálculo analítico dessa força é possível em duas situações: no limite da óptica geométrica ($a \gg \lambda$, onde a representa o raio da partícula e λ é o comprimento de onda do laser) e no limite de Rayleigh ($a \ll \lambda$), isto é, quando o tamanho da partícula é muito menor do que o comprimento de onda da luz incidente. Neste último caso, a força óptica total sobre a partícula na aproximação dipolar é decomposta em duas partes: uma força de espalhamento, $\mathbf{F}_e \sim \mathbf{z}a^6I_0(r)$, que empurra a partícula na mesma direção da luz incidente; e uma força gradiente, $\mathbf{F}_g \sim a^3\nabla I_0(r)$, que puxa a partícula na direção de alta intensidade (Figura 1.1). Então, sob certas condições de balanceamento de forças ($F_g \gg F_e$), o feixe de laser altamente focalizado ($\nabla I_0 \neq 0$) é capaz de capturar e mover objetos (eficientemente) que variam em tamanho de dezenas de nanômetros até dezenas de micrômetros.

Figure 1.1: Representação esquemática de uma PO convencional. (Adaptado de GRIER, 2003)

Uma das aplicações mais importantes destas POs de campo longínquo está na biologia molecular, ao conseguir manipular e aprisionar vírus e bactérias, deslocar moléculas de DNA, medir forças associadas com transcrição e replicação de DNA. Na físico-química, as inovadoras POs levaram as primeiras medições microscópicas de interações moleculares numa solução (CROCKER; GRIER, 1994), descobrindo-se atrações anômalas entre micropartículas coloidais igualmente carregadas (CROCKER; GRIER, 1996), criação de potenciais de interação oscilatórios (CROCKER et al., 1999; VERNA et al., 2000; YODH et al., 2001) e outros fenômenos controversos tais como flutuações hidrodinâmicas que foram interpretadas como violações transitórias da segunda lei da termodinâmica (WANG et al., 2002). Na optomecânica, Arita, Mazilu e Dholakia (ARITA; MAZILU; DHOLAKIA, 2013) demonstraram como capturar e induzir rotação opticamente em uma micropartícula birrefringente usando um feixe de laser circularmente polarizado. Em outras palavras, eles prepararam um estado quântico num objeto mesoscópico. Um ano depois, Phillips e seus colaboradores (PHILLIPS et al., 2014) observaram que com o aumento da complexidade no formato da partícula capturada, prever o perfil de forças torna-se cada vez mais complicado. Neste sentido, os pesquisadores abordaram o problema usando a matriz T de partículas dielétricas alongadas propondo, assim, que seu método pode ser estendido para micropartículas dielétricas não homogêneas.

Entretanto, ao considerar partículas Rayleigh com diâmetros menor que 10 nm, esta PO convencional (POC) sofre uma limitação fundamental relacionado à localidade. Em outras palavras, ao diminuir o diâmetro da partícula, a força gradiente ($F_g \sim a^3$) torna-se muito fraca resultando num aprisionamento instável e deslocalizado por parte da partícula. A priori, para evitar a deslocalização da partícula poderíamos aumentar a intensidade do laser, mas isso ocasionaria danos à partículas feitas de material protéico. Por outro lado, focalizar ainda mais o laser é impossível devido ao limite de difração da óptica ondulatória. Nesse cenário, a introdução dos CEPs – criados por interfaces metal-dielétrico em interação com uma fonte de luz – foi essencial para superar as limitações impostas pela óptica convencional. Isto é, interfaces metal-dielétrico (por exemplo, nanoestruturas metálicas) podem ser utilizados para confinar CEPs além do limite de difração. A plasmônica (ótica de metais) é a área que explora tais CEPs em termos de plasmons de superfície (oscilações coletivas dos elétrons de condução na interface metal-dielétrico). É na frequência de ressonância desses plasmons que os CEPs são altamente intensificados. Nesse contexto, forças ópticas gradientes induzidas por plasmons não estão mais limitadas pela difração óptica e por conseguinte, PO baseadas em CEPs apresentam uma alternativa viável para estender a funcionalidade de uma PO e capturar nano-objetos com diâmetros menores que 10 nm. No capítulo 2 desta tese será estudado mais em detalhe um tipo particular de PNO baseada em nanoaberturas coaxiais com a capacidade de aprisionar nanopartículas de até 1 nm de raio.

1.1.2 Discriminação quiral

O ideia de discriminação quiral (DQ) é tão antiga que remonta aos trabalhos de Pasteur (1848) sobre quiralidade ou mesmo bem antes. Pasteur já conhecia as duas propriedades distintas dos sistemas dissimétricos: a atividade óptica e a DQ. A primeira, relacionada à estereoisomeria, que estuda o comportamento de substâncias quirais quando submetidas à radiação eletromagnética linearmente polarizada e, o segundo, relacionada a síntese assétrica (ou síntese estereoseletiva), definida como uma sequência de reações químicas que envolvem compostos quirais. Atualmente, a síntese estereoseletiva é o método químico mais usado (por exemplo, métodos cromatográficos quirais e eletroforese capilar) dada sua elevada eficácia, produção eficiente, e rápida identificação de produtos estereoisoméricos (BUSCH; BUSCH, 2006; ANDRUSHKO; ANDRUSHKO, 2013). No entanto, estes métodos analíticos são de extrema complexidade, economicamente caros, não passivos, e muito demorados, o que limita sua aplicabilidade na indústria farmacêutica. No capítulo 3 desta tese de doutorado desenvolvemos teoricamente uma técnica óptica viável para separar enantiômeros cuja configuração (projeto de dispositivo baseado em simulações computacionais) é simples e envolve processos passivos por usar luz ao invés de líquidos quirais.

Em termos de interação eletromagnética, o conceito de DQ pode ser definido como a diferença de energia potencial entre as interações de um par de enantiômeros iguais (por exemplo, R-R ou S-S) e um par de enantiômeros diferentes (S-R ou R-S), tal diferença deve ser da mesma ordem multipolar (MASON, 1979). Do ponto de vista experimental, esta diferença de energia discriminante é tipicamente uma pequena fração da energia intermolecular. Por exemplo, a energia de dissociação de um par dipolo-dipolo está entre 2 e 8 kJ/mol. Embora esta diferença de energia seja pequena, está dentro da faixa de medidas realizadas por métodos espectroscópicos sofisticados (PATTERSON; SCHNELL; DOYLE, 2013; LABUTA et al., 2013; JANSSEN; POWIS, 2014; SOFIKITIS et al., 2014; PARCHANSKY; KAPITÁN; BOUR, 2014; SHUBERT et al., 2016; YACHMENEV; YURCHENKO, 2016; PITZER et al., 2016).

Quando a luz circularmente polarizada (LCP) interage com um enantiômero específico (macromolécula ou nanopartícula quiral), uma resposta discriminatória (existência de uma DQ) pode ser identificada entre as duas polarizações da LCP (BRADSHAW; ANDREWS, 2014). Como os enantiômeros estudados nesta tese satisfazem à aproximação de Rayleigh (enantiômeros muito pequenos em comparação com o comprimento de onda da luz), o observável físico fundamental, que caracteriza essa interação, será a energia potencial $U^{\pm}$ do enantiômero, onde o sobrescrito “ $\pm$ ” representa a quiralidade da LCP incidente (“+” para LCP a direita denotado por LCP^{+} , e “-” para LCP a esquerda e denotado por LCP^{-}). Sendo assim, os enantiômeros têm a tendência de ocupar níveis de energia mínima (captura local num poço de potencial), em outras palavras, a DQ usando LCP

e o aprisionamento óptico de moléculas quirais estão intimamente relacionados. Neste contexto, uma descrição eletrodinâmica-quântica do aprisionamento óptico em termos da energia potencial de interação, U , para um enantiômero particular, usando cálculos da teoria de perturbação independente do tempo, está dado por (BRADSHAW; ANDREWS, 2014)

$$U = \text{Re} \left\{ \sum_R \frac{\langle I | H_{int} | R \rangle \langle R | H_{int} | I \rangle}{E_I - E_R} \right\} \quad (1.1)$$

onde I denota o estado inicial e final do sistema, R denota um estado intermediário, E é a energia do estado e H_{int} é o hamiltoniano de interação que, na formulação multipolar, é dado por

$$H_{int} = -\varepsilon_0^{-1} \hat{p}_i d_i(\mathbf{r}) - \varepsilon_0^{-1} \hat{Q}_{ij} \nabla d_i(\mathbf{r}) - \hat{m}_i b_i(\mathbf{r}) + \dots t.o.s. \quad (1.2)$$

com $\hat{p}_i$ e $\hat{Q}_{ij}$ denotando as componentes dos operadores de momento dipolar e quadrupolar elétrico, respectivamente, e $\hat{m}_i$ a componente do operador de momento magnético; *t.o.s.* denota termos de ordem superior. Na equação 1.2, as componentes de operador $d_i(\mathbf{r})$ e $b_i(\mathbf{r})$, numa descrição quântica, podem ser escritas como vetores que envolvem uma decomposição de fourier sobre todos os vetores de onda $\mathbf{k}$ e polarizações $\pm$:

$$\mathbf{d}(\mathbf{r}) = i \sum_{\mathbf{k}, \pm} \left(\frac{\hbar c k \varepsilon_0}{2V} \right)^{1/2} \left\{ \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^{(\pm)} a_{\mathbf{k}}^{(\pm)} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} - \bar{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}}^{(\pm)} a_{\mathbf{k}}^{\dagger(\pm)} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \right\} \quad (1.3)$$

$$\mathbf{b}(\mathbf{r}) = i \sum_{\mathbf{k}, \pm} \left(\frac{\hbar k}{2\varepsilon_0 c V} \right)^{1/2} \left\{ \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^{(\pm)} a_{\mathbf{k}}^{(\pm)} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} - \bar{\mathbf{b}}_{\mathbf{k}}^{(\pm)} a_{\mathbf{k}}^{\dagger(\pm)} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \right\} \quad (1.4)$$

onde $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}^{(\pm)}$ e $\mathbf{b}_{\mathbf{k}}^{(\pm)}$ são os vetores unitários de polarização elétrica e magnética generalizados ($\bar{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}}^{(\pm)}$ e $\bar{\mathbf{b}}_{\mathbf{k}}^{(\pm)}$ são os conjugados complexos), respectivamente, V é um volume de quantização contendo n fótons, e $a_{\mathbf{k}}^{(\pm)}$ e $a_{\mathbf{k}}^{\dagger(\pm)}$ são os operadores de aniquilação e criação de fótons para um modo $(\mathbf{k}, \pm)$.

Assumindo uma LCP de qualquer quiralidade ($\text{LCP}^\pm$), a forma explícita da energia potencial de aprisionamento para um enantiômero específico é determinada a partir da equação 1.1, pela substituição do hamiltoniano 1.2 e operadores 1.3 e 1.4, de modo que (BRADSHAW; ANDREWS, 2014, BRADSHAW; ANDREWS, 2015):

$$U^\pm = -\frac{I}{2\varepsilon_0 c^2} \text{Re} \left\{ c \bar{e}_i^\pm e_j^\pm \times (\alpha_{ij} + i k_k (A_{ijk} - A_{jik})) + \bar{e}_i^\pm b_j^\pm G_{ij} + \bar{b}_i^\pm e_j^\pm \bar{G}_{ji} \right\} \quad (1.5)$$

onde $I = I(\mathbf{r})$ é a irradiância, $\alpha_{ij} = \alpha_{ij}(\lambda)$ são as componentes do tensor de polarizabilidade do enantiômero, $G_{ij}(\lambda)$ e $A_{ijk}(\lambda)$ são os tensores de espalhamento dipolar elétrico-magnético (transições entre os momentos de dipolo elétrico e magnético) e elétrico quadrupolar-dipolar (transições entre os momentos de quadrupolo elétrico e dipolo elétrico), respectivamente. Algumas simplificações da Equação 1.5 podem ser feitas dependendo das condições físicas do sistema. Assim, para o caso de enantiômeros transparentes $A_{ijk} = A_{jik}$, e para meios hospedeiros isotrópicos (líquidos ou soluções) o tensor G_{ji} pode ser diagonalizável ($\tilde{G}_{ii} = -G_{ii}$). Sob estas condições, foi determinada uma expressão explícita para a DQ, ou seja, a diferença entre a energia potencial de um enantiômero em interação com LCP⁺, U^+ , e a energia potencial do mesmo enantiômero em interação com LCP⁻, U^- , que resulta em

$$U^+ - U^- = -\frac{2I(\mathbf{r})}{3\varepsilon_0 c^2} \text{Im} \{ \text{tr}[G_{ii}] \} \quad (1.6)$$

O termo $\text{tr}[G_{ii}]$, que representa o traço do tensor G_{ii} , envolve evidentemente a rotação óptica. É importante mencionar, no entanto, que a Equação 1.6 também pode ser obtida calculando a diferença entre as energias potenciais de interação correspondentes aos enantiômeros R e S mantendo fixo a quiralidade da LCP. A presente análise, baseada nos trabalhos de Bradshaw e Andrews (BRADSHAW; ANDREWS, 2015), determina condições mensuráveis para um processo de enantioseparação óptica usando a força de aprisionamento óptico dado por $\mathbf{F}^\pm = -\nabla U^\pm$, uma vez que a força discriminatória $\Delta \mathbf{F} = -\nabla(U^+ - U^-)$ seja diferente de zero. Por conseguinte, $\text{Im} \{ \text{tr}[G_{ii}] \} \neq 0$ implica necessariamente na existência de componentes transicionais dipolo elétrico/magnético. Em outras palavras, os enantiômeros, que podem ser biomoléculas ou nanopartículas quirais, podem ser representados por dipolos magneto-elétricos.

Embora o método descrito anteriormente usa cálculos mecânico-quânticos detalhados, considerando momentos dipolares e quadrupolares em geral. Este claramente apresenta algumas limitações práticas do ponto de vista industrial. Isto é, concernente à manufatura de equipamentos muito caros utilizando a metodologia quântica e portanto, não atendendo às aspirações das indústrias farmacêuticas em relação a custo-benefício ou até mesmo competir com outros métodos de separação enantiomérica. Nesse sentido, ainda temos o desafio de aperfeiçoar o método e projetar dispositivos de separação enantiomérica que sejam versáteis e eficientes.

1.1.3 Força óptica enantiosseletiva

É bem sabido que campos eletromagnéticos são menos invasivos que fases fluídicas quirais e que LCP é um caso especial de CEQs (VÁQUEZ–GUARDADO; CHANDA, 2018). Portanto, a quiralidade de uma molécula se manifesta melhor quando interage com CEQs do que com LCP (SCHAFERLING et al., 2014). Então é evidente que CEQs possuem maior grau de liberdade que LCP. Estudos mostram que CEQs podem ser gerados nas proximidades de nanoestruturas dielétricas (HO et al., 2017), metálicas (SCHAFERLING et al., 2016), semicondutoras (WU et al., 2016) e estruturas fotônicas (MOHAMMADI et al., 2018) pela incidência de luz linearmente ou circularmente polarizada. Dependendo da geometria e da composição química da nanoestrutura, os CEQs induzidos serão fortemente localizados ao redor da nanoestrutura (CEQs próximos) apresentando fatores de intensificação de campo gigantes. Neste sentido, CEQs garantem passividade em processo ópticos enantiosseletivos (CHAMPI; BUSTAMANTE; SALCEDO, 2019).

Para encontrar a DQ utilizando explicitamente os CEQs devemos estender a fórmula para a força óptica completa na aproximação dipolar, já que o tamanho dos enantiômeros considerados é muito menor que o comprimento de onda da luz quiral (regime de Rayleigh). É importante mencionar que cálculos da força óptica quiral já foram reportados na literatura desde 2013 (CANAGUIER–DURAND et al., 2013), mas só recentemente um cálculo mais rigoroso e completo foi realizado (ZAMAN; PADHY; HESSLINK; 2019). Embora tenhamos a fórmula completa para a força óptica, é importante mencionar que ainda há muito desafios na sua resolução ao introduzir CEQs. Por exemplo, recentemente foi reportada a existência de simetrias escondidas e invariantes na força óptica (JIANG et al., 2019). Porém, existe um consenso na comunidade científica que o principal mecanismo de um processo óptico enantiosseletivo (POE), baseado na eletrodinâmica clássica, está na componente gradiente desta força óptica. O ponto de partida para formular esta força óptica enantiosseletiva está no teorema de decomposição de Helmholtz–Hodge para campos vetoriais (RUKHLENKO et al., 2016; ZAMAN; PADHY; HESSLINK; 2019). Esse teorema afirma que sob condições de regularidade razoável do campo, a força óptica pode ser decomposta em uma componente conservativa e uma componente não conservativa:

$$\langle \mathbf{F} \rangle_T = -\nabla U_{\Lambda'} + \nabla \times \Psi_{\Lambda''} \quad (1.7)$$

Aqui, $-\nabla U_{\Lambda'}$ é a componente conservativa (força gradiente) e $\nabla \times \Psi_{\Lambda''}$ é a componente não conservativa ou solenoidal. As funções $U_{\Lambda'}$ e $\Psi_{\Lambda''}$ são os potenciais escalar e vetorial, respectivamente. O potencial de interação $U_{\Lambda'}$ responsável pelo aprisionamento enantiomérico está dado por (CHAMPI; BUSTAMANTE; SALCEDO, 2019)

$$U_{\Lambda'} = -\frac{1}{4} \|\mathbf{E}\|_{\alpha'}^2 - \frac{1}{4} \|\mathbf{H}\|_{\beta'}^2 + \frac{1}{2} \text{Im} \langle \mathbf{H} | \mathbf{E} \rangle_{\gamma'} \quad (1.8)$$

onde $\|\mathbf{E}\|_{\alpha'} = \sqrt{\bar{\alpha}' \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^*}$ e $\|\mathbf{H}\|_{\beta'} = \sqrt{\bar{\beta}' \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}^*}$ são as normas do campo elétrico e magnético relacionadas às densidades de energias de interação puramente elétrica e puramente magnética, respectivamente, e a quantidade $\langle \mathbf{H} | \mathbf{E} \rangle_{\gamma'} = \bar{\gamma}' \mathbf{E} \cdot \mathbf{H}^*$ é o produto interior dos campos relacionada à densidade de quiralidade (CANAGUIER–DURAND, 2013; CANAGUIER–DURAND; GENET, 2014). Note que o ângulo entre os campos $\mathbf{E}^*$ e $\mathbf{H}$ determina o valor de $U_{\Lambda'}$ atingindo um máximo ou mínimo quando $\mathbf{E}^*$ e $\mathbf{H}$ são paralelos ou anti-paralelos, respectivamente. Os tensores $\bar{\alpha}'$, $\bar{\beta}'$ e $\bar{\gamma}'$ são a parte real dos tensores de polarizabilidade elétrica, magnética e quiral do enantiômero, respectivamente, e Λ' é a diádica construída por esses tensores.

O potencial vetorial de interação $\Psi_{\Lambda''}$ responsável pelo espalhamento transversal (empurra o enantiômero num plano perpendicular ao vetor $\Psi_{\Lambda''}$) está dado por

$$\Psi_{\Lambda''} = \frac{1}{4} \Psi_{\alpha''}^E + \frac{1}{4} \Psi_{\beta''}^H - \frac{1}{2} \text{Re} \{ \mathbf{E}, \mathbf{H} \}_{\gamma''} \quad (1.9)$$

onde $\Psi_{\alpha''}^E = \text{Im} [\bar{\alpha}'' \mathbf{E} \times \mathbf{E}^*]$ e $\Psi_{\beta''}^H = \text{Im} [\bar{\beta}'' \mathbf{H} \times \mathbf{H}^*]$ são os fluxos de quiralidade elétrico e magnético, respectivamente, associados diretamente às suas densidades de spin $\mathbf{E} \times \mathbf{E}^*$, $\mathbf{H} \times \mathbf{H}^*$; e a quantidade vetorial $\{ \mathbf{E}, \mathbf{H} \}_{\gamma''} = \mathbf{E} \times \bar{\gamma}'' \mathbf{H}^* + \bar{\gamma}'' \mathbf{E} \times \mathbf{H}^*$ está ssociado a um vórtice óptico (LIBERAL et al., 2013; BERRY; SHUKLA, 2013; DING et al., 2014; NIETO-VESPERINAS, 2015; ALIZADEH; REINHARD, 2016). Na Equação 1.9, os tensores $\bar{\alpha}''$, $\bar{\beta}''$ e $\bar{\gamma}''$ representam a parte imaginária dos tensores de polarizabilidade elétrica, magnética e quiral do enantiômero, respectivamente, e Λ'' é a diádica construída por esses tensores. Para campos de força conservativos, a componente solenoidal é zero, e, portanto, o potencial escalar pode ser obtido por integração direta. Sem perda de generalidade, e com objetivo de capturar a física do processo enantiosseletivo, consideremos enantiômeros dielétricos e homogêneos. Sob estas condições $\bar{\alpha}'' = \bar{\beta}'' = \bar{\gamma}'' = 0$ e os tensores $\bar{\alpha}'$, $\bar{\beta}'$ e $\bar{\gamma}'$ se tornam escalares. Em esta tese de doutorado serão considerados enantiômeros esféricos cujas polarizabilidades elétrica, α' , magnética, β' , e quiral, γ' , estão dados por (LINDELL et al., 1994):

$$\alpha' = 3\varepsilon_m V \left\{ \frac{(\varepsilon_r - 1)(\mu_r + 2) - \hat{\kappa}^2}{(\varepsilon_r + 2)(\mu_r + 2) - \hat{\kappa}^2} \right\} \quad (1.10)$$

$$\beta' = 3\mu_m V \left\{ \frac{(\mu_r - 1)(\varepsilon_r + 2) - \hat{\kappa}^2}{(\varepsilon_r + 2)(\mu_r + 2) - \hat{\kappa}^2} \right\} \quad (1.11)$$

$$\gamma' = 9\sqrt{\varepsilon_m\mu_m}V \left\{ \frac{\hat{\kappa}}{(\varepsilon_r + 2)(\mu_r + 2) - \hat{\kappa}^2} \right\} \quad (1.12)$$

Sendo ε_m e μ_m a permissividade e a permeabilidade do meio hospedeiro onde o enantiômero está imerso; $V = \frac{4}{3}\pi a^3$, onde a é o raio do enantiômero; ε_r e μ_r representam a permissividade e a permeabilidade do enantiômero relativo ao meio; e $\hat{\kappa}$ denota o parâmetro de quiralidade do enantiômero relativo ao índice de refração do meio hospedeiro.

Neste sentido, a força óptica enantiosseletiva sobre um enantiômero R ou S está dado por $\mathbf{F}_{R,S}^\pm = -\nabla U_{R,S}^\pm$, onde $U_{R,S}^\pm$ representa o potencial óptico enantiosseletivo. Dentro deste cenário, a força discriminatória, $\Delta\mathbf{F} = -\nabla(U_{R,S}^+ - U_{R,S}^-) \propto \nabla\mathcal{C}$, só será diferente de zero quando $\nabla\mathcal{C} \neq 0$, onde a função local $\mathcal{C} \propto \text{Im}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{H}^*)$ representa a quiralidade óptica dos campos. Em outras palavras, a DQ (para CEQs) de um POE está intrinsecamente determinado pelas intensidades dos campos e o ângulo entre os vetores $\mathbf{E}$ e $\mathbf{H}^*$. Dependendo da defasagem destes campos, o potencial óptico de um enantiômero específico poderá atingir um valor mínimo (poço de potencial) ou um valor máximo (barreira de potencial). Essa é a ideia principal de um processo de separação enantiomérica usando aprisionamento óptico seletivo. Embora foi demonstrado que esse mecanismo enantiosseletivo opera muito bem para nanopartículas quirais com forte resposta quiro-óptica ($\hat{\kappa} > 0,1$), quando aplicado a biomoléculas quirais com $\hat{\kappa} < 0,01$, a DQ torna-se fraca devido ao valor pequeno do parâmetro de quiralidade da biomolécula. Portanto, inviabiliza o método para biomoléculas reais. No capítulo 3 desta tese de doutorado foi realizada uma análise detalhada desse mecanismo e o estendemos para macromoléculas quirais introduzindo CEQs não enantiomórficos.

1.1.4 Nanoestruturas plasmônicas e metamateriais ópticos

Plasmônica e metamateriais ópticos são duas áreas emergentes da fotônica que nasceram com o propósito de controlar a luz usando novos materiais. Por exemplo, sabe-se que a área que estuda materiais dielétricos (acrílico, polycarbonato, resina e vidro) para controlar a luz chama-se de óptica, mas está limitada ao uso de valores positivos da permissividade elétrica relativa do material, ε_r , que varia entre 2,25 e 3,61 (desde lentes orgânicas até minerais). Por outro lado, a plasmônica que usa metais nobres para focalizar radiação eletromagnética amplia os valores de ε_r para o plano complexo: $\varepsilon_r(\lambda) = \varepsilon_r'(\lambda) + i\varepsilon_r''(\lambda)$. Por exemplo, $\varepsilon_r = -16,4 + 2i$ para Ag e $\varepsilon_r = -8,6 + 0,95i$ para Au, ambos para $\lambda = 600$ nm, onde a parte imaginária está relacionada à absorção da luz pelo metal. Evidentemente, até agora, nada foi dito sobre a permeabilidade magnética relativa do material, μ_r , já que na maioria dos casos $\mu_r \sim 1$ (dielétricos e metálicos). Embora materiais magnéticos com $\mu_r(\lambda) = \mu_r'(\lambda) + i\mu_r''(\lambda)$ tem sido utilizados para manipular a luz, $\mu_r'(\lambda)$

sempre é positivo para todo λ . Até onde sabemos, ainda não foi encontrado na natureza um material com $\mu'_r(\lambda) < 0$. Neste cenário, entra o conceito de metamaterial que, em geral, amplia os valores de $\varepsilon_r(\lambda)$ e $\mu_r(\lambda)$ para o plano complexo, simultaneamente, e cuja característica principal é seu índice de refração negativo (SHELBY; SMITH; SCHULTZ, 2001; ENGHETA, 2006):

$$\eta(\lambda) \approx -\sqrt{|\varepsilon_r(\lambda)||\mu_r(\lambda)|} \left[1 - i \frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon''_r(\lambda)}{|\varepsilon'_r(\lambda)|} + \frac{\mu''_r(\lambda)}{|\mu'_r(\lambda)|} \right) \right] \quad (1.13)$$

Embora estes dois campos de estudo (plasmônica e metamateriais ópticos) tenham trilhado caminhos diferentes ao longo da sua história, estes começam a se encontrar no regime óptico, tornando a plasmônica um caso particular dos metamateriais ópticos. Neste contexto, a introdução do conceito de meta-estrutura, entendido como uma estrutura nanométrica com $\varepsilon_r(\lambda)$ e $\mu_r(\lambda)$ arbitrários, será a peça fundamental na sinergia destes dois campos.

A ideia de metamaterial foi concebida primeiramente por Veselago (VESELAGO, 1968), imaginando um material isotrópico e homogêneo com ε'_r e μ'_r simultaneamente negativos. Mas esta ideia não foi muito bem recebida pela comunidade científica devido à subjetividade da época. As primeiras meta-estruturas (fios e anéis abertos micrométricos) de um metamaterial, que operava na faixa das micro-ondas, foi proposto por Pendry (PENDRY et al. 1998; PENDRY, 1999) e fabricado por Smith e colaboradores (SMITH et al., 2000). Nesse metamaterial, a resposta negativa de ε'_r era induzida pela ressonância dipolar dos plasmôns elétricos nos fios metálicos, enquanto que a resposta negativa de μ'_r era induzida pela ressonância dipolar dos plasmôns magnéticos nos anéis abertos. Com o avanço dos métodos de nanofabricação e caracterização foi possível fabricar meta-estruturas plasmônicas de tamanho nanométrico e com geometrias complexas, arranjadas periodicamente, o que serviu para construir uma ampla variedade de metamateriais ópticos que trabalham no visível e infravermelho próximo (YAO et al., 2008; LIU et al., 2008; XU et al., 2011; SOUKOULIS; WEGENER, 2011; REINHOLD et al., 2012; VIGNOLINI et al., 2012). Mas muito além de sua aplicação direta destas meta-estruturas como blocos fundamentais de construção para metamateriais ópticos, nos últimos anos foram propostas ideias sobre o uso individual destas meta-estruturas em outras linhas de aplicação. Por exemplo, um ressonador de anel aberto pode ser utilizado como espalhador multipolar muito eficiente imitando uma nanoantena magnética (SER-SIC et al., 2011). Um ressonador de anel aberto torcido pode funcionar como um motor opto-mecânico acionado por luz (LIU; POWELL; SHADRIVOV, 2012). Um nanoprisma triangular de ouro pode fazer o papel de um interruptor óptico ultra-rápido e manipular informação óptica (LI et al., 2013). Simples nanocavidades plasmônicas funcionam como um nanosensor de proteínas (CETIN; ALTUG, 2012) e nanoaberturas plasmônicas coaxiais

(NAPCs) podem muito bem ser utilizadas como PNOs muito eficientes para moléculas quirais (CHAMPI; BUSTAMANTE; SALCEDO, 2019) e aquirais (SALEH; DIONNE, 2012). Contudo, todas estas funcionalidades e performances desenvolvidas por parte da meta-estrutura vem da interação ressonante luz/meta-estrutura, os quais estão fundamentalmente mediados por plasmons elétricos e magnéticos de superfície. Neste sentido, e fazendo a conexão com os campos eletromagnéticos $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ definidos na seção anterior, a principal manifestação de um processo ressonante está na intensificação dos CEQs próximos gerados por meta-estruturas, cujos fatores de intensificação estão dados por $f_e = \|\mathbf{E}\|^2 / \|\mathbf{E}_0\|^2$ para o campo elétrico e $f_m = \|\mathbf{H}\|^2 / \|\mathbf{H}_0\|^2$ para o campo magnético, além da intensificação da quiralidade óptica dado pelo fator $g = \text{Im}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{H}^*) / \text{Im}(\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{H}_0^*)$. Por exemplo, uma nanoestrutura triangular dímica (nanoantena bowtie) pode criar campos elétricos próximos com $f_e \sim 10^5$ (KIM et al., 2008), e mais recentemente foram propostas meta-estruturas esféricas de duas camadas (SiO_2 -Si) com o qual conseguiu-se criar campos magnéticos próximos com $f_m \sim 10^3$ (WU et al., 2016). Este último exemplo mostra que os plasmons propriamente ditos não representam o único veículo para intensificar CEQs próximos. Mas, independente do tipo de material utilizado para projetar meta-estruturas (e evidentemente gerar CEQs gigantes) a questão está em identificar o tipo de mecanismo de interação ressonante (plasmôns no caso de nanoestruturas metálicas, ressonâncias Mie no caso de elevado contraste de material e ressonâncias Fano devido a quebras de simetria ou fases não homogêneas) e explorá-lo para intensificar não só os CEQs mas também a quiralidade óptica, $\mathcal{C}(\mathbf{r}) = g\text{Im}(\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{H}_0^*)$. Feito isso, é possível aumentar o valor absoluto da força discriminatória e, por conseguinte, incrementar a métrica da DQ (para CEQs) e obter POEs de alta eficiência. Finalmente, é muito importante mencionar que quebras de simetria de NAPCs foram introduzidos na concepção de CEQs enantiomorfos e não enantiomorfos (CHAMPI; BUSTAMANTE; SALCEDO, 2019). Por outra parte, a introdução de meta-estruturas quirais (YIN et al., 2013) foram também essenciais para caracterizar o próprio CEQ e melhorar a interação com moléculas quirais (DAVIS; GOMEZ, 2014), permitindo, assim, aumentar a sensibilidade de dispositivos de enantiodetecção (ZHAO et al., 2017), aperfeiçoar métodos ópticos de enantiosseparação (CHAMPI; BUSTAMANTE; SALCEDO, 2019; SOLOMON et al., 2020) e sondar detalhadamente estruturas de alta ordem em proteínas (TULLIUS et al., 2015).

1.1.5 Pinças nano-ópticas e enantiosseletividade

POCs consistem basicamente de um feixe de laser focalizado para induzir forças ópticas na ordem dos pN. Estas forças são proporcionais ao gradiente de intensidade ($F_g \sim \nabla I$) e, por sua vez, são as responsáveis pelo aprisionamento óptico de objetos que variam em tamanho de dezenas de nanômetros até dezenas de micrômetros. Esta técnica quando

aplicada à captura de objetos mesoscópicos, tais como macromoléculas ou nanopartículas com raios menores que 5 nm, está limitada pela difração da óptica ondulatória que diz que é impossível focalizar a luz a uma dimensão menor do que o comprimento de onda. PNOs entram nesse cenário, uma vez que estas utilizam campos próximos acionados por plasmôns ao invés de um simples feixe de laser. Estas PNOs contornam muito bem o limite de difração, uma vez que interfaces metal–dielétrico em meta-estruturas podem confinar radiação eletromagnética além desse limite. Nesse contexto, forças ópticas gradientes induzidas por plasmons estarão livres das restrições impostas pela óptica convencional e por tanto, apresentam uma via lógica para melhorar a eficiência das POCs em termos de localização e intensificação do campo eletromagnético visando à estabilidade de partículas com raios menores que 5 nm. Esta abordagem plasmônica, a priori, não requer um feixe de laser extremamente focalizado e é até possível sintonizar o volume de confinamento da armadilha e a profundidade do poço de potencial óptico mudando apenas a geometria ou os parâmetros $\varepsilon_r(\lambda)$, $\mu_r(\lambda)$ da meta-estrutura.

A Tabela 2.1 do capítulo 2 da presente tese apresentada todas as PNOs induzidas por plasmons para captura de nanopartículas Rayleigh com diâmetros entre 10 e 80 nm. Diversas estruturas plasmônicas foram propostas para tal fim. Já a Figura 2.4 do mesmo capítulo mostra as mais recentes tecnologias de PNOs para captura de nanopartículas com diâmetros menores que 10 nm. Menção especial deve ser feita às PNOs baseadas em NAPCs, nanoantennas plasmônicas e grafeno. Estas, em princípio, permitem a captura de nano-objetos (nanopartículas dielétricas e nanoclusters de fulereno) de até 1 nm de diâmetro. Mas, estas tecnologias ainda enfrentam muitos desafios técnicos e de complexidade. Por exemplo, os dispositivos trabalham no modo de simple ressonância, isto é, utilizam um só canal de ressonância (ou modo plasmônico dipolar) sem mencionar a possibilidade de usar os outros modos ressonantes (modos multipolares). O confinamento local da partícula é geralmente anisotrópico, isso quer dizer que as componentes da força gradiente transversal têm diferentes magnitudes, levando a poços de potencial não harmônicos; a maioria das PNOs plasmônicas só captura um tipo de partícula; o mecanismo de captura empregado, no sentido da teoria do espalhamento Rayleigh, não menciona um limite inferior no tamanho da nanopartícula capturada; e finalmente, as PNOs teoricamente propostas ou são muito complexas para serem fabricadas em laboratório ou inviáveis do ponto de vista comercial. Neste sentido, no capítulo 3 da tese será proposto uma PNO multirressonante para confinar isotropicamente nanopartículas de até 1 nm de raio (limite inferior de captura) baseada em NAPCs com simetria elíptica.

Finalmente, até agora não foi mencionado sobre a quiralidade das nanopartículas ou moléculas aprisionadas opticamente por PNOs plasmônicas. Neste sentido, é óbvio que as moléculas aprisionadas possuem quiralidade zero. Por outro lado, na seção sobre DQ, foi mencionado que existe uma relação estreita entre a DQ (para CEQs) e o aprisionamento

óptico enantiosseletivo. Por conseguinte, para conciliar a teoria das PNOs plasmônicas com POEs é necessário fornecer uma quiralidade às nanopartículas (ou moléculas aquirais). Essa é a ideia principal do capítulo 3, onde foi proposto uma PNO enantiosseletiva usando meta-estruturas plasmônicas assimétricas que, além de introduzir um fator de dissimetria quiral assimétrico para CEQs não enantiomorfos, demonstrou-se computacionalmente a enantioseparação óptica de macromoléculas quirais de 5 nm de raio com com parâmetro de quiralidade de até $\pm 0,005$.

1.2 Organização da Tese

A organização desta tese de doutorado esta dado da seguinte maneira: o capítulo 1 faz uma introdução completa ao assunto de PNOs, enantiosseletividade e meta-estruturas. O capítulo começa pelas ideias básicas de uma PO e vai até os possíveis mecanismos de enantioseparação óptica usando PNOs plasmônicas. O capítulo 2 aborda o problema sobre o pinçamento óptico de nanopartículas Rayleigh de até 1 nm de raio. São propostos PNOs multirressonantes baseadas em NAPCs com simetria cilíndrica e elíptica para aprisionar proteínas, nanopartículas de Si e Au com tamanhos abaixo de 5 nm. O capítulo 3 apresenta o estudo das condições eletromagnéticas de um POE através do potencial óptico de interação. Para isso, foi proposta uma nanoabertura plasmônica assimétrica que, em interação com luz circularmente polarizada, cria CEQ próximos não enantiomórficos. Definimos o fator de dissimetria quiral que depende da intensificação diferencial dos CEQs próximos, quiralidade óptica e parâmetro de quiralidade do enantiômero. Foi mostrado teoricamente a possibilidade de separar um par de enantiômeros esféricos de 5 nm de raio e parâmetros de quiralidade de $\pm 0,005$ sob condições de simetria dual. No capítulo 4 apresentamos um procedimento matricial para obter a matriz de espalhamento **T** para meta-estruturas esféricas multicamadas. O método desenvolvido foi testado tomando três exemplos da literatura: simples esfera de Si, núcleo dielétrico revestido com quatro camadas metálicas, e dois núcleos dielétricos revestidos por uma camada metálica e magnética, respectivamente. Finalmente, no capítulo 5 são dadas as conclusões finais e as perspectivas futuras do trabalho.

1.3 Referências

ALIZADEH M. H.; REINHARD B. M. Dominant chiral optical forces in the vicinity of optical nanofibers, *Optics Letters* 41, 4735-4738, 2016.

ANDRUSHKO V.; ANDRUSHKO N. *Stereoselective Synthesis of Drugs and Natural Products*, John Wiley Sons, Inc., 2013.

ARITA, Y.; MAZILU, M.; DHOLAKIA, K. Laser-induced rotation and cooling of a trapped microscope in vacuum, *Nature Communications* 4, 2374, 2013.

ASHKIN, A. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles, *Opt. Lett.* 11, 288-290, 1986.

BERRY M. V.; SHUKLA P. Physical curl forces: dipole dynamics near optical vortices, *J. Phys. A: Math. Theor.* 46, 422001, 2013.

BRADSHAW D. S.; ANDREWS D. L. Chiral discrimination in optical trapping and manipulation, *New Journal of Physics* 16, 103021, 2014.

BRADSHAW D. S.; ANDREWS D. L. Electromagnetic trapping of chiral molecules: orientational effects of the irradiating beam, *J. Opt. Soc. Am. B* 32, B25-B31, 2015.

BUSCH; BUSCH, *Chiral Analysis*, Elsevier, 1st Edition, 2006.

CANAGUIER-DURAND A.; HUTCHISON J. A.; GENET C.; EBBESEN T. W. Mechanical separation of chiral dipoles by chiral light, *New J. Phys.* 15(12), 123037, 2013.

CANAGUIER-DURAND A.; GENET C. Chiral near fields generated from plasmonic optical lattices, *Phys. Rev. A* 90, 023842, 2014.

CETIN A. E.; ALTUG H., Fano Resonant Ring/Disk Plasmonic Nanocavities on Conducting Substrates for Advanced Biosensing, *ACSNano* 6, 9989, 2012.

CHAMPI H. A. A.; BUSTAMANTE R. H.; SALCEDO W. J. Optical enantioseparation of chiral molecules using asymmetric plasmonic nanoapertures, *Optical Materials Express* 9(4), 1763-1775, 2019.

CROCKER, J. C.; GRIER, D. G. Microscopic measurement of the pair interaction potential of charge-stabilized colloid, *Phys. Rev. Lett.* 73, 352-355, 1994.

CROCKER, J. C.; GRIER, D. G. When like charges attract: The effects of geometrical confinement on long-range colloidal interactions, *Phys. Rev. Lett.* 77, 1897-1900, 1996.

CROCKER, J. C.; MATTEO, J. A.; DINSMORE, A. D.; YODH, A. G. Entropic Attraction and Repulsion in Binary Colloids Probed with a Line Optical Tweezer, *Phys. Rev. Lett.* 88, 4352-4355, 1999.

DAVIS T. J.; GOMEZ D. E. Interaction of localized surface plasmons with chiral molecules, *Phys. Rev. B* 90(23), 235424, 2014.

- DING K. et al. Realization of optical pulling forces using chirality, *Phys. Rev. A* 89, 063825, 2014.
- ENGHETA N.; ZIOLKOWSKI R. W. *Metamaterials, physics and engineering exploration*, John Wiley Sons, Inc., 2006.
- GRIER D. G. A revolution in optical manipulation, *Nature* 424, 810-816, 2003.
- HO C.-S.; GARCIA-ETXARRI A.; ZHAO Y.; DIONNE J. A. Enhancing Enantioselective Absorption Using Dielectric Nanospheres, *ACS Photonics* 4(2), 197-203, 2017.
- HUTT A. J.; TAN S. C. Drug chirality and its clinical significance, *Drugs* 52, 1-12, 1996.
- JANSSEN M. H. M.; POWIS I. Detecting chirality in molecules by imaging photoelectron circular dichroism, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 856, 2014.
- JIANG Y. et al. Hidden Symmetry and invariance in optical forces, *ACS photonics* 6, 2749-2756, 2019.
- JUARISTI E.; STEFANI H. *Introdução a Estereoquímica e a análise conformacional*, Bookman Companhia Editora Ltda., 2017.
- KIM S. et al. High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement, *Nature* 453, 757, 2008.
- LABUTA J. et al. NMR spectroscopy detection of chirality and enantiopurity in referenced systems without formation of diastereomeres, *Nature Communication* 4, 2188, 2013.
- LIBERAL I. et al. Near-field electromagnetic trapping through curl-spin forces, *Phys. Rev. A* 87, 063807, 2013.
- LINDELL I. V. et al., *Electromagnetic Waves in Chiral and Bi-isotropic Media*, 1 ed.; Artech House: London, 1994.
- LI, T. *Fundamental Tests of Physics with Optically Trapped Microspheres*, Doctoral Thesis accepted by the University of Texas at Austin, USA, 2013.
- LI Z. et al. Ultrafast Third-Order Optical Nonlinearity in Au Triangular Nanoprism with Strong Dipole and Quadrupole Plasmon Resonance, *J. Phys. Chem. C*, 117, 20127, 2013.
- LIU N. et al. Plasmonic Building Blocks for Magnetic Molecules in Three-Dimensional Optical Metamaterials, *Adv. Mater.* 20, 3859, 2008.
- LIU M.; POWELL D. A.; SHADRIVOV I. V. Chiral meta-atoms rotated by light, *Ap-*

plied Physics Letters 101, 031105, 2012.

MASON S. F. Optical activity and chiral discrimination, Springer, Originally published by D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1979.

MOHAMMADI E. et al. Nanophotonic Platforms for Enhanced Chiral Sensing, ACS Photonics 5(7), 2669-2675, 2018.

NIETO-VESPERINAS M. Optical torque: Electromagnetic spin and orbital-angular-momentum conservation laws and their significance, Phys. Rev. A 92, 043843, 2015.

PARCHANSKY V.; KAPITAN J.; BOUR P. Inspecting chiral molecules by raman optical activity spectroscopy, RSC Adv. 4, 57125, 2014.

PATTERSON D.; SCHNELL M; DOYLE J. M. Enantiomer-specific detection of chiral molecules via microwave spectroscopy, Nature 497, 475-477, 2013.

PENDRY J. B. et al. Low frequency plasmons in thin-wire structures, J. Phys.: Condens. Matter 10, 4785, 1998.

PENDRY J. B. et al. Magnetism from Conductors and Enhanced Nonlinear Phenomena, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. 47, 2075, 1999.

PHILLIPS, D. B. et al. Shape-induced force fields in optical trapping, Nature Photonics 8, 400-405, 2014.

PITZER M. et al. Stereochemical configuration and selective excitation of the chiral molecule halothane, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 49, 234001, 2016.

RUKHLENKO I. D. et al. Completely Chiral Optical Force for Enantioseparation, Scientific Reports 6, 36884, 2016.

REINHOLD J. et al. Contribution of the magnetic resonance to the third harmonic generation from a fishnet metamaterial, Phys. Rev. B 86, 115401, 2012.

SALEH A. A. E.; DIONNE, J. A. Toward efficient optical trapping of sub-10 nm particles with coaxial plasmonic apertures, Nano Lett. 12, 5581-5586, 2012.

SCHAFERLING, M.; YIN, X.; ENGHETA, N. and GIESSEN, H. Helical Plasmonic Nanostructures as Prototypical Chiral Near-Field Sources, ACS Photonics 1(6), 530-537, 2014.

SCHAFERLING M. et al. Reducing the Complexity: Enantioselective Chiral Near-Fields

by Diagonal Slit and Mirror Configuration, ACS Photonics 3(6), 1076-1084, 2016.

SERSIC I. et al. Magnetolectric point scattering theory for metamaterial scatterers, Phys. Rev. B 83, 245102, 2011.

SHELBY R. A., SMITH D. R., SCHULTZ S. Experimental Verification of a Negative Index of Refraction, Science 292, 77, 2001.

SHUBERT V. A. et al. Chiral analysis using broadband rotational spectroscopy, J. Phys. Chem. Lett. 7, 341-350, 2016.

SMITH D. R. et al. Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity, Phys. Rev. Lett. 84, 4184, 2000.

SOFIKITIS D. et al. Evanescent-wave and ambient chiral sensing by signal-reversing cavity ringdown polarimetry, Nature 514, 76-79, 2014.

SOLOMON M. L. et al. Nanophotonic Platforms for Chiral Sensing and Separation, Acc. Chem. Res. 53, 588-598, 2020.

SOUKOULIS C. M.; WEGENER M. Past achievements and future challenges in the development of three-dimensional photonic metamaterials, Nature Photonic 5, 523-530, 2011.

SUBRAMANIAN G. Chiral Separation Techniques, Wiley-VCH Verlag, 2007.

TEO S. K. et al. Clinical pharmacokinetics of thalidomide, Clin. Pharmacokinet 43, 311-327, 2004.

TULLIUS R. et al., Superchiral Spectroscopy: Detection of Protein Higher Order Hierarchical Structure with Chiral Plasmonic Nanostructures, J. Am. Chem. Soc. 137(26), 8380-8383, 2015.

VÁZQUEZ-GUARDADO A.; CHANDA D. Superchiral Light Generation on Degenerate Achiral Surfaces, Phys. Rev. Letter 120, 137601, 2018.

VESELAGO V. G. The Electrodynamics of Substances with simultaneously negative values of ϵ and μ , Sov. Phys. Usp. 10, 509, 1968.

VERNA, R.; CROCKER, J. C.; LUBENSKY, T. C.; YODH, A. G. Attractions between hard colloidal spheres in semiflexible polymer solutions, Macromolecules 33, 177-186, 2000.

VIGNOLINI S. et al. A 3D Optical Metamaterial Made by Self-Assembly, Adv. Mater.

24, OP23, 2012.

WANG, G. M.; SEVICK, E. M.; MITTAG, E.; SEARLES, D. J.; EVANS, D. J. Experimental demonstration of violations of the second law of thermodynamics for small systems and short time scales, *Phys. Rev. Lett.*, 89, 050601, 2002.

WU D. et al. Efficient magnetic resonance amplification and near-field enhancement from gain-assisted silicon nanospheres and nanosells, *J. Phys. Chem. C* 120, 13227-13233, 2016.

XU X. et al. Flexible Visible-Infrared Metamaterials and Their Applications in Highly Sensitive Chemical and Biological Sensing, *Nano Letter* 11, 3232, 2011.

YACHMENEV A.; YURCHENKO N. S. Detecting Chirality in molecules by Linearly Polarized Laser Fields, *Phys. Rev. Letter* 117, 033001, 2016.

YAO J. et al. Optical Negative Refraction in Bulk Metamaterials of Nanowires, *Science* 321, 930, 2008.

YIN X. et al. Interpreting Chiral Nanophotonic Spectra: The Plasmonic Born-Kuhn Model, *Nano Lett.* 13, 6238-6243, 2013.

YODH, A. G.; LIN, K.; CROCKER, J. C.; DINSMORE, A. D.; VERNA, R.; KAPLAN, P. D. Entropically driven self-assembly and interaction in suspension, *Phil. Trans. R. Soc. A* 359, 921-937, 2001.

ZHAO, Y. et al. Chirality detection of enantiomers using twisted optical metamaterials, *Nat. Commun.* 8, 14180, 2017.

ZAMAN M. A.; PADHY P.; HESSLINK L. Near-field optical trapping in non-conservative force field, *Scientific Reports* 9, 649, 2019.

Capítulo 2

Pinças nano-ópticas multirressonantes para partículas Rayleigh usando nanoaberturas plasmônicas coaxiais

PNOs ressonantes baseadas em nanoestruturas dielétricas, plasmônicas e metamateriais foram recentemente propostas, principalmente, para superar o limite de difração óptica imposto pelas POCs. Como resultado dessa inovadora abordagem, conseguiu-se reduzir o volume de confinamento da armadilha (escalas nanométricas), melhorar a eficiência em termos de um aumento na força gradiente, e diminuir a potência da luz incidente. Como consequência disso, foi possível localizar e estabilizar, do ponto de vista teórico, partículas dielétricas Rayleigh de até 2 nm de diâmetro. No entanto, o confinamento local e isotrópico multirressonante de nanopartículas (potencial óptico harmônico em varios comprimentos de onda) não necessariamente dielétricas; o limite do tamanho da nanopartícula capturada no sentido da teoria do espalhamento Rayleigh; e a modelagem de PNOs realísticas com as características mencionadas, ainda permanecem como grandes desafios. Neste capítulo, utilizando modelagem electromagnética e aproximação dipolar, foram propostas PNOs multirressonantes baseadas em NAPCs para nanopartículas pequenas menores que 5 nm. Estas, a priori, permitem capturar nanopartículas suspensas em água de até 1 nm de raio num potencial óptico harmônico utilizando 100 mW de potência da luz incidente.

2.1 Introdução

O primeiro estudo sobre o uso da pressão de radiação para acelerar e aprisionar partículas micrométricas foi reportado por ASHKIN (1970). Mas só em 1986, ASHKIN e seus colaboradores inventaram um instrumento científico capaz de capturar e manipular pe-

quenas partículas dielétricas utilizando a força óptica produzida pelo gradiente de intensidade na seção transversal de um feixe de laser extremamente focalizado (ASHKIN et al., 1986). Essa inovadora técnica de manipulação óptica (combinando pressão de radiação, força óptica gradiente e um laser altamente focalizado), batizada como PO (ou também chamada de POC), foi o começo de uma série de novas descobertas, particularmente, na área da biologia molecular; manipulando objetos biológicos com campos eletromagnéticos não destrutivos. Por exemplo, as POs resultaram promissoras para aprisionar vírus e bactérias (ASHKIN; DZIEDZIC, 1987), transportar organelas ao longo de microtúbulos (ASHKIN et al., 1990) e deslocar simples moléculas de DNA em fluxo viscoso (PERKINS et al., 1995), assim como medir forças associadas com transcrição de DNA e replicação (ABBONDANZIERI et al., 2005). Também foram feitos ensaios de mobilidade unicelular com alta resolução temporal combinando POs, microfluídica e fluorescência, o que permitiu quantificar exitosamente mudanças na velocidade bacteriana e reversões na direção de deslocamento (MIN et al., 2009). Em 2012, um grupo de pesquisadores europeus montaram uma configuração dupla de POs permitindo-lhes detectar interações moleculares (motores moleculares com proteínas de ligação ao DNA) de duração muito curtas (~ 100 ms). Assim, eles conseguiram analisar alterações conformacionais sub-nanométricas com boa resolução (CAPITANIO et al., 2012). Por outro lado, na área da biotecnologia, mais especificamente, na biologia sintética, também houve, recentemente, um avanço muito significativo. Combinando nanoscopia óptica (ou microscopia de super-resolução), POs holográficas (sistemas de POs cujos feixes de laser altamente colimados são divididos de um único feixe por um elemento óptico difrativo) e microscopia de localização de apenas uma molécula, Diekmann e seus colaboradores (DIEKMANN et al., 2016) conseguiram imobilizar células bacterianas e obter imagens ópticas com resolução nanoscópica (abaixo do limite de difração), abrindo possibilidades para a organização do DNA cromossômico em células bacterianas individuais. Adicionalmente, um grupo do Colégio Imperial de Londres reportou uma rede espacial e reconfigurável de vesículas biomiméticas usando POs (BOLOGNESI et al., 2018). Essa última construção tem o potencial de abranger redes celulares artificiais muito requisitadas na biologia sintética.

Outro avanço de muita importância que vale a pena mencionar foi a integração das POs com a espectroscopia Raman (POs Raman). Esta integração permitiu, em princípio, caracterizar, do ponto de vista físico-químico, simples micropartículas biológicas via vibração molecular. No entanto, quando tentaram capturar simples nanopartículas, a força gradiente foi insuficiente para superar o efeito desestabilizador da força de espalhamento e a do movimento Browniano. Para contornar esse inconveniente, pesquisadores chineses da universidade de Dongguan propuseram um tipo de POs Raman com fonte de ondas estacionárias, permitindo-lhes capturar (e caracteriza-las) de forma estável simples nanoestruturas isoladas usando um laser de baixa potência (WU et al., 2017). Dentro

de todo este contexto clássico, e por muitas outras contribuições das POs nas ciências biológicas, junto com novos métodos de geração de pulsos de laser de alta intensidade, o americano A. Ashkin, o francês G. Mourou e a canadense D. Strickland receberam o prêmio nobel de física em 2018.

Como é sabido, POs para partículas Rayleigh ($a \ll \lambda$) está baseada principalmente no cálculo da força óptica, cuja componente gradiente, $\mathbf{F}_g \sim a^3 \nabla I_0(r)$, puxa a partícula na direção de alta intensidade. Porém, ao considerar partículas tão pequenas como 10 nm, a força gradiente, que depende da terceira potência do raio da partícula ($F_g \sim a^3$), torna-se muito fraca resultando num aprisionamento instável e deslocalizado. Ainda mais, somado a F_e uma força estocástica devido ao movimento Browniano com energia térmica de $\sim 10k_B T$ (k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta) se levanta um desafio ainda maior: o problema da estabilidade de uma PO e a localização de partículas Rayleigh com diâmetros menores que 10 nm. Para contornar este problema e evitar que a partícula escape da armadilha, poderíamos pensar em aumentar a profundidade do potencial óptico (aumentar a intensidade do laser) ou aumentar o confinamento da armadilha (maior focalização do laser). No primeiro dos casos, um aumento na intensidade do feixe de laser poderia ocasionar danos ao material biológico; e no segundo, o limite de difração, próprio da óptica ondulatória, diz que é impossível focalizar a luz a uma dimensão menor do que uma fração do comprimento de onda (VIGOUREUX; COURJON, 1992; ZHELUDEV, 2008). Nesse sentido, a estabilidade local de uma PO está estritamente limitada pela difração da óptica clássica.

Na década passada, avanços significativos em nano-óptica de campos evanescentes em sistemas interfaciais metal-dielétrico (GIRARD et al., 2000) permitiram projetar POs acionados por campos próximos (Pincas Nano-Ópticas, PNOs), o qual supera o limite de difração. Isso possibilitou o aprisionamento estável de partículas Rayleigh de até 10 nm de raio (ARIAS-GONZÁLEZ; NIETO-VESPERINAS, 2003; NIETO-VESPERINAS et al., 2004; NOVOTNY; HECHT, 2006), demonstrando que interfaces metal-dielétrico podem confinar radiação eletromagnética além do limite de difração (FANG et al., 2005; LIU et al., 2007; GRAMOTNEV; BOZHEVOLNYI, 2010; SCHULLER et al., 2010; GRAMOTNEV; BOZHEVOLNYI, 2010). Seguindo esta linha de investigação (óptica de campos evanescentes em estruturas metal-dielétrico) chegou-se a uma nova área de conhecimento muito promissora chamada de plasmônica (MAIER, 2007; DMITRIEV, 2012; KLIMOV, 2013; LI, 2017; NICKELSON, 2019). Mas o que realmente importa é que nos últimos anos, nano sistemas e nano dispositivos plasmônicos tornaram-se emergentes pela sua alta eficiência no controle da propagação de luz, modulação do volume de confinamento da radiação eletromagnética e sintonização do fator de intensificação de campo próximo, os quais trouxeram aplicações importantes em, por exemplo, nano-antenas ópticas para o controle da emissão espontânea (KERBER et al., 2017; KOENDERINK, 2017; BARA-

NOV et al., 2018), biosensores planares ultra sensíveis (JEONG et al., 2015; MAHMUDIN et al., 2015; LIU et al., 2016; MEJÍA-SALAZAR; OLIVEIRA, 2018) e PNOs lab-on-a-chip de baixa potência para nano e micro partículas dielétricas (QUIDANT et al., 2005; RIGHINI et al., 2007; RIGHINI et al., 2008; GRIGORENKO et al., 2008; WANG et al., 2011; JUAN et al., 2011; ROXWORTHY et al., 2012; TANAKA et al., 2013; MIN, 2013; SHOJI; TSUBOI, 2014; TSAI et al., 2014; NDUKAIFE et al., 2016; RAVINDRANATH et al., 2019; ZAMAN et al., 2019; CROZIER, 2019; KOYA et al., 2020).

A plasmônica é uma área que explora as oscilações coletivas dos elétrons de condução numa superfície metálica quando esta se acopla coerentemente à radiação electromagnética incidente. A oscilação desse plasmons na sua frequência de ressonância é o principal mecanismo de localização e intensificação do campo elétrico associado à luz incidente. Localização e intensificação da radiação eletromagnética é a parte central da plasmônica. Existem dois tipos de plasmons que podem ser gerados numa interface metal-dielétrico, os plasmons polaritons de superfície (PPSs, da sigla em inglês "Surface Plasmons-Polaritons") e os plasmons de superfície localizados (PSLs, da sigla em inglês "Localized Surface Plasmons"). O primeiro pode ser visualizado como ondas eletromagnéticas superficiais que se propagam numa interface metal-dielétrico e que decaem exponencialmente com a distância na direção perpendicular à interface (ver Figura 2.1a), causando um confinamento da luz na interface metal-dielétrico (ANDRADE-NETO; NETO; JORIO, 2017). A excitação dos PPSs requer um processo de ressonância (igualdade entre o momentum da luz incidente e do plásmom) que, na prática, pode ser feito por um acoplamento de prismas (KRETSCHMANN; RAETHER, 1968; OTTO, 1968), grades de difração (RITCHIE et al., 1968) ou mesmo simples arranjos de nanoaberturas (EBBESEN et al., 1998; BARNES et al., 2004).

Figure 2.1: Ilustração esquemática dos (a) PPSs num filme de Au e (b) PSLs numa nanopartícula de Au. (Adaptado de JUAN et al., 2011)

Por outro lado, os PSLs estão associados a excitações eletromagnéticas não propagantes (ondas estacionárias) e confinadas em nanopartículas metálicas (LEITE-SANTOS et al., 2016), isso pode ser visto na Figura 2.1b. A frequência de ressonância dos PSLs depende, em sua maioria, da geometria, composição química e entorno local da nanopartícula (DOIRON et al., 2019). Tipicamente a excitação acontece no espectro visível ou infravermelho próximo (IV-próximo) para nanopartículas de metais nobres (Pt, Ag, Au, Cu, Pd, etc). É importante mencionar que, tanto os PPSs como os PSLs confinam a energia eletromagnética em regiões nanométricas chamados de pontos quentes (do inglês "Hot spots") e as únicas limitantes da meia vida de existência destes plasmons está relacionado a perda de energia por parte do material.

Neste contexto, e voltando-se às aplicações da plasmônica às POs, podemos dizer que as forças ópticas gradientes induzidas por PPSs ou PSLs não estão limitadas pela difração óptica e por tanto, apresentam um modo razoável para melhorar a eficiência de uma PO em termos de um aprisionamento estável e localizado de nano-objetos com diâmetros menores que 10 nm. Esta nova e inovadora abordagem não requer, em princípio, um feixe de laser extremamente focalizado; o dispositivo pode trabalhar com baixa potência (~ 5 mW) e, o mais importante, podemos sintonizar, tanto o volume de confinamento da armadilha como a profundidade do potencial óptico mudando apenas a geometria da nanoestrutura.

A primeira concepção teórica de uma PNO usando PSLs foi reportado independentemente por Novotny (NOVOTNY; BIAN; XIE, 1997) e Martin (MARTIN; GIRARD, 1997). Esses pesquisadores construíram um esquema de aprisionamento e alinhamento óptico para nanopartículas dielétricas usando campos evanescentes gerados nas proximidades de uma ponta nanométrica de Au (~ 5 nm de raio) quando uma luz incidia sobre ela. Novotny, no seu esquema, observou uma intensificação no campo elétrico próximo (três ordens de grandeza maior se comparado ao campo elétrico da luz incidente) perto da borda da ponta metálica quando o campo elétrico incidente é paralelo à ponta (Figura 2.2a). O fenômeno observado foi devido às oscilações estacionárias da densidade de carga (PSLs) com elevada amplitude na ressonância (Figura 2.2b), e cujo comprimento de onda era muito menor que o comprimento de onda da luz incidente. Um cálculo da integral do tensor de stress de Maxwell (ZHANG; MACDONALD; ZHELUDEV, 2012) permitiu-lhe calcular a força óptica total sobre uma nanopartícula dielétrica de 10 nm de diâmetro, imobilizando a partícula num potencial harmônico (Figura 2.2c).

Após esta proposta de pinçamento óptico nanoplasmonico muitos outros trabalhos teóricos e experimentais foram desenvolvidos substituindo as nanopontas metálicas por nanoestruturas plasmônicas mais complexas (ver Tabela 2.1). Desta forma, um aprisionamento local e estável (via plasmon de superfície) de partículas Rayleigh com diâmetros de até 10 nm foi possível.

Figure 2.2: a) Distribuição de intensidade do campo elétrico $|E|^2$ ao redor de uma ponta de Au. b) Densidade de carga induzida na superfície da ponta metálica. c) Potencial óptico de uma partícula dielétrica (10 nm de diâmetro) na vizinhança da ponta metálica. (Adaptado de NOVOTNY; BIAN; XIE, 1997)

A Tabela 2.1 mostra de forma resumida todas as PNOs plasmônicas para nanopartículas com diâmetros entre 10 e 80 nm. A primeira coluna da tabela indica o tipo de estrutura utilizada e o material empregado (Au, Si, Al, Ag, W e Grafeno). Diversas micro e nanoestruturas plasmônicas, fotônicas e metamateriais foram propostas para capturar eficientemente nanopartículas dielétricas (D), metálicas (M) e semicondutoras (Sm). O comprimento de onda da luz incidente sobre a estrutura está denotado por λ e a potência da luz por P . Em todos os casos as nanopartículas capturadas têm formato esférico.

É importante mencionar que todas estas estruturas estão sobre um substrato dielétrico e que os λ 's correspondem ao comprimento de onda da luz incidente estão muito próximo do comprimento de onda da ressonância natural da estrutura. Por exemplo, as estruturas metálicas mencionadas apresentam sua ressonância plasmônica natural no espectro visível e IV-próximo (entre 500 e 1064 nm). No entanto que para as estruturas de silício, esta suporta ressonâncias Mie em torno de 1550 nm. Já para as estruturas de grafeno, as suas ressonâncias acontecem no IV-médio (entre 8,8 a 48 μ m). É importante também observar que a maioria das PNOs baseadas em nanoaberturas plasmônicas (NAPs e NAPC) são as mais eficientes em termos de potência e tamanho da partícula capturada. Em outras palavras, uma PNO plasmônica é mais eficiente quando esta trabalha a baixa potência (< 100 mW) e pode armadilhar nanopartículas tão pequenas quanto 10 nm.

A Figura 2.3 mostra as mais recentes tecnologias de PNOs usadas para capturar partículas com diâmetros entre 1 e 9 nm. Embora a maior parte destas PNOs sejam simplesmente modificações geométricas e configuracionais (Figuras 2.3a-c, 2.3e-f) das estruturas mencionadas na Tabela 2.1, outras tiveram que ser remodeladas adicionando uma fonte externa ao dispositivo. Por exemplo, nos dispositivos das Figuras 2.3d, 2.3h e 2.3i tiveram que ser adicionadas uma fonte de tensão (ou campo elétrico) para torná-los

Table 2.1: PNOs plasmônicas para partículas Rayleigh com diâmetros (d) compreendidos entre 10 e 80 nm. O * na coluna das referências indica que tem mais de um autor.

Estrutura	$\lambda(\text{nm})$	$P(W)$	Material	$d(\text{nm})$	Referências
Ponta de W	500	5	D	20	CHAUMET et al., 2002.
NAP-C(Au)	750	10	M	10	KWAK et al., 2004.
NAP-C(Au)	1064	0,2	D	50	JUAN et al., 2009.
NAP-C(Au)	630	–	D	10	KOTB et al., 2016.
NAP-C(Au)	544–861	30–88	D	20	ALIBEIGLOO et al., 2020.
GO(Si)	1550	0,57 e 5,78	M e D	10 e 20	YANG et al., 2009.
CF-1D(Si)	1548	0,17	D	48	MANDAL et al., 2010.
NAADP(Au)	808	0,001	Sm	15	TSUBOI et al., 2010.
NAAPD(Au)	808	0,2	M	10	ZHANG et al., 2010.
NAPD-C(Au)	975	1	D	12 e 20	PANG e GORDON, 2011.
NAPD-C(Au)	853	–	D	22 ± 2	GHORBANZADEH, 2017*.
NAPD-C(Au)	980	–	D	30	RAVINDRANATH, 2019*.
NALP(Au)	785	0,1	M e D	20	KANG et al., 2012.
NAP-B(Al)	1064	0,12	D	60	HAMEED et al., 2014.
NEP-B(Au)	793	–	D	30	CETIN et al., 2015.
NAPC(Au)	695	10	D	10 e 30	SALEH et al., 2016.
NEP-G	8800	0,44	D	10	ZHANG et al., 2016.
NAPC-E(Ag)	742	0,2	D	10	CHAMPI et al., 2017.
NPPs-M	770	–	D	20	YANNOPAPAS, 2018*.
NAAP(Au)	780	0,008	Sm	30	LIU et al., 2018.
NEP-BA(Au)	2538	20	D	20	CAO et al., 2018.
NDP(Ag)	1000	0,1	D	80	GROSH e GROSH, 2019.
NALP-BC(Au)	650–750	1	D	20	MOKRI, 2019*.
NAPs-MU	930	0,096	D	20	KOTSIFAKI et al., 2020.
NTP(Si)	1064	30	D	30	GUO et al., 2020.
NAAS(Si)	1064	0,667	D	20	ZHAN et al., 2020.
NAPC-G	48000	0,35	D	10	SHEN et al., 2020.
NTRP-G	920	0,55	M	40	UDDIN et al., 2020.
NAP-AD	980	0,059	D	20	BOULOUMIS et al., 2020.

reconfiguráveis (potenciais ópticos eletricamente modulável).

O primeiro estudo teórico de uma PNO (GO de Si + substrato M) capaz de capturar partículas dielétricas de aproximadamente 5 nm de diâmetro foi reportado por Yang e seus colaboradores (YANG et al., 2011). Nesse trabalho, eles demonstraram que no “gap” (~ 10 nm) entre a GO e o substrato (Figura 2.3a) pode ter confinado radiação eletromagnética com baixa perda de energia. Então, forças ópticas altamente intensificadas foram induzidas pelo modo plasmônico acoplado (plasmons devido à GO e ao substrato M). Embora esta força gerou um potencial óptico com profundidade de $-6, 2k_B T/W$ ($k_B T$ foi tomado como referência), ainda não é o suficiente para estabilizar partículas de 5 nm devido a elevada potência da luz incidente.

Figure 2.3: PNOs plasmônicas para nanopartículas com diâmetros menores que 10 nm. a) Sistema híbrido, $\lambda_{res} = 1550$ nm e $P = 1$ W (YANG et al., 2011). b) NAPs, $\lambda_{res} = 820$ nm e $P = 3,5$ mW (PANG; GORDON, 2012). c) NAP-B, $\lambda_{res} = 1560$ nm e $P = 0,13$ mW (YOON et al., 2018). d) Arranjo de NAPs com campo elétrico aplicado, $\lambda_{res} = 973$ nm e $P = 3$ mW (HONG et al., 2020). e) NEs de Si (nanocavidades ressonantes), $\lambda_{res} = 1629$ nm e $P = 1$ mW (ZHANG et al., 2016). f) NAPC-C, $\lambda_{res} = 818$ nm e $P = 67$ mW (SALEH; DIONNE, 2012). g) Fibra óptica revestida com Ag e substrato de Au, $\lambda_{res} = 758$ nm e $P = 3,7$ mW (ZHANG et al., 2020). h) NPPAs, $\lambda_{res} = 691$ nm e $P = 25$ mW, 100 mV (ZHAN et al., 2020) e i) PNO de grafeno, $\lambda_{res} = 10,7\mu\text{m}$ e $P = 100$ mW, 100 mV (DANESH et al., 2020).

A proeza de aprisionamento de uma simples proteína (BSA, Albumina de Soro Bovino) veio em 2012 com o trabalho experimental de Pang e Gordon (PANG; GORDON, 2012), o dispositivo é mostrado na Figura 2.3b. Mas, antes disso, estes mesmos pesquisadores, usando uma NAPD-C como PNO, já tinham conseguido aumentar a profundidade do potencial óptico da armadilha por meio de um aumento na potência de transmissão através destas nanoaberturas. Tal melhoria na eficiência permitiu-lhes localizar a luz transmitida entre as duas pontas dos nanofuros e, com isso, conseguiram capturar estavelmente esferas de sílica de até 12 nm (PANG; GORDON, 2011). Então, considerando este mesmo sistema de NAPDs-C (gap de ~ 15 nm), junto com o efeito SIBA (da sigla em inglês "self-induced back-action" que significa retrocesso auto-induzido da partícula capturada), eles puderam aprisionar uma simples proteína com diâmetro hidrodinâmico de 6,8 nm e 3,5 mW de potência; demonstrando, desse modo, a alta eficiência neste tipo de PNOs. Um mecanismo de pinçamento óptico similar (Figura 2.3c, NAP-B) foi proposto por Yoon e seus colaboradores (YOON et al., 2018) onde, utilizando um gap de ~ 5 nm e 0,13 mW de potência, conseguiram focalizar a luz num volume de $\sim 5 \times 5 \times 7$ nm³ e, com isso, aprisionar um ponto quântico (CdSe/ZnS) de 4 nm de diâmetro.

Em 2020, uma nova configuração de PNO foi proposto por Hong e colaboradores (HONG et al., 2020). O dispositivo, chamado de PNO termo-electrodinâmica, consistia de um arranjo de NAPs-C (Figura 2.3d) sob o qual era iluminado com luz de $\lambda = 973$ nm e, adicionalmente, uma fonte externa de campo elétrico. Com isso, eles conseguiram criar potências eletrodinâmicas variáveis e ajustáveis que rapidamente capturava biomoléculas BSA ($\sim 6,8$ nm) com concentrações femtomolares muito requisitadas na indústria. Uma das vantagens deste tipo de PNO é que as moléculas aprisionadas experimentavam um aquecimento fototérmico negligenciável por estarem localizadas vários micrômetros de distância dos pontos quentes. Nesse mesmo ano, Khorami e colaboradores (KHORAMI et al., 2020) demonstraram também de forma teórica o funcionamento de uma nova geração de pinças plasmônicas Lab-on-a-Chip que consistia basicamente de heteroestruturas quânticas de grafeno colocadas em casacada. A peculiaridade de este último dispositivo é que era ativado eletricamente sem a utilização de uma fonte de luz incidente. Este trabalho a ultra-baixa potência e constatou-se que, por aplicação de potências muito baixas (< 170 mV), era possível capturar nanopartículas dielétricas de até 9 nm de diâmetro.

Resultados numéricos de um aprisionamento estável de nanopartículas dielétricas com diâmetros de 4 e 5 nm só foram possíveis pelo uso de nanocavidades semicondutoras (ZHANG et al., 2016) e meta-estruturas plasmônicas (JIN et al., 2016), respectivamente. O principal uso de nanoestruturas de Si como PNOs está no fato particular da baixa perda de energia por parte do material ($\text{Im}\{\varepsilon_{si}(\lambda)\} \sim 0$ para $\lambda > 500$ nm) em comparação com sistemas metálicos ($\text{Im}\{\varepsilon_M(\lambda)\} > 0$). Tal característica intensifica a força óptica exercida sobre uma partícula Rayleigh perto do centro das nanoantenas de Si (Figura 2.3e) e o

localiza devido a forte ressonância Mie ($V \sim 0,067\lambda^3/\eta^3$, onde λ é o comprimento da luz incidente e η o índice de refração do meio hospedeiro). Sob as condições de $\lambda = 1629$ nm e $\eta = 1,33$, a PNO da Figura 2.3e pode capturar estavelmente uma partícula dielétrica de 4 nm de diâmetro com 1 mW de potência. Paralelamente, a introdução de metaestruturas com ressonâncias plasmônicas toroidais (JIN et al., 2016) permitiram intensificar a força gradiente para capturar partículas de 5 nm de diâmetro utilizando luz com $\lambda = 1934$ nm.

Os dispositivos de pinçamento óptico mostrados nas Figuras 2.3f–h representam as últimas tecnologias plasmônicas promissoras reportadas até a data para o desenvolvimento de PNOs com capacidade de aprisionamento de nanopartículas (partículas dielétricas, pontos quânticos e macromoléculas) de até 2 nm de diâmetro. A configuração mais simples e escalável para tecnologias Lab-on-a-Chip é aquela mostrada na Figura 2.3f (NAPC-C). Embora esta nanoestrutura plasmônica, proposta primeiramente por Saleh e Dionne (SALEH; DIONNE, 2012), demonstrou uma captura estável de nanopartículas de 10 nm de diâmetro, uma modificação geométrica (NAPC com formato de cono truncado coaxial) permitiu o aprisionamento de partículas dielétricas de até 2 nm de diâmetro utilizando um laser com $\lambda = 818$ nm e uma potência de 67 mW sob incidência normal. É muito importante destacar que NAPCs-C (uma nanoantena cilíndrica de raio R_1 coaxialmente dentro de uma nanoabertura cilíndrica de raio R_2 , com $R_2 > R_1$) se encaixam no tipo de estruturas híbridas e foram propostas como PNOs de alta eficiência, muito promissoras no que tange ao problema de estabilidade local (mas não à isotropia do potencial) de nano-objetos dielétricos (XIAO et al., 2018; YOO et al., 2018). Porém, estas nanoestruturas ainda não foram exploradas em sua totalidade no que diz respeito à modulação de seus parâmetros geométricos (principalmente sua excentricidade), efeitos multirressonantes, intensificação máxima do campo próximo, localidade e confinamento dos pontos quentes gerados.

Por outra parte, a pinça plasmônica de fibra óptica (ZHANG et al., 2020) mostrada na Figura 2.3g que basicamente é uma modificação aprimorada das PNOs propostas por Novotny (NOVOTNY; BIAN; XIE, 1997) e Chaumet (CHAUMET et al., 2002) teve destaque devido à incorporação de um filme de Au no sistema. A geração de PPSs na superfície metálica acoplado aos PSLs na ponta de Ag (com luz de $\lambda = 785$ nm e 3,7 mW de potência) ajudou a focalizar extremamente a radiação eletromagnética elevando, dessa forma, o fator de intensificação para 1000. Esse valor foi suficiente para aprisionar um ponto quântico de 2 nm de diâmetro num potencial isotrópico com profundidade de aproximadamente $-30k_B T/100$ mW. As vantagens principais desse último sistema são: um poço de potencial isotrópico (ou quase-harmônico), o dispositivo trabalha numa ampla faixa de distâncias g ($= 5, 6, 8$ nm) mantendo fixo o parâmetro $d = 2,5$ nm e varias fontes de luz com $\lambda = 633, 785, 830, 1064, 1310, 1550$ nm. A única desvantagem está no fato de não ser escalável para tecnologias Lab-on-a-Chip. Do mesmo modo, tecnologia de

uma PNO utilizando NAADPs com gap de 3 nm (Figura 2.3h) foi proposto por Zhan e colaboradores (ZHAN et al., 2020) para pinçamento de simples moléculas (OPE3-SMe) com 2 nm de diâmetro. Essa estratégia usa uma fonte de luz ($\lambda = 691$ nm) de 25 mW de potência, campo elétrico paralelo à linha que une as nanoantenas para ativar os PSLs (factor de intensificação de campo próximo ~ 2000) que por sua vez estão conectados a um fonte de tensão (100 mV). A corrente de tunelamento através do nanogap foi utilizada para distinguir os estados de aprisionamento da molécula. Por exemplo, no estado ligado (Figura 2.3h) a molécula é capturada pelas nanopontas fazendo esta uma ponte entre as NAADPs, assim, forma uma junção Au-molécula-Au. Medidas de condutância (múltiplos inteiros de $G_o = 2 \times 10^2/h$, com G_o sendo a condutância quântica fundamental) permitiram identificar um platô na curva indicando a formação de uma a junção Au-molécula-Au e, portanto, aprisionamento da molécula. Para o caso desligado (molécula liberada na Figura 2.3h) uma queda abrupta na condutância é observado durante o processo de alongamento das duas nanopontas e nenhum platô na condutância aparece. Para verificar se o processo de captura é devido à ressonância dos PSLs, uma luz incidente com campo elétrico perpendicular à linha que une as nanoantenas foi acionado. Verificou-se que a probabilidade de captura foi reduzida de 45% para 30% (similar a um sistema sem iluminação) demonstrando que o mecanismo da armadilha vem das propriedades plasmônicas das nanoantenas.

Finalmente, a Figura 2.3i mostra a tecnologia mais recente de uma PNO (nanofitas de grafeno sobre substrato) capaz de capturar e manipular moléculas de fulereno (C_{60}) de 1 nm de diâmetro. Nesse trabalho, Danesh e seus colaboradores (DANESH et al., 2020) utilizaram plasmons de Dirac (PSLs criadas na superfície de grafeno) devido a sua ampla sintonia na posição e largura de banda, e forte aprimoramento do campo eletromagnético próximo ($> 10^4$). Essas pesquisas demonstraram que, sob certas condições geométricas ($l = 1,5 \mu\text{m}$, $W_1 = 100$ nm e $W_2 = 80$ nm), luz incidente com $\lambda = 10,7 \mu\text{m}$ e $P = 100$ mW, e níveis de Fermi entre 0,27 e 0,32 eV, é possível aprisionar (estavelmente) e transportar (ao longo das bordas da nanofita de grafeno) moléculas de fulereno.

Contudo, PNOs para nanopartículas com diâmetros abaixo de 3 nm ainda está no início dos estudos e enfrentam muitos desafios técnicos. Segundo o estado da arte, quatro problemas principais (em conjunto) que devem ser resolvidos para projetar PNOs Lab-on-a-Chip robustas e altamente eficientes são: problema do confinamento isotrópico (potencial óptico quase-harmônico, POQH), efeito multirressonante das estruturas (POQH em vários comprimentos de onda), limite no tamanho da partícula capturada no sentido da teoria do espalhamento Rayleigh, e projeto realista de uma PNO plasmônica para nanopartículas de até 1 nm de diâmetro que possa ser fabricada em laboratório.

Neste capítulo se propõe teoricamente uma PNO plasmônica multirressonante que gere POQHs em cada comprimento de onda ressonante. A PNO proposta tem a capaci-

dade de aprisionar nano-objetos de até 1 nm de diâmetro e está baseada em NAPCs com simetria elíptica (NAPCs-E) sobre um substrato dielétrico. Esta opera numa ampla faixa do espectro eletromagnético (visível e IV-próximo) e trabalha numa potência de 100 mW. Discutimos de forma detalhada o mecanismo físico de captura de proteínas (3 nm de raio), nanopartículas de Si (1,5 nm de raio), e nanopartículas de Au (1 nm de raio) baseado na ressonância de transmissão intensificada por plasmons. Demostramos a estabilidade local por meio da profundidade do poço potencial duplo ($< -10k_B T$) e do fator de mérito FWDT (do inglês full-width at half-maximum, largura do poço de potencial na metade do máximo). No entanto que a isotropia da PNO (simetria do potencial óptico no plano XY) foi atingida numa excentricidade de aproximadamente 0,93 da nanoabertura elíptica. Os resultados obtidos neste capítulo visa contribuir ao desenvolvimento de novos nanodispositivos de manipulação óptica com potencial de captura de pequenas moléculas.

2.2 Modelo semi-analítico

2.2.1 Polarizabilidade molecular

A interação de uma esfera com radiação electromagnética é um problema clássico e se remonta aos trabalhos de Lorenz (1890), Thompson (1893), Mie (1908), Debye (1909) e Stratton (1941). Estes cientistas abordaram o problema do ponto de vista da teoria do espalhamento eletromagnético ao resolver as equações de Maxwell em coordenadas esféricas com $\mathbf{k} \neq 0$ (KERKER, 1969). Nesta seção não utilizaremos tal abordagem, nós nos limitaremos a formular o problema do ponto de vista da aproximação quase-estática (ou dipolar), isto é, que satisfaz a condição $kr \ll 1$. A principal justificativa física está no tamanho dos nano-objetos capturados que em nosso caso serão partícula Rayleigh com diâmetro abaixo de 5 nm.

Sistemas eletromagnéticos quase-estáticos são aqueles que, matematicamente, todas as derivadas no tempo nas equações de Maxwell são muito pequenas, isto é, as forças de origem magnética são negligenciáveis. Em outras palavras, todo sistema quase-estático satisfaz duas condições. Primeiro, qualquer corrente que flua dentro do sistema deve ser tão pequena que os campos magnético induzidos por ela devem gerar forças magnéticas pequenas se comparadas às forças coulombianas. Segundo, qualquer variação no tempo para o campo elétrico (ou nas cargas que os produzem) deve ocorrer tão lentamente que o efeito de qualquer campo magnético induzido seja muito pequeno. Nessas condições é simples verificar que $\Delta E/\Delta L \gg \mu \Delta H/\Delta t$ e $\Delta H/\Delta L \gg \varepsilon \Delta E/\Delta t$. Portanto, uma manifestação do limite quase-estático é que as fontes do campo elétrico não produzem ondas propagantes e a condição matemática para isso acontecer pode ser expressado pela seguinte relação:

$$\Delta L \ll \frac{\Delta t}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad (2.1)$$

Nessa desigualdade, a quantidade $1/\sqrt{\epsilon\mu}$ representa a velocidade de propagação da onda eletromagnética no meio hospedeiro, assim, $\Delta t/\sqrt{\epsilon\mu}$ será a distância que a onda iria viajar depois de se propagar por um tempo Δt . Interpretando Δt como o período de tempo de uma onda propagante e, de acordo com a Equação 2.1, o limite quase-estático se aplica sempre e quando o comprimento ΔL do sistema for muito menor que o comprimento de onda (λ) da luz incidente na frequência de excitação.

Voltando ao estudo da interação de uma esfera de raio a com um campo eletromagnético, é razoável que no limite quase-estático deve-se satisfazer à condição $a \ll \lambda$. Em outras palavras, o raio da esfera deve ser muito menor que o comprimento de onda da luz no meio circundante. Assim, a fase do campo eletromagnético será constante sobre todo o volume de esfera.

Considere agora uma esfera não magnética ($\mu_r = 1$) com permissividade elétrica $\epsilon(\lambda)$ cujo centro está localizado na origem de um sistema de coordenadas (Fig. 2.4a). A esfera está em interação com um campo elétrico harmônico, $\mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$, paralelo ao eixo z , num meio hospedeiro homogêneo, isotrópico e não absorbitivo com permissividade elétrica ϵ_m . Nesta abordagem quase-estática, o interesse é a solução da equação de Laplace, $\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) = 0$, em cada região do espaço (dentro e fora da esfera) e, a partir disso, calcular o campo elétrico por meio da fórmula $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi(\mathbf{r})$.

Figure 2.4: a) Interação de uma esfera de raio a com um campo elétrico harmônico $\mathbf{E}$ paralelo ao eixo z . A região esférica e o meio hospedeiro apresentam permissividade elétrica $\epsilon(\lambda)$ e ϵ_m , respectivamente. b) Linhas de campo fora e dentro da esfera para $\epsilon(\lambda) > \epsilon_m$.

Devido à simetria azimutal do problema, a solução geral da equação de Laplace é da forma (MAIER, 2007):

$$\varphi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-l+1}] P_l(\cos \theta) \quad (2.2)$$

onde $P_l(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre de ordem l , e θ é o ângulo entre o vetor de posição $\mathbf{r}$ (ponto Q) e o eixo z (Figura 2.4a). Condições físicas do problema sugerem que os potenciais devem ser finitos na origem do sistema de coordenadas e, com isso, os potenciais elétricos no interior (φ_i) e no exterior (φ_e) da esfera podem ser escritos como:

$$\varphi_i(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta) \quad (2.3)$$

$$\varphi_e(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-l+1}] P_l(\cos \theta) \quad (2.4)$$

Os coeficientes de expansão A_l , B_l e C_l devem ser agora determinados a partir da condição de radiação de Sommerfeld no infinito (φ_e deve ser finito para $r \rightarrow \infty$) e as condições de contorno na superfície esférica. Para o primeiro caso, verifica-se que $\varphi_e(r, \theta) = -\|\mathbf{E}\| r \cos \theta$ para r muito grande ($r \rightarrow \infty$). Assim, $B_1 = -\|\mathbf{E}\|$ e $B_l = 0$, para $l \neq 1$. Os outros coeficientes A_l e C_l são determinados igualando as componentes tangenciais do campo elétrico, $-(1/a)\partial\varphi_i/\partial\theta|_{r=a} = -(1/a)\partial\varphi_e/\partial\theta|_{r=a}$ e as componentes normais do vetor deslocamento elétrico, $-\varepsilon\partial\varphi_i/\partial r|_{r=a} = -\varepsilon_m\partial\varphi_e/\partial r|_{r=a}$. A aplicação dessas condições leva as seguintes igualdades: $A_l = C_l$, para todo $l \neq 0$, $A_1 = -[3\epsilon_m/(\epsilon + 2\epsilon_m)]\|\mathbf{E}\|$ e $C_1 = a^3[(\epsilon - \epsilon_m)/(\epsilon + 2\epsilon_m)]\|\mathbf{E}\|$. Portanto, os potenciais φ_i e φ_e podem ser re-escritos como:

$$\varphi_i(r, \theta) = -\left(\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}\right)\|\mathbf{E}\| r \cos \theta \quad (2.5)$$

$$\varphi_e(r, \theta) = -\|\mathbf{E}\| r \cos \theta + \left(\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}\right)\|\mathbf{E}\| \frac{a^3}{r^2} \cos \theta \quad (2.6)$$

e, por conseguinte, os campos elétricos dentro, $\mathbf{E}_i$, e fora, $\mathbf{E}_e$, da região esférica estão dados por

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}) = \left[\frac{3}{\varepsilon_r(\lambda) + 2}\right] \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

$$\mathbf{E}_e(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \frac{3\mathbf{n}[\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r})] - \mathbf{p}(\mathbf{r})}{4\pi r^3 \varepsilon_m} \quad (2.8)$$

Estas últimas equações relacionam os campos elétricos $\mathbf{E}_i$ e $\mathbf{E}_e$ com o campo elétrico

aplicado $\mathbf{E}$. O termo $\varepsilon_r(\lambda) = \varepsilon(\lambda)/\varepsilon_m$ da Equação 2.7 representa a permissividade elétrica da partícula esférica relativa ao meio hospedeiro que, em geral, depende do comprimento de onda da luz incidente. Fisicamente, a magnitude do campo $\mathbf{E}_i$ é menor que $\mathbf{E}$ quando $\varepsilon_r(\lambda) > 1$ (Equação 2.7b), além de estarem em fase; a desigualdade $\|\mathbf{E}\| \leq \|\mathbf{E}_i\|$ é satisfeita quando $-2 < \varepsilon_r(\lambda) \leq 1$, podendo $\|\mathbf{E}_i\|$ tomar valores muito grandes a medida que $\varepsilon_r \rightarrow -2^+$, ainda com a mesma fase. Para $\varepsilon_r(\lambda) < -2$, os campos elétricos $\mathbf{E}_i$ e $\mathbf{E}$ estão completamente fora de fase e $\|\mathbf{E}_i\|$ pode tomar valores muito grandes quando $\varepsilon_r \rightarrow -2^-$.

A Equação 2.8 revela que o campo elétrico fora da região esférica $\mathbf{E}_e$ está composto pelo campo elétrico aplicado $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, que existiria na ausência da esfera, e por um campo elétrico espalhado que depende explicitamente do momento dipolar elétrico $\mathbf{p}$ da esfera. Esse campo espalhado é idêntico à radiação eletromagnética de um simples dipolo elétrico (JACKSON, 1999), cujo momento dipolar é dado por

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}) = 4\pi a^3 \varepsilon_m \left[\frac{\varepsilon_r(\lambda) - 1}{\varepsilon_r(\lambda) + 2} \right] \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Por conseguinte, uma partícula esférica em interação com um campo eletromagnético no limite quase-estático se comporta como um dipolo elétrico pontual localizado em seu centro. Em outras palavras, o limite quase-estático é equivalente à aproximação dipolar sem efeitos de retardo espacial sobre o volume da esfera.

Importante mencionar que o campo eletromagnético espalhado pela esfera dipolar é predominantemente de natureza elétrica, porque a magnitude do campo magnético é um fator $\sqrt{\varepsilon_0/\mu_0}(kr)$ vezes mais pequeno que o campo elétrico. Alias, para campos estáticos $kr \rightarrow 0$, e o campo magnético desaparece.

Na Equação 2.9, o fator que precede ao campo elétrico aplicado $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ é chamado de polarizabilidade elétrica $\alpha_0(\lambda)$:

$$\alpha_0(\lambda) = 4\pi a^3 \varepsilon_m \left[\frac{\varepsilon_r(\lambda) - 1}{\varepsilon_r(\lambda) + 2} \right] = 3V \varepsilon_0 \eta_m^2 \left[\frac{\eta_r^2(\lambda) - 1}{\eta_r^2(\lambda) + 2} \right] \quad (2.10)$$

conhecido também como relação de Clausius-Mossotti. Aqui $V = 4/3\pi a^3$ é o volume da esfera, $\eta_m = \sqrt{\varepsilon_m/\varepsilon_0}$ é o índice de refração do meio hospedeiro onde a esfera está imersa, $\eta_r(\lambda) = \eta(\lambda)/\eta_m$ é o índice de refração da esfera relativo ao meio hospedeiro com $\eta(\lambda) = \sqrt{\varepsilon(\lambda)/\varepsilon_0}$. Um simples cálculo mostra que esta polarizabilidade molecular, α_0 , não satisfaz o teorema óptico (ou conservação de energia): $\frac{\alpha - \alpha^*}{2i} = \frac{2}{3}k^3\alpha\alpha^*$. Aliás, o método apresentado não especifica como alterar essa polarizabilidade de tal maneira que possa satisfazer o princípio de conservação. Mas, existe um “método” geral que diz que qualquer polarizabilidade quase-estática pode ser substituída por uma dinâmica, simplesmente,

adicionando um termo correspondente ao amortecimento de radiação (SERSIC et al., 2011):

$$\frac{1}{\alpha(\lambda)} = \frac{1}{\alpha_0(\lambda)} - \frac{2i}{3}k^3 \quad (2.11)$$

A adição desse termo é a chave de qualquer teoria de espalhamento eletromagnético além do limite quase-estático (esfera com diâmetro comparável ao comprimento de onda da luz ou partículas plasmônicas fortemente interativas). Para o nosso caso que consideraremos partículas Rayleigh isoladas com diâmetros menores que 5 nm será suficiente considerarmos a polarizabilidade quase-estática. Nesse caso, isolando a polarizabilidade molecular dinâmica $\alpha(\lambda)$ da Equação 2.11 obtemos:

$$\alpha(\lambda) = \alpha_0(\lambda) \left[1 - i \frac{8\pi}{3}(ka)^3 \frac{(\varepsilon_r - 1)}{(\varepsilon_r + 2)} \right]^{-1} \quad (2.12)$$

No limite quase-estático ($ka \ll 1$), e considerando a esfera como um meio contínuo, a aproximação $\alpha(\lambda) \sim \alpha_0(\lambda)$ é válida e não modificará os resultados apresentados. Para meios materiais reais, $\varepsilon_r(\lambda)$ e $\eta_r(\lambda)$ são números complexos e portanto, a polarizabilidade pode ser escrito como $\alpha = \text{Re}\{\alpha\} + i\text{Im}\{\alpha\}$, onde $\text{Re}\{\alpha\}$ está associado ao espalhamento da luz pela esfera e $\text{Im}\{\alpha\}$ à absorção pela mesma.

Resultados experimentais mostraram que o índice de refração de uma proteína é a única propriedade óptica que a caracteriza. Neste sentido, considerando o material de uma proteína como um material dielétrico, fracamente dispersivo e sem perda de energia ($\text{Im}\{\eta_p\} = 0$), McMeekin, Groves e Hipp (McMEEKIN; GROVES; HIPPI, 1964) ajustaram dados experimentais do índice de refração de várias moléculas à seguinte equação $\eta_p(\lambda) = B + 9,6 \times 10^{-15}/\lambda^2$, onde o parâmetro B assume valores de 1,568 para a proteína β -lactoglobulina; 1,574 para o pepsin; 1,586 para a α -lactoglobulina e 1,603 para outras proteínas gelatinosas. Uma vez ajustado $\eta_p(\lambda)$, podemos calcular a permissividade elétrica por meio da seguinte relação $\varepsilon_p(\lambda) = \eta_p^2(\lambda)$. A Figura 2.5a mostra a permissividade elétrica relativa para as proteínas com $B = 1,568$ (curva vermelha) e $B = 1,603$ (curva preta) como função do comprimento de onda da luz incidente. As curvas de permissividade para as outras proteínas se encontram entre estas duas curvas extremas. Observe-se que $\varepsilon_p(\lambda)$ varia entre 2,5 e 2,9 quando λ percorre de 300 a 900 nm. No entanto, para $\lambda < 300$ nm a permissividade aumenta consideravelmente atingindo uma ressonância Mie própria de materiais biológicos. Já para $\lambda > 900$ nm, a permissividade $\varepsilon_p(\lambda)$ permanece constante ao redor de 2,5.

Por outro lado, a Figura 2.5b mostra a parte real e imaginária da permissividade elétrica relativa do silício, $\varepsilon_{si}(\lambda)$, com $\text{Im}\{\varepsilon_{si}\} \neq 0$. Os gráficos ajustados de valores ex-

perimentais (ASPNES; STUDNA, 1983) mostram que o $\text{Im}\{\varepsilon_{si}\}$ atinge valores máximos quando $\lambda < 400$ nm devido à forte absorção de energia. Observa-se também que $\text{Re}\{\varepsilon_{si}\}$ atinge seu valor máximo (~ 44) em aproximadamente 350 nm indicando forte dispersão ressonante. Fora da ressonância (espectro visível e IV-próximo), esse material semicondutor (Si) se comporta como um dielétrico com perda de energia negligenciável; podendo deste modo fazer a seguinte aproximação $\varepsilon_{si} \sim \text{Re}\{\varepsilon_{si}\}$ sem modificar significativamente os resultados. Adicionalmente, na Figura 2.5c mostramos a parte real e imaginária da permissividade elétrica relativa do ouro, $\varepsilon_{Au}(\lambda)$. As curvas foram ajustadas dos dados experimentais reportados por Johnson e Christy (JOHNSON; CHRISTY, 1972) e constata-se uma perda de energia razoável ($\text{Im}\{\varepsilon_{Au}\} \neq 0$) para λ entre 300 e 550 nm. Já, a parte real $\text{Re}\{\varepsilon_{Au}(\lambda)\}$ torna-se negativo em todo o espectro eletromagnético considerado. Esse valor negativo é interpretado fisicamente como uma defasagem entre os campos elétricos incidente e dentro do metal, isto é, existem plásmons se propagando na superfície de ouro.

Figure 2.5: Curvas de permissividade elétrica relativa (parte real e imaginária) ajustadas de dados experimentais como função do comprimento de onda da luz incidente. a) Material protético, b) Silício e c) Ouro.

A Figura 2.6 mostra três gráficos das partes real e imaginária das polarizabilidades normalizadas, $\alpha(\lambda)/3V\varepsilon_0$, para partículas esféricas feitas de material protético (Figura 2.6a), silício (Figura 2.6b) e ouro (Figura 2.6c). Uma vez que o material protético foi considerado como material dielétrico sem perda, a sua polarizabilidade normalizada, $\alpha_p(\lambda)/3V\varepsilon_0$, não apresenta mundaças repentinas e está limitada entre os valores 0,12 e 0,18 em todo o espectro considerado. No caso da polarizabilidade normalizada para esferas de silício, $\alpha_{si}(\lambda)/3V\varepsilon_0$, esta apresenta uma forte absorção e espalhamento ressonantes com $\text{Im}\{\alpha_{si}/3V\varepsilon_0\} \sim 0,1$ e $\text{Re}\{\alpha_{si}/3V\varepsilon_0\} \sim 1$ no UV-próximo, respectivamente.

O mais importante a ser mencionado em relação a Figura 2.6b está no fato que $\text{Im}\{\alpha_{si}/3V\varepsilon_0\} \sim 0$ para todo o espectro visível e IV-próximo, no entanto que $\text{Re}\{\alpha_{si}/3V\varepsilon_0\}$ torna-se constante ($\sim 0,68$). Por outro lado, a polarizabilidade normalizada para esferas de ouro, $\alpha_{Au}(\lambda)/3V\varepsilon_0$, apresenta uma ressonância nas componentes $\text{Re}\{\alpha_{Au}/3V\varepsilon_0\} \sim 3,8$ e $\text{Im}\{\alpha_{Au}/3V\varepsilon_0\} \sim 4$ ao redor de 550 nm indicando uma forte dispersão e absorção, re-

spectivamente. Tal ressonância acontece devido a condição de Frohlich $\text{Re}\{\varepsilon_{Au}(\lambda)\} = -2$ associado a uma intensificação do campo elétrico ao redor da esfera metálica. O mais importante a considerar está no fato que para $\lambda > 600$ nm, $\text{Im}\{\alpha_{Au}/3V\varepsilon_0\} \sim 0$ e $\text{Re}\{\alpha_{Au}/3V\varepsilon_0\}$ torna-se constante com um valor de $\sim 1,2$.

Figure 2.6: a) Parte real e imaginária da polarizabilidade molecular normalizada $\alpha(\lambda)/3V\varepsilon_0$ como função do comprimento de onda da luz incidente para partículas esféricas feitas de material protéico (a), de silício (b) e de ouro (c).

Resumindo a Figura 2.6, temos observado que a parte imaginária da polarizabilidade normalizada (relacionada à absorção de energia por parte do material) pode ser negligenciada se considerarmos fontes de luz com comprimentos de onda acima de 600 nm. Em outras palavras, esferas feitas de material protéico, silício e ouro quando interagem com radiação eletromagnética ($\lambda \geq 600$ nm) podem ser modeladas como dipolos dielétricos pontuais não-dispersivos e sem perda.

2.2.2 Força óptica sobre uma partícula dipolar

A força óptica total sobre partículas dipolares induzida por campos eletromagnéticos harmônicos $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}\{\mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}\}$ e $\mathcal{B}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}\{\mathbf{B}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}\}$ pode ser derivada a partir de primeiros princípios (YAGHJIAN, 1999). Considere uma partícula dipolar (ocupando uma região infinitesimal de volume V , densidade de carga ρ e densidade corrente $\mathbf{J}$) caracterizada pelo seus momentos de dipolo elétrico $\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}\{\mathbf{p}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}\}$ e magnético $\mathcal{M}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}\{\mathbf{m}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}\}$. A força de Lorentz sobre a partícula dipolar numa posição $\mathbf{r}$ do espaço e em um instante t está definido como:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = \int_V \Theta(\mathbf{r}, t) [\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) + \mathcal{E}_i(\mathbf{r}, t)] + \mathcal{J}(\mathbf{r}, t) \times [\mathcal{B}(\mathbf{r}, t) + \mathcal{B}_i(\mathbf{r}, t)] dV \quad (2.13)$$

Onde a integração é feita sobre o volume V com $\Theta(\mathbf{r}, t) = \text{Re}\{\rho(\mathbf{r})e^{-i\omega t}\}$ e $\mathcal{J}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}\{\mathbf{J}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}\}$ induzidos pelos campos eletromagnéticos externos. Observe-se que esta força está composta por duas parcelas, a força produzida pelos campos externos $\mathcal{E}$, $\mathcal{B}$

(fora da região V) e a outra produzida pelos campos internos $\mathcal{E}_i$, $\mathcal{B}_i$ (dentro da região V). É simples verificar que a força produzida por $\mathcal{E}_i$, $\mathcal{B}_i$ não contribui na força óptica total porque estes campos internos variam rapidamente na região localizada $\mathbf{r}$. Aliás, na aproximação dipolar, um dipolo elétrico está formado por cargas elétricas opostas e de igual magnitude. Portanto, as forças produzidas por estas cargas são opostas, anulando-se mutuamente. Resta então calcular a força produzida pelos campos externos $\mathcal{E}$, $\mathcal{B}$.

Na aproximação dipolar, nós podemos afirmar que as densidades de carga e corrente estão localmente distribuídas ao redor do ponto $\mathbf{r}$ e portanto, os campos externos podem ser expandidos em series de Taylor

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}', t) = \mathcal{F}(\mathbf{r}, t) + (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \nabla \mathcal{F}(\mathbf{r}, t) + \mathcal{O}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2) \quad (2.14)$$

com $\mathcal{F} = \mathcal{E}, \mathcal{B}$ e ∇ denotando o operador nabla operando sobre $\mathbf{r}$. Para simplificar pode-se escolher $\mathbf{r}' = 0$, ou seja, a região V estará centrada na origem do sistema de coordenadas. Substituindo a Equação 2.14 em 2.13, usando a neutralidade da carga $\int_V \rho_s(\mathbf{r}, t) dV = 0$, e a equação de continuidade $\nabla \cdot \mathcal{J} + \partial_t \Theta = 0$, chegamos a uma expressão para a força óptica total sobre uma partícula dipolar em função dos seus momentos dipolares,

$$\mathbf{F} = \mathcal{P} \cdot \nabla \mathcal{E} + \frac{d\mathcal{P}}{dt} \times \mathcal{B} + \mathcal{M} \cdot \nabla \mathcal{B} + \mathcal{M} \times [\nabla \times \mathcal{B}] \quad (2.15)$$

Aqui foram usados as definições dos momentos de dipolo elétrico, $\mathcal{P} = \int_V \mathbf{r} \Theta dV$, e magnético, $\mathcal{M} = 1/2 \int_V \mathbf{r} \times \mathcal{J} dV$. Como já foi mencionado anteriormente, proteínas globulares, nanopartículas de silício e ouro com diâmetros menores que 5 nm podem ser modeladas como dipolos puramente elétricos, isto é, as correntes elétricas que fluem dentro desses nano-objetos são tão pequenas que o momento de dipolo magnético pode ser negligenciado ($\mathcal{M} \sim 0$). Com essa condição, a força óptica instantanea exercida sobre um nano-objeto dielétrico com $a \ll \lambda$ está dado por

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{d\mathcal{P}(\mathbf{r}, t)}{dt} \times \mathcal{B}(\mathbf{r}, t) \quad (2.16)$$

Evidentemente os campos eletromagnéticos $\mathcal{E}$ e $\mathcal{B}$ a frequências ópticas oscilam muito rápido entre os seus máximos e mínimos com frequência de $\sim 10^{-15}$ Hz. Consequência disso, a força óptica $\mathbf{F}$, que é função implícita do tempo, oscila também extremamente rápido. Portanto, seu valor instantâneo tem pouco valor prático. Neste sentido, o observável físico é uma meia temporal da força óptica instantanea

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \left[\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{d\mathcal{P}(\mathbf{r}, t)}{dt} \times \mathcal{B}(\mathbf{r}, t) \right] dt \quad (2.17)$$

Substituindo os campos eletromagnéticos observáveis $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re} \{ \mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \}$ e $\mathcal{B}(\mathbf{r}, t) = \text{Re} \{ \mathbf{B}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \}$, momentos de dipolo $\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = \text{Re} \{ \mathbf{p}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \}$ e $\mathcal{M}(\mathbf{r}, t) = \text{Re} \{ \mathbf{m}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \}$, e aplicando algumas identidades vetoriais, logo de avaliar o limite $T \rightarrow \infty$, chegamos a força óptica média sobre uma partícula dipolar (ALBALADEJO et al., 2009; MARAGÒ et al., 2013; SPESYVTSEVA; DHOLAKIA, 2016):

$$\langle \mathbf{F} \rangle = \frac{1}{4} \text{Re} \{ \alpha \} \nabla \|\mathbf{E}\|^2 + \frac{\sigma_e}{c} \langle \mathbf{S} \rangle + \sigma_e c \nabla \times \left(\frac{\varepsilon_0}{4\omega i} \mathbf{E} \times \mathbf{E}^* \right) \quad (2.18)$$

Nesta fórmula nós usamos a seção eficaz de extinção da partícula, σ_e , definido como a soma de seções eficazes de espalhamento, σ_s , e de absorção, σ_a : $\sigma_e = \sigma_s + \sigma_a$, com $\sigma_s = (k^4/6\pi\epsilon_0^2) |\alpha|^2$ e $\sigma_a = k/\varepsilon_0 \text{Im} \{ \alpha \}$. Observe que a força óptica média (Equação 2.18) está composto por três termos, os quais podem ser interpretados da seguinte maneira. O primeiro termo corresponde a uma força gradiente, $\langle \mathbf{F}_g \rangle$, que é proporcional ao gradiente de intensidade do campo elétrico. Esta é uma força conservativa e age sobre partículas com $\text{Re} \{ \varepsilon_r \} > 1$ ou $\text{Re} \{ \varepsilon_r \} < -2$ (ver Equação 2.10), sendo direcionado para regiões de alta intensidade. O segundo e o terceiro termo representam forças de espalhamento não conservativos, $\langle \mathbf{F}_s \rangle$, proporcionais a σ_e . Mais especificamente, o termo $c^{-1} \sigma_e \langle \mathbf{S} \rangle$ representa a força devido à pressão de radiação electromagnética e puxa a partícula na direção do vetor de Poynting $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}^*$. Já o termo proporcional a $\nabla \times (\mathbf{E} \times \mathbf{E}^*)$ está associado as forças “curl-spin” para o campo elétrico (LIBERAL et al., 2013), cuja existência depende da não-homogeneidade do campo elétrico ($\mathbf{E} \nparallel \mathbf{E}^*$). Por exemplo, para uma onda plana, esta força é nula, mais pode ser muito significativa nas regiões de interferência de duas ondas de luz (GÓMEZ-MEDINA; NIETO-VESPERINAS; SÁENZ, 2011), campos plasmônicos evanescentes (IVINSKAYA et al., 2017) e campos quirais (CANAGUIER-DURAND; GENET, 2014; KALHOR, THUNDAT, JACOB, 2016).

Sem perda de generalidade, é simples verificar da Equação 2.18 que, para nano-objetos pequenos com diâmetros menores que 5 nm e sem perda ($\sigma_a = 0$), como acontece para $\lambda > 600$ nm (ver Figura 2.7), a seguinte desigualdade é satisfeita

$$\|\mathbf{F}_g\| \gg \left\| \frac{\sigma_s}{c} \langle \mathbf{S} \rangle + \sigma_s c \nabla \times \left(\frac{\varepsilon_0}{4\omega i} \mathbf{E} \times \mathbf{E}^* \right) \right\| \quad (2.19)$$

Em outras palavras, quanto menor for o tamanho dos nano-objetos, a magnitude da força óptica de espalhamento $\langle \mathbf{F}_s \rangle$, que é proporcional a a^6 , será negligenciável.

2.2.3 Potencial óptico de interação

O poço de potencial de uma armadilha óptica representa a figura de mérito de uma PNO e mede o grau de confinamento de uma partícula e, portanto, determina a localização e estabilidade da mesma. Este potencial de interação pode ser calculado diretamente quando uma partícula dipolar vindo do infinito é colocado num campo eletromagnético arbitrário. Negligenciando as forças de espalhamento, que é válido para qualquer partícula dielétrica no limite quase-estático, o potencial óptico pode ser escrito como

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}) \approx - \int_{\infty}^{\mathbf{r}} \langle \mathbf{F}_g(\mathbf{r}') \rangle \cdot d\mathbf{r}' = -\frac{1}{4} \text{Re} \{ \alpha \} \|\mathbf{E}^{loc}(\mathbf{r})\|^2 \quad (2.20)$$

onde $\|\mathbf{E}^{loc}(\mathbf{r})\|^2$ é a intensidade local do campo elétrico. Para partículas não dispersivas a profundidade do poço de potencial óptico depende diretamente dessa intensidade local e muitos trabalhos foram reportados para intensificar esse fator. O potencial óptico, define, portanto, a figura de mérito mais importante para caracterizar a eficiência e a estabilidade de uma PNO. Aliás, é sabido que POs estáveis requerem pelo menos uma profundidade de $-10k_B T$ de energia potencial para superar a energia devido ao movimento Browniano da nanopartícula. Esse valor será utilizado como referência para garantir a estabilidade do nano-objeto capturado.

Na Figura 2.7a foi graficado o potencial óptico mínimo (em unidades $k_B T$ normalizado por 100 mW de potência da luz incidente) para uma partícula esférica de 5 nm de diâmetro como função de sua permissividade elétrica relativa ϵ_r . As distintas curvas U_{min} versus ϵ_r correspondem a varios fatores de intensificação do campo eletromagnético normalizado, $f_i = \|\mathbf{E}^{loc}(\mathbf{r})\|^2 / \|\mathbf{E}_0(\mathbf{r})\|^2$, entre 1 e 2000. Note que podemos dividir U_{min} em três regiões diferentes dependendo dos valores de ϵ_r . No primeiro caso, $\epsilon_r \in]-2, 1]$, o potencial óptico percorre valores positivos o que fisicamente significa uma repulsão da partícula (barreira de potencial). Para valores de $\epsilon_r > 1$ ou $\epsilon_r < -2$ o potencial torna-se negativo criando um poço de potencial onde a partícula é aprisionada e confinada. Sob estas condições de confinamento e da relação linear entre U_{min} e $\|\mathbf{E}^{loc}(\mathbf{r})\|^2$ podemos concluir que a medida que o fator de intensificação vai aumentando, tanto mais estável torna-se a armadilha (maior profundidade do poço de potencial).

A Figura 2.7a também revela que para partículas com $\epsilon_r > 14$, um mínimo de 200 no fator de intensificação é necessário para atingir a condição de captura $U_{min} < -10k_B T/100\text{mW}$ de tal maneira que partículas com 5 nm de diâmetro podem ser confinadas. Partículas com $\epsilon_r \in]1, 14[$ precisam de elevados fatores de intensificação (entre 400 e 2000) para serem capturadas. No entanto, partículas com $\epsilon_r < -12,5$ (nanopartículas metálicas) precisam de um fator de intensificação de no minimo 200 para que a partícula seja estavelmente capturada. Partículas com $\epsilon_r \in [-12,5; -3]$ e $\epsilon_r \in]-3; -2,5[$ podem

Figure 2.7: a) Potencial óptico mínimo como função de $\text{Re}\{\epsilon_r\}$ para uma nanopartícula com diâmetro de 5 nm. b) Potencial óptico mínimo para proteínas globulares, nanopartículas de silício e ouro como função do raio da partícula. As curvas em cor representam diferentes fatores de intensificação.

ser capturadas quando $f_i \geq 100$ e $f_i \geq 50$, respectivamente. Em adição, a Figura 2.7b mostra curvas de $U_{\min}$ como função do raio da partícula ($0 < a \leq 5$) para proteínas globulares ($\epsilon_p/\epsilon_m = 1,44$), nanoesferas de silício ($\epsilon_{si}/\epsilon_m = 7,18$) e ouro ($\epsilon_{Au}/\epsilon_m = -17,6$). As curvas foram graficadas para valores de f_i entre 600 e 2000. Para o caso específico de proteínas com $a = 2,5$ nm, estas em princípio podem ser estavelmente capturadas quando $f_i \geq 1500$. Evidentemente, proteínas com $a > 2,5$ nm precisam fatores de intensificação menores que 1500 para serem aprisionadas. No entanto, proteínas com tamanho de 2 nm precisam valores de f_i acima de 2000. A Figura 2.7b também mostra que nanopartículas de silício com $a = 1,5$ nm podem ser estavelmente aprisionadas para $f_i \geq 1000$ e até é possível capturar estas partículas com $a = 1$ nm se considerarmos $f_i > 2000$. Já para o caso de nanopartículas de ouro com $a = 1$ nm só é possível capturá-la com $f_i \geq 2000$.

Os três casos citados na Figura 2.7b mostram claramente que, enquanto diminuimos

o raio da partícula de 5 nm para 2 nm (no caso de proteínas) e de 3 para 1 nm (caso de partículas de Si e Au) são necessários elevados fatores de intensificação ($f_i \geq 2000$) devido à dependência de r^3 na polarizabilidade, ou seja, na prática, devemos projetar sistemas plasmônicos de tal maneira a induzirem campos eletromagnéticos altamente confinados em regiões nanométricas. Por exemplo, fixando $f_i = 2000$, proteínas globulares de até $\sim 2,2$ nm de raio podem ser aprisionadas estavelmente, assim como também nanoesferas de silício e ouro de até 1 nm de raio. Uma pergunta importante pode ser levantada nesta seção em relação ao limite no tamanho da partícula capturada considerando a aproximação dipolar (teoria do espalhamento Rayleigh). Verifica-se que esse limite está relacionado a um limite superior de intensificação de campo. Em sistemas plasmônicos clássicos, esse limite extremo é aproximadamente 10^5 (KIM et al., 2008). Neste contexto, o limite inferior no tamanho de uma proteína para que seja capturada será de 1,5 nm; de 0,8 nm para uma nanopartícula de Si e 0,7 nm para nanopartículas de Au. Observe que as mudanças no tamanho das partículas capturadas para $f_i = 2 \times 10^3$ e $f_i = 10^5$ não foram muito significativas, oferecendo muitas vantagens na projeção de sistemas plasmônicos. Nesta perspectiva, o objetivo das próximas seções centra-se no projeto e simulação de um tipo particular de nanoabertura metálica que conseguem confinar e intensificar campos eletromagnéticos com $f_i \sim 2000$.

2.3 Simulações FDTD e nanoaberturas coaxiais

2.3.1 Descrição das nanoaberturas

A Figura 2.8 mostra os diagramas esquemáticos das nanoaberturas plasmônicas coaxiais (NAPCs) propostas neste trabalho. Estas nanoestruturas consistem de um filme de prata (espessura t) perfurado coaxialmente e depositado sobre de um substrato dielétrico (SiO_2). As perfurações (ou nanoaberturas coaxiais) no filme metálico são de dois tipos: uma NAPC-C (Figura 2.8a), caracterizada pelos seus raios interno, r , e externo, R ; e uma NAPC-E (Figura 2.8b), caracterizada pelos seus semi-ramos menores, r e R , e maiores, r' e R' . Os furos cilíndrico e elíptico foram preenchidos com SiO_2 . Para facilitar a apresentação dos resultados, foram definidos os seguintes parâmetros geométricos: o diâmetro médio $D = r + R$ para as NAPCs-C, e a excentricidade média $e = \sqrt{1 - \bar{R}^2/\bar{r}^2}$ para NAPCs-E com $\bar{R} = (R + R')/2$ e $\bar{r} = (r + r')/2$. Estes parâmetros junto com a espessura do filme metálico representam os parâmetros mais importantes deste tipo de nanoestrutura. Sintonizando esses parâmetros poderemos controlar as propriedades ópticas (ressonâncias no espectro de transmissão) de tais nanoaberturas coaxiais. Opticamente, excitar os plasmons de superfície nos canais de ambas nanoestruturas, NAPC-C e NAPC-E, exige sua interação com uma fonte de luz externa sob incidência normal (Figura 2.8c)

que neste caso será uma luz linearmente polarizada (LP) com constante de propagação k_z . Isto é, o campo elétrico pode ser paralelo ao eixo X ou ao eixo Y. A luz transmitida por estas nanoaberturas será medida a poucos nanômetros acima do dispositivo num plano transversal $Z = Z_0$ (Figura 2.8c). Enquanto a polarização do campo elétrico é irrelevante para NAPCs-C, será necessário considerar duas polarizações para NAPCs-E (campo elétrico paralelo ao semi-eixo maior e campo elétrico paralelo ao semi-eixo menor) e, com isso, pode-se caracterizar opticamente a NAPC-E.

Figure 2.8: NAPCs compostas de um filme de Ag (perfurado) de espessura t sobre um substrato de SiO_2 . a) Perfuração coaxial com formato cilíndrico e parâmetros geométricos r e R . b) Perfuração coaxial com formato elíptico e parâmetros geométricos r , r' , R e R' . c) Abertura iluminada com luz LP paralelo ao eixo X ou eixo Y.

A Figura 2.9 mostra os domínios computacionais de simulação para as NAPCs-E utilizando o software comercial Lumerical FDTD-Solutions 8.6, Canada. Esse software utiliza algoritmos iterativos baseados no método de diferenças finitas no domínio do tempo (FDTD, sigla do inglês, Finite Difference Time Domain) para resolver as equações de Maxwell em 2D e 3D (discretizando ambos os domínios, espaço e tempo) para dispositivos nanofotônicos. FDTD é um método “ab-initio” para problemas de interação entre luz e matéria (sem invocar a mecânica quântica) e foi introduzido primeiramente por Yee (YEE, 1966) e posteriormente desenvolvido por Taflov e Hagness (TAFLOVE; HAGNESS, 1995). Este é um método versátil e de fácil implementação, amplamente utilizado como uma técnica “standard” de modelagem computacional e, por conseguinte, está muito bem documentado na literatura científica (HAO; MITTRA, 2009, LI; HUANG, 2013).

Uma vista em perspectiva da caixa de simulação 3D (interface gráfica em Lumerical FDTD-Solutions) é mostrada na Figura 2.9a, juntamente com todos os monitores de campo, potência e fonte da luz incidente (linhas amarelas) – a seta rosa indica a direção da propagação da onda incidente e as setas azuis indicam a polarização do campo elétrico incidente $\mathbf{E}_0$. Os monitores de campo executam transformadas discretas de Fourier para calcular as componentes dos campos elétricos e magnéticos dentro e fora da nanoestrutura em função da frequência angular (ω) ou comprimento de onda (λ).

Figure 2.9: a) Vista em perspectiva da caixa de simulação 3D com os respectivos monitores. b) Vista inclinada mostrando o arranjo periódico das nanoaberturas (condições de periodicidade nos eixos X e Y). Uma fonte de luz LP é incidida de embaixo do dispositivo. c) Vista em seção transversal (plano xz) do domínio computacional com PMLs no eixo Z.

Calculado às transformadas, nós podemos obter os perfis de distribuição das componentes dos campos eletromagnéticos próximos transversais, $E_i(\lambda)$ e $H_i(\lambda)$, para $i = x, y, z$. Os monitores de potência calculam a potência transmitida pela nanoapertura utilizando a fórmula $P(\lambda) = 1/2 \int \text{Re} \{ \mathbf{E}(\lambda) \times \mathbf{H}(\lambda) \} \cdot d\mathbf{S}$. Evidentemente a integração deve ser entendida como uma operação discreta e daí são extraídos o coeficiente de transmissão $T(\lambda) = P_z^{\text{monitor}}(\lambda) / P_z^{\text{fonte}}(\lambda)$, reflexão $R(\lambda) = -T(\lambda)$, e absorção, $A(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda)$. O comprimento de onda λ da luz incidente cobre a faixa de 300 a 1200 nm (visível e IV-próximo).

Em adição, a Figura 2.9b apresenta uma vista inclinada das nanoaberturas no plano XY e, também, o campo elétrico incidente sobre o dispositivo. Condições de periodicidade foram impostas (nanoaberturas periodicamente distribuídas), tanto no eixo X como no eixo Y com um período de 400 nm. Este período longo foi escolhido para garantir a não interação entre nanoaberturas de maneira que a resposta óptica do sistema seja exclusivamente de uma nanoabertura individual. No que se refere ao eixo Z foi necessário colocar camadas perfeitamente absorventes (PMLs, da sigla em inglês, Perfectly Matched Layers), suficientemente longe da nanoabertura para evitar efeitos de reflexão tanto da luz transmitida com da luz refletida (Figura 2.9c). Importante mencionar que em todas as simulações foi utilizado um índice de refração de 1,33 (água) correspondente ao meio hospedeiro (região limitada pela caixa de simulação em ausência da nanoestrutura). A discretização espacial de todo o volume computacional foi feita utilizando uma malha 3D com volume da célula unitária dado por $\Delta x \times \Delta y \times \Delta z = 2 \times 2 \times 3 \text{ nm}^3$ e condição de estabilidade de $\Delta t = 0,5 \text{ fs}$. Os parâmetros elétricos dos materiais utilizados, Ag e SiO₂, foram tomados do banco de dados do Lumerical FDTD-Solutions. Por exemplo, os dados experimentais da permissividade elétrica da prata (JOHNSON; CHRISTY, 1972) foi

ajustada automaticamente utilizando um modelo de multicoeficientes com 6 coeficientes e uma tolerância de 0,1 na faixa de comprimento de onda entre 300 e 1200 nm. Já para o óxido de silício, SiO_2 , usou-se apenas um valor constante para a permissividade elétrica, $\varepsilon_{ox}/\varepsilon_m = 2,14$.

2.3.2 NAPCs com simetria cilíndrica (NAPCs-C)

A Figura 2.10 mostra os espectros de transmissão (T), reflexão (R) e absorção (A) para NAPCs-C caracterizadas geometricamente pela sua espessura fixa $t = 150$ nm; raios interno, r , e externo, R , variáveis; e espessura do anel fixo $R - r = 25$ nm. Os valores geométricos t e $R - r$ foram escolhidos por razões experimentais, isto é, recentemente foi reportada a fabricação de tais nanoaberturas em filmes finos de ouro com $t > 100$ nm e $R - r > 10$ nm (YOO et al., 2018). Os parâmetros r e R foram variados (mantendo fixo $R - r$) com o objetivo de sintonizar os picos ressonantes nos espectros de transmissão dentro da faixa do espectro visível e IV-próximo. Uma luz LP paralelo ao eixo X foi incidida sobre a nanoabertura e dois monitores foram colocados para coletar os dados, um para T (monitor acima da nanoabertura) e outro para R (monitor embaixo da nanoabertura), A foi calculado pela equação $A = 1 - T - R$.

Como definido anteriormente, o diâmetro meio $D = r + R$ é o parâmetro geométrico principal para caracterizar a NAPC-C (ver o inset da Figura 2.10a). Evidentemente, as escalas métricas de r , R estão em nanômetros, e com o intuito de facilitar a nomenclatura prescindiremos da sua unidade mantendo só para D . Por exemplo, o espectro mostrado na Figura 2.10a corresponde a uma NAPC-C com parâmetros $(r, R) = (20, 45)$ e, por conseguinte, $D_1 = 65$ nm, já o espectro mostrado na Figura 2.10b corresponde a outra NAPC-C com $(r, R) = (30, 55)$ e $D_2 = 85$ nm, e assim, sucessivamente até finalizar com a Figura 2.10f que corresponde ao espectro de uma NAPC-C com $(r, R) = (70, 95)$ e $D_6 = 165$ nm.

O espectro da Figura 2.10a com $D = 65$ nm mostra uma baixa transmissão ($T_{max} = 0,1$) e, por tanto, uma alta absorção ($A_{max} = 0,8$) na faixa do espectro visível. Essa elevada absorção é devido, em parte, à perda intrínseca do metal ($\text{Im}\{\varepsilon_{Ag}\} \sim 0,3$) e a geração de plasmons espúrios (em toda a estrutura) com curto comprimento de propagação. Além disso, o fraco acoplamento entre o momentum da luz incidente e o momento dos plasmons na superfície cilíndrica coaxial (plasmons de superfície cilíndricos) resulta em uma baixa transmissão, uma vez que o ajuste entre esses momentos depende estritamente dos parâmetros geométricos da abertura (BAIDA; VAN LABEKE, 2002).

Dos espectros de transmissão das Figuras 2.10b-f pode-se observar claramente que à medida que o tamanho radial da nanoabertura cilíndrica aumenta ($D > 65$ nm), o acoplamento entre os momentos se acentua ressonantemente sinalizando uma intensificação local e extraordinária da transmissão de luz (revelados nos primeiros dois picos

Figure 2.10: Espectros de transmissão (T), reflexão (R) e absorção (A) para NAPCs-C (com D variável). Uma fonte de luz LP paralelo ao eixo X é incidida sobre a nanoestrutura. As espessuras do filme de Ag e anel dielétrico foram fixados em $t = 150$ nm e $R - r = 25$ nm, respectivamente, com r e R variáveis. Definimos o diâmetro médio, $D = r + R$, como parâmetro geométrico principal, e será utilizado como rótulo. a) $D_1 = 65$ nm, b) $D_2 = 85$ nm, c) $D_3 = 105$ nm, d) $D_4 = 125$ nm, e) $D_5 = 145$ nm e f) $D_6 = 165$ nm. No inset da Figura a) é mostrado a representação esquemática da NAPC-C (célula unitária 3D) indicando seu parâmetro variável principal D .

M0 e M1) através da nanoabertura coaxial, visto que não existe interação mútua entre nanoaberturas (SALEH; DIONNE, 2012). No que diz respeito a reflexão, esta diminui drasticamente ($R \sim 0$) ao redor dos picos máximos de transmissão, assim como também acontece com o coeficiente de absorção ($A \sim 0,35$) ao passo que os picos M0 e M1 se deslocam para o IV-próximo. Estudos previos sugeriram que esses picos estão estritamente relacionados a um modo fundamental não propagante (0-harmônico), pico de maior comprimento de onda (M0); e a um modo guiado propagante (1-harmônico), correspondente a oscilações plasmônicas dentro do canal cilíndrico da nanoabertura, diretamente relacionado ao modo ressonante M1 dentro de uma cavidade Fabry-Perot. De fato, em dispositivos reais Fabry-Perot não existe o 0-harmônico por corresponder à frequência de

corde ($kz = 0$). Mais adiante mostraremos que o 0-harmônico, realmente, é um modo não propagante, isto é, a posição do pico de transmissão é independente da espessura do filme metálico, além de apresentar uma distribuição uniforme da intensidade de luz dentro da abertura anular. É importante mencionar também que a posição do pico M1 correspondente ao 1-harmônico permanece quase inalterável (ao redor de 750 nm) para $D > 125$ nm (Figuras 2.10d-f). Tal característica torna o dispositivo robusto em relação ao parâmetro D e implica muitas vantagens no projeto e fabricação de dispositivos ópticos baseados neste tipo de nanoestrutura.

A Figura 2.11 mostra os histogramas construídos para o fator de intensificação do campo próximo, $\|\mathbf{E}\|^2 / \|\mathbf{E}_0\|^2$, nos comprimentos de onda λ_0 (0-harmônico) e λ_1 (1-harmônico), calculados num plano $Z = Z_0$ acima da nanoabertura coaxial (ver o inset da Figura 2.11b) e correspondente aos modos M0 e M1, respectivamente. Os histogramas estão em função do parâmetro D_i , para $i = 1, 2, \dots, 6$, e o fator de intensificação foi normalizado à intensidade da luz incidente $\|\mathbf{E}_0\|^2$ em ausência da nanoestrutura.

Figure 2.11: Histogramas do fator de intensificação do campo próximo, $|\mathbf{E}|^2/|\mathbf{E}_0|^2$, nos comprimentos de onda λ_0 (corde) e λ_1 (ressonância), avaliados num plano $Z = Z_0$ acima da nanoabertura e correspondentes aos modos M0 e M1 do espectro de transmissão para vários D_i com $i = 1, 2, \dots, 6$. a) $Z_0 = 20$ nm, b) $Z_0 = 15$ nm, c) $Z_0 = 10$ nm, d) $Z_0 = 5$ nm. Os insets das Figuras b) e c) representam, respectivamente, um diagrama esquemático da nanoabertura vista no plano XZ (caracterizada por D) e o fator de intensificação máximo $|\mathbf{E}_{max}|^2$ como função da distância Z . As barras em cada histograma estão rotuladas por λ_0 e λ_1 como mostrado na Figura a).

É simples perceber que todos os histogramas, $Z_0 = 20$ nm (Figura 2.11a), $Z_0 = 15$ nm (Figura 2.11b), $Z_0 = 10$ nm (Figura 2.11c) e $Z_0 = 5$ nm (Figura 2.11d), são qualitativamente equivalentes, isto é, dependem só da escala do fator $\|\mathbf{E}\|^2 / \|\mathbf{E}_0\|^2$. Mas, do ponto de vista quantitativo (média estatística), existe uma relação exponencial entre $\|\mathbf{E}_{max}\|^2$ (quando $\|\mathbf{E}_0\|^2 = 1$) e a distância Z (ver o inset da Figura 2.11c) para ambos os modos M0 e M1, ou seja, quanto mais nos afastamos nanométricamente da nanoabertura coaxial ($Z > 0$), o fator de intensificação decai exponencialmente. Tal característica é própria dos campos evanescentes.

Uma inspeção visual da Figura 2.11d ($Z_0 = 5$ nm) revela claramente uma diminuição do fator de intensificação correspondente ao modo M0 ao passo que aumentamos D ($D_i > D_{i-1}$) devido ao aumento da largura de banda do seu pico associado (Figura 2.10). Pelo contrario, o fator de intensificação associado ao modo propagante M1 permanece quase inalteravel (barras do mesmo tamanho para $D_i > D_2$ com $i > 2$) para as várias NAPCs-C, fato que mostra a independência do fator de intensificação com o aumento de D da NAPC-C.

As Figuras 2.12a e 2.12b mostram as distribuições de intensidade do campo elétrico no plano XZ da nanoabertura para os comprimentos de onda $\lambda_0 = 1108$ nm (modo M0) e $\lambda_1 = 755$ nm (modo M1) do espectro de transmissão, respectivamente, correspondente à NAPC-C D_5 . A escolha desta nanoabertura não é particular uma vez que a maioria das NAPCs apresentam quase o mesmo fator de intensificação máximo (~ 600).

Figure 2.12: Distribuição de intensidade do campo elétrico no plano XZ da nanoabertura plasmônica coaxial D_5 para a) $\lambda_0 = 1108$ nm e b) $\lambda_1 = 755$ nm. c) Vista transversal (plano XY) da distribuição de intensidade nos planos $Z = 5, 10, 15$ e 20 nm para λ_1

Como foi muito bem reportado por Saleh e Dionne (SALEH; DIONNE, 2012), a distribuição de intensidade no comprimento de onda λ_1 (Figura 2.12b) corresponde a uma ressonância dipolar, podendo ser verificado usando cálculos analíticos de uma guia de onda infinita com os mesmos parâmetros geométricos da nanoestrutura coaxial. Entretanto que a distribuição de intensidade no comprimento de onda λ_0 (Figura 2.12a) é uniforme dentro da nanoabertura anular, fato que indica que o modo M0 não é um modo ressonante (ou propagante) dentro da cavidade.

A Figura 2.12c exibe uma vista de planta (vista de acima da nanoabertura coaxial) da distribuição de intensidade do campo elétrico (plano XY) no comprimento de onda ressonante λ_1 do modo dipolar às distâncias $Z = 5, 10, 15$ e 20 nm acima da nanoabertura. Estas distribuições mostram a mesma tonalidade de cores para a intensificação de campo, no entanto, estas devem ser vistas segundo a lei de queda exponencial entre $|\mathbf{E}_{max}|^2$ e Z . Isto é, para o plano $Z = 5$ nm se atinge um máximo de intensificação $|\mathbf{E}_{max}|^2 \sim 600$; para $Z = 10$ nm um máximo de $|\mathbf{E}_{max}|^2 \sim 200$; para $Z = 15$ nm um valor de $|\mathbf{E}_{max}|^2 \sim 100$; e para $Z = 20$ nm uma intensificação de $|\mathbf{E}_{max}|^2 \sim 50$. Note também que nos planos transversais $Z = Z_0 \in [5, 10]$, a intensificação de campo próximo oscila entre 200 e 600 (máximos valores atingidos para uma NAPC-C com D variável). Em outras palavras, quanto mais perto da nanoabertura estivermos tanto mais localizado fica o campo elétrico para uma polarização paralelo ao eixo X (Figura 2.12c para $Z = 5$ nm).

A Figura 2.13 mostra os espectros de transmissão (T), reflexão (R) e absorção (A) para NAPCs-C caracterizadas agora pela espessura do filme metálico t (variável entre 200 e 450 nm), mantendo fixos o diâmetro médio $D = 145$ nm ($r = 60$ nm e $R = 85$ nm) e a espessura do anel $R - r = 25$ nm. A escolha dos parâmetros foi para garantir que o modo não propagante M0 e modos propagantes M1, M2 e M3 nos espectros de transmissão apareçam na faixa do espectro visível e IV-próximo. Naturalmente, os espectros T , R e A foram registrados quando a luz LP foi paralelo ao eixo X e correspondem à ordem alfabética das espessuras do filme metálico $t_i = 200 + 50i$ nm, para $i = 0, 1, \dots, 5$.

Em contraste com os espectros de transmissão da Figura 2.10, onde o pico M0 deslocou-se desde o visível até o IV-próximo. Os espectros de transmissão da Figura 2.13 (t variável) mostram agora um pico M0 invariável posicionalmente (a posição de M0 é independente da espessura do filme) e centrado em aproximadamente $\lambda_c = 1120$ nm (comprimento de onda de corte). Este resultado confirma fortemente a característica não propagante do modo fundamental M0, além de observar um decremento na sua intensidade ao aumentarmos a espessura do filme. De fato, para espessuras micrométricas pode ser mostrado que a posição de M0 (com baixa amplitude) coincide com λ_c .

Contrariamente, o pico M1 correspondente ao modo propagante na ressonância dipolar se desloca mais rapidamente para o infravermelho próximo conforme aumentamos a espessura t sendo, por tanto, uma característica de um modo propagante. Um aspecto

Figure 2.13: Espectros de transmissão (T), reflexão (R) e absorção (A) para NAPCs-C com t variável quando esta interatua com uma fonte de luz linearmente polarizada paralelo ao eixo X. Estas nanoaberturas estão estritamente caracterizadas pela espessura do filme metálico t variável, mantendo fixos o diâmetro médio, $D = 145$ nm, e a espessura do anel anular, $R - r = 25$ nm. a) $t = 200$ nm, b) $t = 250$ nm, c) $t = 300$ nm, d) $t = 350$ nm, e) $t = 400$ nm e f) $t = 450$ nm. O inset de a) é mostrado a representação esquemática da célula unitária ou NAPC-C indicando o parâmetro t .

muito importante que deve ser mencionado em relação as Figuras 2.13a-c (t entre 200 e 300 nm) é o surgimento de um novo modo propagante quadrupolar ou 2-harmônico (pico de ressonância M2) que, similar ao modo M1, desloca-se para comprimentos de onda maiores conforme aumentamos a espessura t . Outrossim, incrementando t de 300 e 450 nm (Figuras 2.14d-f) um outro modo propagante 3-harmônico (pico de ressonância M3) surge com semelhantes características ressonantes aos modos M1 e M2. Uma das principais vantagens dos dispositivos plasmônicos baseados nestas nanoaberturas coaxiais mudando apenas a espessura t é que podemos explorar não só o simples modo ressonante M1, senão os outros modos plasmônicos de ordem superior.

A Figura 2.14 mostra os histogramas do fator de intensificação do campo próximo no plano $Z = Z_0$ (ver inset da Figura 2.14b) para todos os modos M0, M1, M2 e M3 do

espectro de transmissão como função da espessura t_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) da NAPC-C. Neste caso, também, os histogramas construídos ($Z_0 = 20 - 5i$, com $i = 1, 2, 3$) só dependem da escala do fator $\|\mathbf{E}\|^2 / \|\mathbf{E}_0\|^2$, com uma relação exponencial entre $\|\mathbf{E}_{max}\|^2$ e a distância Z para os três modos propagantes (ver inset da Figura 2.14c). Note que quanto mais perto da nanoestrutura ($Z < 10$ nm) uma diferença bastante significativa em $\|\mathbf{E}_{max}\|^2$ para os três modos ressonantes pode ser observado. Para $Z > 10$ nm essa diferença torna-se pequena. Os fatores de intensificação correspondentes aos modos M1, M2 e M3 decaem exponencialmente convergindo para um único fator de ~ 25 para $Z > 20$ e $Z < 30$. Isso mostra a natureza evanescente dos modos ressonantes.

Dos histogramas da Figura 2.14d ($Z = 5$ nm) pode ser notado que NAPCs-C com $t > 400$ nm apresentam canais multirressonantes com os maiores fatores de intensificação do campo próximo (~ 350).

Figure 2.14: Histogramas do fator de intensificação do campo próximo num plano $Z = Z_0$ acima da nanoestrutura correspondentes aos modos M0, M1, M2 e M3 do espectro de transmissão para nanoaberturas com espessura t variável. a) $Z_0 = 20$ nm, b) $Z_0 = 15$ nm, c) $Z_0 = 10$ nm, d) $Z_0 = 5$ nm. Os insets das Figuras b) e c) representam, respectivamente, um diagrama esquemático da nanoapertura vista no plano XZ (caracterizada por t) e o fator de intensificação máximo $\|\mathbf{E}_{max}\|^2$ versus a distância Z nos comprimentos de onda das ressonâncias λ_1 , λ_2 e λ_3 (nanoabertura com $t = 450$ nm). Esses comprimentos de onda ressonantes estão colocados acima das barras da Figura a).

As Figuras 2.15a e 2.15b mostram a distribuições de intensidade do campo elétrico num plano XZ da nanoabertura coaxial nos comprimentos de onda da ressonância quadrupolar, $\lambda_2 = 853$ nm, e sextupolar $\lambda_3 = 708$ nm, do espectro de transmissão, respectivamente, correspondientes à nanoabertura plasmônica coaxial com $t = 450$ nm (Figura 2.13f). A escolha desta nanoapertura coaxial foi porque esta apresenta elevados fatores de intensificação principalmente nos modos propagantes M2 e M3, e cuja distribuição de campo aparece bem definida. Resultados semelhantes de propagação de modos quadrupolar e sextupolar num nanobastão metálico foram reportados por Liaw e seus colaboradores (LIAW et al., 2012).

Figure 2.15: Distribuição de intensidade do campo elétrico num plano XZ da nanoabertura coaxial t_6 em a) $\lambda_0 = 853$ nm e b) $\lambda_1 = 708$ nm. c) Distribuição de intensidade do campo elétrico transversal acima da nanoabertura a uma distância de $Z = 5, 10, 15$ e 20 nm

Interessante enfatizar que a diferença entre sistemas de aberturas coaxiais e simples nanobastões é que o primeiro tem mais graus de liberdade, podendo, assim, sintonizar campos eletromagnéticos próximos com mais facilidade. A Figura 2.15c mostra a distribuições de intensidade do campo elétrico transversal (plano XY) às distâncias de $Z = 5, 10, 15$ e 20 nm. Estas distribuições são qualitativamente similares aquelas da Figura 2.12c (nanoaberturas com D variável) com a única diferença no fator de escala (intensificação de campo) que no caso atinge um valor máximo de ~ 350 . Foi observado que tanto para λ_2 e λ_3 foram obtidas as mesmas distribuições de campo elétrico transversais com valores muito próximos de intensificação a $Z_0 = 5$ nm. Propriedades de decaimento exponencial

e localização do campo elétrico perto da nanoestrutura por parte dos modos propagantes M2 e M3 permanecem sendo válidas tal igual ao modo M1.

Outro parâmetro geométrico importante que permite criar multirressonâncias numa NAPC-C é o raio interno da nanoabertura (ou espessura do anel dielétrico, $R - r$). Na Figura 2.16 são mostrados os espectros de transmissão (T), reflexão (R) e absorção (A) para NAPCs-C caracterizadas pelo raio externo, $R = 90$ nm, espessura do filme metálico, $t = 400$ nm, e raio interior, r , variável entre 45 e 70 nm.

Figure 2.16: Espectros de transmissão (T), reflexão (R) e absorção (A) para NAPCs-C com r variável. Estas nanoaberturas estão caracterizadas por r (raio interior) variável, raio exterior, $R = 90$ nm, e espessura do filme metálico, $t = 400$ nm. a) $r = 45$ nm, b) $r = 50$ nm, c) $r = 55$ nm, d) $r = 60$ nm, e) $r = 65$ nm e f) $r = 70$ nm. No inset da Figura a) é mostrado a nanoabertura coaxial indicando o parâmetro r .

Diferente dos espectros das Figuras 2.10 e 2.13, neste caso (Figura 2.16) é observado um deslocamento conjunto de todos os modos M0, M1, M2 e M3 para o IV-próximo a medida que r aumenta (ou $R - r$ diminui mantendo fixo R). Dito de outra forma, à medida que a espessura do anel é afinado de 45 nm a 20 nm os modos propagantes são confinados a um volume menor e como consequência disso são deslocados para comprimentos de onda

maiores, porém mantendo o largura de banda e a intensidade dos modos M0, M1 e M2 quase constantes. Como pode ser percebido das Figuras 2.16d-f, conforme confinamos o anel dielétrico um outro modo M3 emerge. Note que afinando ainda mais a espessura do anel, por exemplo a 10 nm, outro modo propagante M4 (4-harmônico) surge também, porém a baixa transmissão dificulta a sua visualização e utilização como fonte de campo próximo. Do ponto de vista experimental, o projeto desse tipo de nanoestrutura com $R - r < 20$ nm é muito desafiante já que seria necessário técnicas litográficas não ópticas para sua fabricação. Na próxima seção desta tese, mostraremos uma outra abordagem para intensificar os modos ressonantes sem ter que recorrer às nanoestruturas coaxiais com $R - r < 20$ nm.

A Figura 2.17 mostra os histogramas do fator de intensificação do campo elétrico nos planos $Z = 20$ nm (Figura 2.17a), $Z = 15$ nm (Figura 2.17b), $Z = 10$ nm (Figura 2.17c) e $Z = 5$ nm (Figura 2.17d) para todos os modos M0, M1, M2 e M3 como função de raio interior $r_i = 45 + 5i$ da nanoabertura, onde $i = 0, 1, 2, 3, 4, 5$. Os comprimentos de onda ressonantes de cada modo estão indicados acima das barras da Figura 2.17a.

Figure 2.17: Histogramas do fator de intensificação do campo próximo num plano $Z = Z_0$ acima da nanoestrutura correspondentes aos modos M0, M1, M2 e M3 do espectro de transmissão para NAPCs-C com raio interno r variável. a) $Z_0 = 20$ nm, b) $Z_0 = 15$ nm, c) $Z_0 = 10$ nm, d) $Z_0 = 5$ nm. Os insets das Figuras b) e c) mostram, respectivamente, um diagrama esquemático da nanoabertura vista no plano XZ e $\|\mathbf{E}_{max}\|^2$ como função da distância Z nos comprimentos de onda λ_1 , λ_2 e λ_3 para a NAPC-C com $r = 70$ nm.

Como já foi mencionamos anteriormente, ao estreitar o anel dielétrico da nanoabertura o fator $\|\mathbf{E}_{max}\|^2$ permanece quase inalterável para os modos M0, M1 e M2 (~ 300), enquanto que para o modo M3 seu fator de intensificação vai aumentando de 90 (NAPC-C com $r_3 = 60$ nm) para 300 (NAPC-C com $r_5 = 70$ nm) no plano $Z = 5$ nm (ver Figura 2.17d). Se fixarmos a espessura do anel dielétrico em $R - r = 20$ nm, podemos ver a relação exponencial entre o fator de intensificação máximo e a distância Z para os modos M1, M2 e M3. Sendo indistinguível, neste caso, para os modos M1, M2 e M3 (ver inset da Figura 2.17c). Isso sugere que podemos usar três tipos de comprimento de onda, neste caso, $\lambda_1 = 1027$ nm, $\lambda_2 = 853$ nm, e $\lambda_3 = 708$ nm para excitar plasmôns com as mesmas características de intensificação o campo elétrico ~ 300 (Figura 2.17d, NAPC-C com $r = 70$ nm). Finalmente, as distribuições de intensidade do campo elétrico no plano XZ e no plano XY de uma NAPC-C com $r = 70$ nm são qualitativamente similares às Figuras 2.12 (modos M0 e M1) e 2.15 (modos M2 e M3) mudando apenas a escala do fator de intensificação e as posições dos picos ressonantes.

Os resultados até aqui apresentados mostram que é possível sintonizar eficientemente o fator de intensificação do campo elétrico nas proximidades da nanoabertura com um máximo de 600. Foi possível modular as posições dos picos ressonantes numa faixa ampla de comprimentos de onda (entre 600 e 1300 nm), e fomos capazes de criar canais multirressonantes nos dispositivos mudando apenas os parâmetros geométricos principais da NAPC-C (D , t e r). Vale a pena mencionar que o volume de confinamento dos pontos quentes (regiões onde se focaliza o campo elétrico) permanecem inalterados sob mudanças desses parâmetros como se mostra nas Figuras 2.12c e 2.15c.

2.3.3 NAPCs com simetria elíptica (NAPCs-E)

Nanoestruturas metálicas com formato elíptico foram reportados na literatura por seu potencial uso em metamateriais ópticos, superlentes e PNOs. A peculiaridade dessas estruturas está no fato de que estas podem ser consideradas aberturas onde foi quebrada a simetria ou estruturas coaxiais genéricas caracterizadas pela sua excentricidade e ($e = 0$ para aberturas cilíndricas). Seja qual for o caso a considerar, é fato que ao incidir luz LP sobre uma NAPC-E deve ser considerado a polarização do campo elétrico, dito de outro modo, as propriedades ópticas de nanoaberturas elípticas (coeficientes de transmissão, reflexão e absorção) dependem da polarização da onda incidente.

A Figura 2.18 mostra gráficos do fator de intensificação do campo elétrico próximo, $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 / \|\mathbf{E}_0\|^2$, como função da excentricidade de uma NAPC-E. Os fatores de intensificação foram calculados nos planos $Z = 5$ nm e $Z = 10$ nm acima da nanoabertura, para todos os modos propagantes M1, M2, M3, e para as duas possíveis polarizações do campo elétrico: $\mathbf{E}$ paralelo ao semi-eixo maior da nanoabertura (insets das Figuras 2.18a, 2.18c e 2.18e) e $\mathbf{E}$ paralelo ao semi-eixo menor (insets das Figuras 2.18b, 2.18d e 2.18f).

Figure 2.18: Fatores de intensificação do campo elétrico como função da excentricidade da NAPC. O fator de intensificação foi calculado nos planos $Z = 5\text{ nm}$ e $Z = 10\text{ nm}$ para aos modos M1, M2 e M3, considerando as duas polarizações do campo elétrico. a), c), e) Campo elétrico paralelo ao semi-eixo maior da nanoabertura, $\mathbf{E} \parallel X$, e b), d), f) Campo elétrico paralelo ao semi-eixo menor da nanoabertura, $\mathbf{E} \parallel Y$. Foram escolhidas três NAPCs-C: a), b) D_5 ; c), d) t_5 ; e e), f) r_5 . As linhas contínuas correspondem a $Z = 5\text{ nm}$ e as pontilhadas a $Z = 10\text{ nm}$. Os insets em a), c) e e) são representações esquemáticas do processo de transmissão para $\mathbf{E} \parallel X$ e os insets em b), d) e f) são representações esquemáticas do processo de transmissão para $\mathbf{E} \parallel Y$.

O ponto de partida foi escolher três NAPCs-C otimizadas em relação a focalização e intensificação do campo elétrico próximo: NACP-C D_5 da Figura 2.11d, NACP-C t_5 da Figura 2.14d e a NACP-C r_5 da Figura 2.17d, todas com excentricidade nula por terem simetria cilíndrica. Dos gráficos das Figuras 2.18a, 2.18c e 2.18e (as três NAPCs com polarização $\mathbf{E} \parallel X$) podemos claramente observar um aumento apreciável no fator de intensificação de campo, principalmente para o plano $Z = 5$ nm em todos os modos propagantes M1, M2 e M3, a medida que aumentamos a excentricidade da abertura (NAPCs-E). Tal efeito de intensificação foi devido ao confinamento dos plasmons nas regiões muito próximas da nanoabertura ($Z < 5$ nm) sendo, portanto, um fenómeno de ondas evanescentes que decaem muito mais rápido do que aquelas ondas evanescentes geradas nas proximidades de NAPCs-C. É importante mencionar que, embora a intensificação de campo elétrico para distâncias $Z < 5$ nm sejam muito elevadas (> 2000), o tamanho finito das macromoléculas que usaremos para aprisioná-las impedem considerar campos próximo na região $Z < 5$ nm. Com esta importante consideração, o fator de intensificação máximo atingido (para $Z = 5$ nm) com uma NACP-E de excentricidade de $\sim 0,93$ (Figura 2.18a) foi de ~ 2000 para modo M1 (quatro vezes mais alto se comparado com NAPCs-C). Já para $Z = 10$ nm, o fator de intensificação dobrou (~ 500).

Por outro lado, para $\mathbf{E} \parallel Y$ (Figura 2.18b), o fator $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 / \|\mathbf{E}_0\|^2$ permanece quase constante a medida que aumentamos a excentricidade da nanoabertura, mostrando mais uma vez robustez nos dispositivos baseados em NACP-E. Um detalhe importante que deve ser mencionado é com relação a posição do pico ressonante M1 a medida que varia a excentricidade. No primeiro caso (Figuras 2.18a, $\mathbf{E} \parallel X$), houve um ligero aumento no comprimento de onda ressonante de 755 nm (NACP-C) para 775 nm (NACP-E) com uma diminuição na largura de banda. No segundo caso, mostrado Figuras 2.18b ($\mathbf{E} \parallel Y$), é notado que conforme a excentricidade vai aumentando o pico ressonante M1, além de diminuir sua posição para comprimentos de onda menores (de 755 para 700 nm), seu fator de intensificação permanece quase invariável.

Mecanismos de intensificação de campo elétrico similares podem ser aplicados aos modos M2 e M3 para as outras NAPCs-E, t_5 (Figuras 2.18c e 2.18d) e r_5 (Figuras 2.18e e 2.18f), com diferenças quantitativas, principalmente, no fator de intensificação e posição dos picos ressonantes. Por exemplo, se considerarmos a NACP-E da Figura 2.18c (ou Figura 2.18e) observamos um aumento no fator de intensificação de campo nos três modos M1, M2 e M3 ao passo que aumenta a excentricidade da nanoabertura, atingindo valores máximos em $\sim 0,89$ para $Z = 5$ nm. Porém, mudando a polarização da luz, $\mathbf{E} \parallel Y$ (Figura 2.18d e 2.18f), uma queda no fator de intensificação é observado devido a uma baixa transmissão de luz pela abertura. Para sintetizar os dados correspondentes à Figura 2.18 e apresentá-los de forma mais concisa foram construídas três Tabelas (Tabela 2.2, 2.3 e 2.4) onde são mostrados todos os valores numéricos correspondentes ao fator

Table 2.2: Fator de intensificação de campo para a NAPC-E D_5 com 0,93.

$D_5(\mathbf{0,93})$	M1(809 nm)	M2(...)	M3(...)
5 nm	2000	–	–
10 nm	500	–	–

Table 2.3: Fator de intensificação de campo para a NAPC-E t_5 com 0,89.

$t_5(\mathbf{0,89})$	M1(935 nm)	M2(850 nm)	M3(758 nm)
5 nm	1200	780	370
10 nm	375	180	73

de intensificação do campo elétrico nos planos transversais $Z = 5$ nm e $Z = 10$ nm para as três NAPCs-E: D_5 com excentricidade de 0,93 (Tabela 2.2); t_5 com excentricidade de 0,89 (Tabela 2.3) e r_5 com excentricidade de 0,89 (Tabela 2.4), para os comprimentos de onda ressonantes correspondentes aos modos M1, M2 e M3.

As tabelas estão formadas por quatro colunas e dois linhas. Nas três colunas foram colocadas os modos propagantes M1, M2 e M3 com seus respectivos comprimentos de onda de excitação e nas linhas foram colocadas as duas distâncias $Z = 5$ nm e $Z = 10$ nm. A Tabela 2.2 correspondente à NAPC-E $D_5(0,93)$ mostra que no comprimento de onda ressonante de 809 nm, o modo plasmônico dipolar M1 é excitado induzindo um fator de intensificação máximo de $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 \sim 2000$ no plano $Z = 5$ nm, diminuindo para 500 no plano $Z = 10$ nm. A Tabela 2.3 correspondente à NAPC-E $t_5(0,89)$ indica um máximo de $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 \sim 1200$ no plano $Z = 5$ nm em $\lambda_1 = 935$ nm, diminuindo para $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 \sim 780$ em $\lambda_2 = 850$ nm e para $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 \sim 370$ em $\lambda_3 = 758$ nm. Similarmente para o plano $Z = 10$ nm, as intensificações correspondientes aos modos M1(935 nm), M2(850 nm) e M3(758 nm) são 375, 180 e 73, respectivamente.

A Tabela 2.4 correspondente à NAPC-E $r_5(0,89)$ mostra também um máximo de $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 \sim 900$ no plano $Z = 5$ nm em $\lambda_1 = 1030$ nm, $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 \sim 750$ em $\lambda_2 = 895$ nm e para $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 \sim 450$ em $\lambda_3 = 769$ nm. Da mesma maneira para o plano $Z = 10$ nm, as intensificações correspondientes aos modos M1(1030 nm), M2(895 nm) e M3(769 nm) são 300, 220 e 120, respectivamente.

A Figura 2.19 mostra as distribuições de intensidade do campo elétrico próximo, $\|\mathbf{E}\|^2$, no plano $Z = 5$ nm (acima da NAPCs-E), nos comprimentos de onda ressonantes $\lambda_1 = 809$ nm correspondente ao modo M1 da NAPC-E D_5 com excentricidade 0,93 (Figuras 2.19a e 2.19d), $\lambda_2 = 850$ nm correspondente ao modo M2 da NAPC-E t_5 com excentricidade 0,89

Table 2.4: Fator de intensificação de campo para a NAPC-E r_5 com 0,89.

$r_5(\mathbf{0,89})$	M1(1030 nm)	M2(895 nm)	M3(769 nm)
5 nm	900	750	450
10 nm	300	220	120

(Figuras 2.19b e 2.19e), e $\lambda_3 = 769$ nm correspondente ao modo M3 da NAPC-E r_5 com excentricidade 0,85 (Figuras 2.19c e 2.19f). As distribuições de intensidade das Figuras 2.19a, 2.19b e 2.19c foram obtidas para polarização do campo elétrico paralelo ao semi-eixo maior da nanoabertura elíptica, $\mathbf{E} \parallel X$; entretanto que as distribuições mostradas nas Figuras 2.19d, 2.19e e 2.19f foram obtidas para polarização do campo elétrico paralelo ao semi-eixo menor da nanoapertura elíptica, $\mathbf{E} \parallel Y$. Claramente se observa que estas distribuições de intensidade do campo elétrico transversal para os três modos M1, M2 e M3 (das NAPCs-E mencionadas) são qualitativamente similares, mudando apenas nos fatores de intensificação de campo (ver Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4).

Figure 2.19: Distribuição de intensidade do campo elétrico próximo nos comprimentos de onda ressonantes λ_1 (modo M1), λ_2 (modo M2) e λ_3 (modo M3) no plano transversal $Z = 5$ nm para $\mathbf{E} \parallel X$ [painéis (a), (b) e (c)] e $\mathbf{E} \parallel Y$ [painéis (d), (e) e (f)].

Para o caso de nanoabertura com excentricidade de $\sim 0,9$ e luz incidente com $\mathbf{E} \parallel X$ (Figuras 2.19a-c), os PPSs propagantes foram confinados e se deslocar num guia de onda mais estreito (nanocavidade elíptica) permitindo desse modo localizar e intensificar, nos extremos do semi-eixo maior do anel elíptico, a luz transmitida pela nanoabertura (3,3 vezes mais do que NAPCs-C). A redução do volume de confinamento da energia eletromagnética é um indicador do aumento na densidade de estados nos hot spots do sistema plasmônico, e isso foi verificado pela diminuição da largura de banda dos picos ressonantes M1, M2 e M3 nos espectros de transmissão, além de um ligero deslocamento para o azul. Entretanto, as Figuras 2.19d-f correlatas a $\mathbf{E} \parallel Y$ mostram um alargamento nas regiões de alta concentração de energia e portanto, um aumento no volume de confinamento da luz transmitida (disminuição da densidade de estados nos hot spots) inviabilizando seu uso para aplicações em PNOs de alta eficiência. Note que as distribuições de campo para $\mathbf{E} \parallel Y$ são

muito similares com aquelas distribuições de campo induzidas por NAPCs-C com fatores de intensificação reduzidos pela metade para os modos M2 e M3, e permanecendo quase constante para o modo M1.

Os resultados mostrados até aqui trazem um novo enfoque da exploração de NAPCs aprimorando a intensificação de campo próximo pela simples quebra da simetria numa NAPC-C e, o mais importante, uma distribuição de intensidade quase isotrópica. Isso poderia trazer melhoras na sensibilidade de biosensores plasmônicos, otimização de meta-materiais ópticos, e no aumento da eficiência de PNOs para pequenas partículas dielétricas. Na próxima seção mostaremos o uso potencial de estas NAPCs-E para implementar PNOs de alta eficiência capazes de capturar proteínas de até 3 nm de raio, e nanopartículas de Si e Au de até 1,5 e 1 nm de raio, respectivamente.

2.4 Resultados e discussões

2.4.1 PNOs para proteínas de até 3 nm de raio

A Figura 2.20 mostra um gráfico da relação linear entre o valor absoluto do potencial óptico mínimo, $|U_{min}|$, e o fator de intensificação do campo máximo, $\|E_{max}\|^2$, para proteínas com formato esférico de 1, 2, 3, 4 e 5 nm de raio.

Figure 2.20: Relação linear entre $|U_{min}|$ e $\|E_{max}\|^2$ para proteínas de 1, 2, 3, 4 e 5 nm de raio. Os modos propagantes M1, M2 e M3 pertencem a um NAPC-C, entretanto que os modos M'1, M'2 e M'3 pertencem a uma NAPC-E.

Observe que a Figura 2.20 foi dividida em duas regiões, separado pelo fator $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 = 600$ que corresponde ao limite superior de intensificação de campo próximo gerado por uma NAPC-C. Acima de 600, com um limite superior de 2000, lhe corresponde a uma NAPC-E. Do gráfico é possível notar as limitações de aprisionamento de proteínas com raios menores que 3 nm utilizando apenas NAPCs-C ($|U_{min}| < 10k_B T/100$ mW). Já com NAPCs-E ($|U_{min}| > 10k_B T/100$ mW) é possível estender esse aprisionamento (aumentando a estabilidade e atingindo maior eficiência) para capturar proteínas de até 3 nm de raio utilizando o modo ressonante dipolar M1 e para uma ampla variedade de PNOs com $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 > 900$ (NAPCs-E D_5 , t_5 e r_5 e excentricidades de $\sim 0,9$) utilizando comprimento de onda na faixa de 800 até 1000 nm (ver Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4).

Evidentemente, os modo M1s destas PNOs podem também aprisionar estavelmente proteínas de 4 e 5 nm de raio e com menor potência da onda incidente (10 mW utilizando a NAPC-E D_5 com 0,95 de excentricidade). Conclusões similares podem ser aplicados aos modos M2s que podem aprisionar estavelmente proteínas de até 4 nm de raio como mostra a linha vermelha do gráfico 2.20. Por exemplo, NAPCs-E com excentricidade de 0,89 (t_5 e r_5) podem ser utilizadas para esse propósito utilizando uma fonte de luz incidente com $\lambda = 850$ nm. Embora NAPCs-C (modos M1s, M2s e M3s) podem ser utilizadas para aprisionar proteínas de 4 e 5 nm de raio, os modos propagantes M3s de NAPCs-E também podem ser utilizadas para o mesmo propósito, mas desta vez, com maior confinamento e maior profundidade no potencial óptico devido a uma redução local do volume dos hot spots.

A Figura 2.21a mostra curvas do potencial óptico transversal U_X e U_Y ao longo do eixo X (para $Y = 0$) e do eixo Y (para $X = \pm X_0$ nm), respectivamente, para NAPCs-C. Os potenciais ópticos foram calculados para proteínas de 4 nm de raio utilizando os modos M1s das três NAPCs-C: D_5 com $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 \sim 600$ e $\lambda_1 = 755$ nm; t_2 com $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 \sim 500$ e $\lambda_1 = 900$ nm; r_2 com $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 \sim 340$ e $\lambda_1 = 1027$ nm. Dependendo do parâmetro D da nanoabertura, os valores de X_0 podem ser ± 40 (linha contínua preta para U_X e vermelha para U_Y), ± 58 (linha tracejada preta para U_X e vermelha para U_Y) e ± 71 nm (linha pontilhada preta para U_X e vermelha para U_Y). O painel interior da Figura 2.21a mostra o potencial óptico 2D, U_{XY} , induzido pelas forças ópticas gradientes transversais F_X e F_Y (Figura 2.21b) agindo sobre uma proteína de 4 nm de raio colocada a 5 nm de distância acima da NAPC-C. Estas PNOs com dois poços de potencial tanto no eixo X como no eixo Y apresentam uma profundidade no potencial óptico entre $-11k_B T/100$ mW e $-17k_B T/100$ mW, suficiente para capturar proteínas de 4 nm de raio quando a partícula se aproxima às regiões de alta intensificação de campo próximo.

A Figura 2.21b mostra as componentes da força gradiente, F_X e F_Y , nas direções X e Y que são responsáveis pela captura da proteína na região de alta intensidade do campo elétrico, onde estas forças se cancelam mutuamente permanecendo a partícula

estável. A componente X da força gradiente máxima sobre a proteína é aproximadamente $4,8pN/100mW$, o que resulta numa armadilha óptica estável nessa direção (ver Figura 2.21c), enquanto que a componente Y desta mesma força com aproximadamente $2pN/100mW$ (ver Figura 2.21d) resulta numa armadilha menos estável nessa mesma direção. Em outras palavras, este tipo de PNO baseada em NAPC-C induz uma armadilha óptica anisotrópica em relação as componentes da força óptica ($F_X \neq F_Y$). Note também que as Figuras 2.21c e 2.21d apresentam oscilações nas componentes F_X e F_Y indicando instabilidade no processo de captura ou, em outras palavras, a existência de um limite de estabilidade e localização de proteínas de 4 nm de raio utilizando NAPCs-C como PNOs. Adicionalmente, estas NAPCs-C possuem uma FWHM nos eixos X e Y , de 40 nm e 80 nm, respectivamente, os quais representam comprimentos muito grandes dos requeridos para uma bom funcionamento e alta eficiência de uma PNO para proteínas de 4 nm de raio.

Figure 2.21: Potenciais ópticos unidimensionais U_X e U_Y para proteínas de 4 nm de raio ao longo do eixo X ($Y = 0$, curvas pretas) e ao longo do eixo Y ($X = \pm X_0$, curvas vermelhas) para três NAPCs-C (modos M'1s). O painel interior mostra o potencial óptico 2D, U_XY , criado pela NAPC-C em $X = \pm 40$ nm. b) Campos vetoriais das componentes da força óptica gradiente, F_X e F_Y , agindo sobre uma proteína de 4 nm de raio colocada a 5 nm acima da NAPC-C. c) e d) F_X e F_Y unidimensionais ao longo dos eixos X e Y , respectivamente.

A Figura 2.22a mostra as seções transversais do potencial óptico U_X e U_Y para proteínas de 4 nm de raio desta vez utilizando os modos M2s de NAPCs-E ao longo dos eixos X (para $Y = 0$) e Y (para $X = \pm X_0$ nm). Dois potenciais ópticos transversais são mostrados com valores para X_0 , ± 71 nm (linha contínua preta para U_X e vermelha para U_Y) e ± 58 nm (linha tracejada preta para U_X e vermelha para U_Y). O painel inferior da Figura 2.22a mostra o potencial óptico 2D, U_{XY} , induzido pelas forças ópticas transversais F_X e F_Y (Figura 2.22b) agindo sobre a proteína de 4 nm de raio colocada a 5 nm de distância acima da NAPC-E.

Figure 2.22: Potenciais ópticos unidimensionais U_X e U_Y para proteínas de 4 nm de raio ao longo dos eixos X ($Y = 0$, curvas pretas) e Y ($X = \pm X_0$, curvas vermelhas) para dois NAPCs-E (modos M2s). O painel interior mostra o potencial óptico 2D, U_{XY} , criado pela NAPC-E em $X = \pm 71$ nm. b) Campos vetoriais das componentes da força óptica gradiente, F_X e F_Y , agindo sobre uma proteína de 4 nm de raio colocada a 5 nm acima da NAPC-C. c) e d) F_X e F_Y unidimensionais ao longo dos eixos X e Y , respectivamente.

Diferente do caso anterior com NAPCs-C, estas nanoaberturas elípticas focalizam a luz nos extremos do seu semi-eixo maior em um volume de confinamento menor se comparado com nanoaberturas cilíndricas. Além de intensificar o campo eletromagnético ao aumentar a excentricidade da nanoabertura o campo próximo torna-se mais localizado e isotrópico. Note que esta PNO dual baseada em NAPCs-E cria dois poços de potencial ao longo do eixo X e um poço ao longo de Y com profundidades de $-23k_B T/100\text{mW}$ e $-20k_B T/100\text{mW}$, respectivamente, e são valores suficientes para aprisionar proteínas de

4 nm de raio. A diferença fundamental de estos últimos resultados está na forma bem definida das curvas de potencial óptico. Enquanto que numa PNO baseada em NAPCs-C (Figura 2.21) os poços de potencial são instáveis e possuem valores grandes de FWHM, no caso de PNO baseadas em NAPCs-E apresentam potenciais ópticos bem definidos com figuras de mérito, FWHM, bem menores, ~ 15 para o eixo X e ~ 20 nm para o eixo Y , respectivamente. Isso indica uma melhoria na eficiência de uma PNO para capturar estavelmente uma proteína de 4 nm de raio (maior confinamento e localização). Na Figura 2.22b são mostrados os diagramas vetoriais das componentes F_X e F_Y observando-se a concorrência das forças no sentido da região de elevada intensificação de campo e, pelo empilhamento do campo vetorial de forças se pode concluir que houve um aumento no confinamento na direção Y . As Figuras 2.22c e 2.22d mostram as componentes da força óptica transversal, F_X e F_Y , nas direções X e Y com valores máximos de $F_X^{max} \sim 4,5pN/100mW$ e $F_Y^{max} \sim 2,8pN/100mW$. Observe que estas forças, além de capturar estavelmente uma proteína (uma captura estável precisa de pelo menos $1,5pN/100mW$) de 4 nm de raio num poço de potencial, estas apresentam curvas suaves não oscilatórias e bem definidas indicando elevada eficiência e localização no processo de captura ao redor de $X_0 = \pm 71$ nm e $Y_0 = \pm 58$ nm onde $F_X = 0$ e $F_Y = 0$.

Finalmente, com o objetivo de mostrar a eficiência das NAPCs-E como PNOs, a Figura 2.23 mostra os resultados de aprisionamento óptico de uma proteína de 3 nm de raio utilizando os modos resonantes M'1s (ver Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4): NAPC-E $D_5(0, 93)$ com intensificação de campo de ~ 2000 a $\lambda_1 = 809$ nm, NAPC-E $t_5(0, 89)$ com intensificação de campo de ~ 1200 a $\lambda_1 = 935$ nm, e NAPC-E $r_5(0, 89)$ com intensificação de campo de ~ 900 a $\lambda_1 = 1030$ nm. Como pode ser percebido, a componente X do potencial óptico duplo, U_X , correspondente à maior intensificação do campo próximo (~ 2000) e apresenta uma maior profundidade $U_X^{min} = -27k_B T/100$ mW com $FWHM_X \sim 10$ nm, o qual indicando uma alta estabilidade e um alto confinamento da proteína nos extremos da nanoabertura. Similares interpretações podem ser dados para a componente Y do potencial óptico, U_Y , com $FWHM_Y \sim 13$ nm. Adicionalmente, a componente X do potencial óptico duplo, U_X , correspondente à intensificação do campo próximo de ~ 1200 , apresenta uma profundidade $U_X^{min} = -17k_B T/100$ mW com $FWHM_X \sim 10$ nm e $FWHM_Y \sim 13$ nm indicando uma menor eficiência, mais ainda assim prevalecendo uma captura estável da proteína de 3 nm de raio. Já o potencial óptico duplo, U_X , correspondente à intensificação do campo próximo de ~ 900 (à linha pontilhada) mostra uma profundidade de $U_X^{min} = -14k_B T/100mW$ com $FWHM_X = FWHM_Y \sim 15$ nm, ainda com um processo de captura estável.

As componentes da força óptica gradiente F_X e F_Y nas direções X (para $Y = 0$) e Y (para $X = X_0$), mostradas nas Figuras 2.23c e 2.23d, apresentam valores com máximo e mínimo entre $5pN/100mW$ e $1,8pN/100mW$. Estes valores de força estão dentro da

Figure 2.23: Potenciais ópticos unidimensionais U_X e U_Y para proteínas de 3 nm de raio ao longo de do eixo X ($Y = 0$, curvas pretas) e ao longo do eixo Y ($X = \pm X_0$, curvas vermelhas) para três NAPCs-E (modos M'1s). O painel interior mostra o potencial óptico 2D, $U_X Y$, criado pela NAPC-E em $X = \pm 58$ nm. b) Campos vetoriais das componentes da força óptica gradiente, F_X e F_Y , agindo sobre uma proteína de 3 nm de raio colocada a 5 nm acima da NAPC-C. c) e d) F_X e F_Y unidimensionais ao longo dos eixos X e Y , respectivamente.

faixa de um aprisionamento estável da proteína com o mesmo mecanismo de captura ressonante, isto é, forças ópticas intensificadas por plasmons deslocam a proteína quase isotropicamente para regiões de alta intensidade do campo elétrico (ver Figura 2.23b).

Em síntese, vimos que PNOs baseadas em NAPCs-E são mais eficientes, em termos de localização do campo eletromagnético e confinamento de proteínas de até 3 nm de raio, que PNOs baseadas em NAPCs-C. As NAPCs-E propostas e utilizadas como PNOs multirressonantes são, do ponto de vista experimental, mais viáveis do que outras nanoestruturas propostas.

2.4.2 PNOs para partículas de Si de até 1,5 nm de raio

A Figura 2.24 mostra a relação linear entre $|U_{min}|$ e $\|\mathbf{E}_{max}\|^2$ para nanopartículas esféricas de Si com 1; 1,2; 1,5; 2 e 3 nm de raio. Como notado, o gráfico também foi dividido em duas regiões correspondes a NAPCs-C (fatores de intensificação entre 1 e 600) e NAPCs-E (fatores de intensificação entre 600 e 2000). Cada linha do gráfico corresponde a um raio da nanopartícula. Note que ao diminuir o tamanho da partícula (retas menos inclinadas)

torna-se mais evidente a utilização de NAPCs-E ao invés de NAPCs-C por oferecer maiores vantagens em relação ao fator de intensificação de campo, já que as NAPCs-C estão limitadas por um máximo de 600.

Embora as nanoaberturas cilíndricas podem muito bem capturar nanopartículas de Si com tamanhos de até 4 nm de raio utilizando apenas o modo M1, a simetria circular torna o dispositivo menos eficiente ao aprisionar nanopartículas de Si com raios menores que 2 nm. Neste sentido, a utilização de NAPCs-E supera o limite de captura imposto pelas NAPCs-C, isto é, satisfaz a condição de estabilidade $|U_{min}| > 10k_B T/100$ inclusive para os modos M'1s e M'2s com capacidade de captura de até 1,5 nm de raio (linha azul com $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 > 1200$). Evidentemente, como mostra a linha verde da Figura 2.24a, para NAPCs-E com $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 > 2000$ é possível aprisionar nanopartículas de Si de até 1,2 nm.

Figure 2.24: Relação linear entre $|U_{min}|$ e $\|\mathbf{E}_{max}\|^2$ para nanopartículas de Si de 1; 1,2; 1,5; 2; e 3 nm de raio. Os modos resonantes M'1, M'2, e M'3 são induzidos por uma luz LP $\mathbf{E}||Y$ sobre a NAPC-E. Cada linha corresponde a um raio diferente da nanopartícula.

Evidentemente, os modo M'3s destas PNOs elípticas podem também aprisionar estavelmente nanopartículas de Si de 3 nm de raio e com menor fator de intensificação (< 600 nm). Conclusões muito similares podem ser aplicados aos modos M'2s que podem aprisionar estavelmente proteínas de 2 nm de raio como mostra a linha vermelha do gráfico 2.24 em $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 \sim 700$. Resumindo, NAPCs-E $D_5(0, 93)$ e $t_5(0, 89)$ em interação com luz incidente cujos comprimentos de onda são aproximadamente 809 e 935

nm, respectivamente, podem capturar estavelmente nanopartículas de Si com 1,5 nm de raio utilizando seus modos M'1s; NAPCs-E $t_5(0, 89)$ e $r_5(0, 89)$ em interação com luz incidente cujo comprimento de onda é aproximadamente 750 nm, podem capturar estavelmente nanopartículas de Si com 2 nm de raio utilizando seus modos M'2s; e NAPCs-E $t_5(0, 89)$ e $r_5(0, 89)$ em interação com luz incidente cujo comprimento de onda é aproximadamente 758 nm, podem capturar estavelmente nanopartículas de Si com 4 nm de raio utilizando seus modos M'3s, estas últimas com maior profundidade no potencial óptico ($\sim -30k_B T/100\text{mW}$).

A Figura 2.25 mostra os potenciais ópticos transversais U_X e U_Y ao longo dos eixos X (para $Y = 0$) e Y (para $X = \pm X_0$ nm), respectivamente, induzidos quando uma luz LP (campo elétrico paralelo ao semi-eixo maior da elipse, $\mathbf{E}||Y$) interage com NAPCs-E. Esses potenciais ópticos foram calculados para nanopartículas de Si com diferentes tamanhos, diferentes fatores de intensificação e para todos os modos plasmônicos M'1s, M'2s e M'3s. Os potenciais ópticos de captura mostrados na Figura 2.25a correspondem a nanopartículas de Si de 1,5 nm de raio utilizando os modos ressonantes M'1s ativados por comprimentos de onda de 809 nm e 935 nm correspondentes as PNOs $D_5(0, 93)$ e $t_5(0, 89)$, respectivamente, com fatores de intensificação de campo de 2000 e 1200.

Figure 2.25: Potencias ópticos de captura unidimensionais, U_X e U_Y , ao longo dos eixos X (para $Y = 0$) e Y (para $X = \pm X_0$ nm), respectivamente, quando $\mathbf{E}||Y$ para NAPCs-E. a) Nanopartículas de Si de 1,5 nm de raio aprisionadas usando os modos M'1s com comprimentos de onda ressonantes de 809 nm e 935 nm e fatores de intensificação de campo de 2000 e 1200. b) Nanopartículas de Si de 2 nm de raio aprisionadas usando os modos M'1 e M'2 com comprimentos de onda ressonantes de 1030 nm e 895 nm e fatores de intensificação de campo de 950 e 700. c) Nanopartículas de Si de 3 nm de raio aprisionadas usando os modos M'3s com comprimentos de onda ressonantes de 769 nm e 758 nm e fatores de intensificação de campo de 400 e 300.

Os potenciais ópticos mostrados na Figura 2.25b correspondem a nanopartículas de Si de 2 nm de raio utilizando os modos ressonantes M'1 e M'2 ativados por feixes de luz nos comprimentos de onda de 1030 nm e 895 nm correspondentes a uma PNO $r_5(0, 87)$ com fatores de intensificação de campo de 950 e 700. Já os potenciais ópticos de captura mostrados na Figura 2.25c correspondem a nanopartículas de Si de 3 nm de raio utilizando os modos ressonantes M'3s ativados por feixes de luz nos comprimentos de onda de 769 nm e 758 nm correspondentes às PNOs $t_5(0, 87)$ e $r_5(0, 89)$ com fatores de intensificação de campo de 370 e 450. Como pode ser observado da Figura 2.25, NAPCs-E podem ser utilizadas para aprisionar de forma estável nanopartículas de Si de até 1,5 nm de raio num poço de potencial óptico isótropico de $-18k_B T/100$ mW (curva contínua) e $-14k_B T/100$ mW (curva tracejada) com $\text{FWHM}_X \sim \text{FWHM}_Y \sim 15$ nm. O qual indica forte estabilidade da partícula, localização dentro de um volume nanométrico e isotropicamente estável. Interpretações similares podem ser feitos para os resultados mostrados nas Figuras 2.25b e 2.25c, com uma única e principal diferença, maiores profundidades no poço de potencial óptico. Por exemplo, ao aumentar o tamanho da nanopartícula de Si, tanto mais estável a nanopartícula fica devido a um aumento na profundidade do poço do potencial: profundidades de $-23k_B T/100$ mW (curva contínua) e $-16k_B T/100$ mW (curva tracejada) podem ser observadas para nanopartículas de Si de 2 nm (Figura 2.25b); enquanto que profundidades de $-32k_B T/100$ mW (curva contínua) e $-23k_B T/100$ mW (curva tracejada) para partículas de 3 nm (Figura 2.25c) foram verificadas. Percebe-se que todos os poços de potencial apresentaram $\text{FWHM}_X \sim \text{FWHM}_Y \sim 15$ nm o que indica um alto confinamento da nanopartícula.

A Figura 2.26 mostra as componentes unidimensionais F_X e F_Y da força óptica gradiente que agem sobre nanopartículas de Si com raios de 1,5 nm (Figura 2.26a), 2 nm (Figura 2.26b) e 3 nm (Figura 2.26c), colocada a 5 nm de distância acima da NAPC-E e calculadas nos comprimentos de onda das ressonâncias mencionadas anteriormente. No caso de nanopartículas de Si com 1,5 nm de raio, as forças F_X e F_Y atuam puxando a partícula para regiões de alta intensificação de campo, $X_0 = \pm 68$ nm (pontos extremos da nanoabertura elíptica), onde as estas forças se cancelam mutuamente. Note que as magnitudes máximas $|F_X^{max}|$ e $|F_Y^{max}|$ são aproximadamente 3,9 pN/100mW e 3,8pN/100mW, respectivamente, o que revela uma alta isotropia da força gradiente sobre a nanopartícula de Si e, o mais importante, elevada estabilidade da armadilha e alta eficiência da PNO.

Por outro lado, as forças atuantes sobre as nanopartículas de Si de 2 nm sentem um pequeno aumento na componente $|F_X^{max}|$ e uma pequena diminuição na componente $|F_Y^{max}|$. O aumento na intensidade da força F_X é devido principalmente ao aumento do raio da partícula, no entanto que a diminuição na componente F_Y pode ser devido à mudança geométrica da nanoabertura já que foi alterado principalmente a excentricidade mantendo constante o semi-eixo maior, o que resultou numa re-organização do campo

vetorial F_Y ao aumentar a excentricidade da abertura gerando um hot spot ligeiramente modificado com formato triangular (ver o painel interior da Figura 2.22a).

As pequenas irregularidades da PNO $r_5(0,87)$ antes mencionada (Figura 2.26b) não o exclui de ser uma PNO quase-isotrópica que consegue aprisionar nanopartículas de silício de 2 nm de raio localizados nos pontos extremos $X_0 = \pm 72$ nm a 5 nm acima da nanoabertura. Finalmente, a Figura 2.26c mostra dois casos de aprisionamento: $|F_X^{max}| = 6,4pN/100mW$ e $|F_Y|^{max} = 4pN/100mW$ (linha contínua) para uma NAPC-E $r_5(0,89)$, e $|F_X^{max}| = 4,4pN/100mW$ e $|F_Y|^{max} = 4,2pN/100mW$ (linha tracejada) para uma NAPC-E $t_5(0,87)$ para nanopartículas de Si de 3 nm de raio. No primeiro caso, as diferenças de magnitude nas componentes da força óptica gradiente torna o mecanismo de captura anisotrópico, isto é, a partícula cai no poço de potencial com diferentes forças nas direções X e Y; enquanto o segundo caso, como também já foi mencionado, conseguiu-se um mecanismo de captura isotrópico em relação à força gradiente, isto é, a nanopartícula de Si é deslocada isotropicamente, nas direções X e Y, ao poço de potencial no pontos $X_0 = \pm 52$ nm.

Figure 2.26: Componentes F_X e F_Y para nanopartículas de Si de 1,5 nm (a), 2 nm (b) e 3 nm(c) colocada a 5 nm acima de cada NAPC-E nos comprimentos de onda ressonantes.

2.4.3 PNOs para partículas de Au de até 1 nm de raio

A Figura 2.27 mostra a relação entre $|U_{min}|$ e $\|\mathbf{E}_{max}\|^2$ (diagramas de aprisionamento) para nanopartículas esféricas de Au com 1; 1,1; 1,2; 1,3 e 1,4 nm de raio. Neste caso só foi considerado regiões correspondes a NAPCs-E devido ao requerimento de alta intensificação de campo (> 1000). Cada diagrama de aprisionamento corresponde a um laser com comprimento de onda ressonante $\lambda_1 = 809$ nm (Figura 2.27a), $\lambda_1 = 935$ nm (Figura 2.27b) e $\lambda_1 = 1030$ nm (Figura 2.27c) que ativa principalmente o modo plasmônico M1 da NAPC-E específica (ve Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4). Cada linha tracejada nos painéis corresponde a um raio diferente da nanopartícula de Au. Note que os diagramas de aprisionamento nos três painéis, retas $|U_{min}| = m_a \|\mathbf{E}_{max}\|^2$, permanecem quase invariáveis, quer dizer, são independentes do comprimento de onda ressonante, pelo menos entre 800 e 1000 nm. Este resultado robusto em relação à fonte da luz utilizada poderia ampliar as funcionalidades dos dispositivos baseados neste tipo de nanoabertura elíptica. Sendo este o cenário, o único parâmetro relevante que permite caracterizar o mecanismo de captura é o fator de intensificação de campo.

Nesta seção nos limitaremos a considerar aprisionamentos das nanopartículas de Au com os raios mencionados anteriormente considerando simplesmente o fator de intensificação. NAPCs-E D_5 com excentricidade de 0,93 podem criar modos plasmônicos dipolares (modo M1) com $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 = 2000$ num plano $Z = 5$ nm acima da nanoabertura, e sob estas condições é possível aprisionar nanopartículas de Au de até 1 nm de raio. Evidentemente, nanopartículas com raios maiores que 1 nm podem também ser capturadas (Figura 2.27a, quadrados acima da linha de referencia $|U_{min}| = 10k_B T/100\text{mW}$).

Figure 2.27: Relação linear entre $|U_{min}|$ e $\|\mathbf{E}_{max}\|^2$ para nanopartículas de Au de 1; 1,1; 1,2; 1,3 e 1,4 nm de raio. a) Diagrama de aprisionamento usando luz com $\lambda_1 = 809$ nm. b) Diagrama de aprisionamento usando luz com $\lambda_1 = 935$ nm. c) Diagrama de aprisionamento usando luz com $\lambda_1 = 1030$ nm. O modo ressonante M'1 foi induzido por uma luz LP $\mathbf{E}||Y$ sobre a NAPC-E. Cada linha corresponde a um raio diferente da nanopartícula.

Por outro lado, NAPCs-E t_5 com excentricidade de 0,89 também podem criar modos ressonantes M1, mas desta vez com $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 = 1200$ num plano $Z = 5$ nm acima da nanoabertura. Sob estas condições, tais nanoaberturas podem aprisionar nanopartículas de Au com raios maiores que 1,2 nm (Figura 2.27b, círculos acima da linha de referência $|U_{min}| = 10k_B T/100\text{mW}$). Já NAPCs-E r_5 com excentricidade de 0,89 podem criar modos ressonantes M1 com $\|\mathbf{E}_{max}\|^2 = 900$ num plano $Z = 5$ nm acima da nanoabertura e aprisionar nanopartículas de Au de 1,4 nm de raio (Figura 2.27c, triângulo acima da linha de referência $|U_{min}| = 10k_B T/100\text{mW}$). Evidentemente, também, neste caso, nanopartículas com raios maiores que 1,4 nm podem ser capturadas com esse comprimento de onda ressonante. Neste contexto, podemos perceber que a utilização das NAPCs-E supera todos os limites imposto pelas NAPCs-C, acessando deste modo ao aprisionamento de nanopartículas de até 1 nm de raio.

A Figura 2.28 mostra os potenciais ópticos transversais U_X e U_Y ao longo dos eixos X (para $Y = 0$) e Y (para $X = \pm X_0$ nm), respectivamente, criados quando uma luz LP (campo elétrico paralelo ao semi-eixo maior da elipse, $\mathbf{E}||Y$) incide sobre uma NAPCs-E. Esses potenciais ópticos foram calculados para nanopartículas de Au de diferentes tamanhos, diferentes fatores de intensificação e utilizando o modo plasmônico M'1.

Figure 2.28: Potenciais ópticos unidimensionais, U_X e U_Y , ao longo dos eixos X (para $Y = 0$) e Y (para $X = \pm X_0$ nm), respectivamente, quando $\mathbf{E}||Y$ para nanopartículas de Au usando NAPCs-E como PNOs. a) Nanopartícula de Au com 1,4 nm de raio aprisionada usando o modo M1 de uma NAPC-E $r_5(0, 89)$, fonte de luz com comprimento de onda de 1030 nm, e fator de intensificação de campo de 950. b) Nanopartículas de Au com 1,2 e 1,3 nm de raio aprisionadas usando o modo M1 de uma NAPC-E $t_5(0, 89)$, fonte de luz com comprimento de onda de 935 nm, e fator de intensificação de campo de 1200. c) Nanopartículas de Au com 1 e 1,2 nm de raio aprisionadas usando o modo M1 de uma NAPC-E $D_5(0, 93)$, fonte de luz com comprimento de onda de 809 nm, e fator de intensificação de campo de 2000.

Os poços de potencial óptico apresentados na Figura 2.28a de $\sim -12k_B T/100$ mW mostram claramente o aprisionamento de uma nanopartícula de Au de 1,4 nm de raio utilizando o modo plasmônico M'1 ativado por um laser com comprimento de onda de 1030 nm (PNO $r_5(0, 89)$ e fator de intensificação de 950). As figuras de mérito destes potenciais FWHM_X e FWHM_Y foram aproximadamente 15 nm valor suficiente para uma boa estabilidade e a localização da partícula. Os potenciais ópticos de captura mostrados na Figura 2.28b correspondem a nanopartículas de Au com raios de 1,2 nm (curva continua com $\sim -11k_B T/100$ mW) e 1,3 nm (curva tracejada com $\sim -13k_B T/100$ mW). Estes potenciais ópticos foram gerados pelo modo plasmônico M'1 ativado por um laser com comprimento de onda de 1200 nm correspondente à PNO $t_5(0, 89)$ com fator de intensificação de 1200. As suas figuras de mérito, neste caso, foram $\text{FWHM}_X \sim \text{FWHM}_Y \sim 12$ nm, para ambos os casos, garantindo estabilidade e localização de nanopartícula Au com tamanhos de 1,2 e 1,3 nm.

Por outro lado, os potenciais ópticos de captura mostrados na Figura 2.28c correspondem a nanopartículas de Au com raios de 1 nm (curva continua com $\sim -11k_B T/100$ mW) e 1,2 nm (curva tracejada com $\sim -18k_B T/100$ mW). Estes potenciais ópticos também foram gerados pelo modo plasmônico M'1 ativado por um laser com comprimento de onda de 809 nm correspondente a PNO $D_5(0, 93)$ com fator de intensificação de 2000. As figuras de mérito desses potenciais foram $\text{FWHM}_X \sim \text{FWHM}_Y \sim 10$ nm garantindo eficiência na estabilidade e localização de nanopartícula Au com tamanhos de até 1 nm. Neste sentido, até aqui nós demonstramos teoricamente, utilizando métodos semi-análitos e simulações computacionais, a viabilidade de aprisionar pequenas partículas propondo, para isso, NAPCs-E como PNOs de nanopartículas com tamanhos de até 1 nm superando, assim, muitos limites imposto por nanoestruturas plasmônicas mais complexas.

Finalmente, a Figura 2.29 mostra as componentes unidimensionais F_X e F_Y da força óptica gradiente que agem sobre as nanopartículas de Au com raios de 1,4 nm (Figura 2.29a); 1,2 e 1,3 nm (Figura 2.29b); 1 e 1,2 nm (Figura 2.29c). Estas nanopartículas foram colocadas num plano $Z = 5$ nm acima da NAPC-E e as forças foram calculadas nos comprimentos de onda das ressonâncias mencionadas na Figura 2.28. No caso das nanopartículas de Au de 1,4 nm de raio, as forças F_X e F_Y puxam a partícula para as regiões de alta intensificação de campo, $X_0 = \pm 71$ nm (pontos extremos da nanoabertura elíptica), onde estas forças se cancelam mutuamente. Note que as magnitudes máximas $|F_X^{max}|$ e $|F_Y^{max}|$ são aproximadamente $2,1pN/100mW$ e $1,2pN/100mw$, respectivamente, o que revela um fraco aprisionamento e fraca isotropia da força gradiente sobre a nanopartícula de Au de 1,4 nm de raio e, portanto, fraca eficiência da PNO. Por outro lado, as forças atuantes sobre as nanopartículas de Au de 1,2 e 1,3 nm sentem um aumento na componente $|F_Y^{max}|$ permanecendo constante a componente $|F_X^{max}|$ (Figura 2.29b). O aumento na intensidade da força F_Y é devido principalmente ao aumento na intensificação de campo (de 950

para 1200), no entanto que a constância da componente F_X foi resultado da compensação entre o aumento do fator de intensificação e a diminuição no raio da nanopartícula. Importante considerar que as magnitudes $|F_X^{max}|$ e $|F_Y^{max}|$ são aproximadamente iguais a $2pN/100mW$, o que mostra boa estabilidade ($> 1,5pN/100mW$) com aprisionamento estável em $X_0 = \pm 58$ nm, e alta isotropia da força gradiente sobre as nanopartículas de Au de 1,2 e 1,3 nm de raio e, portanto, alta eficiência da PNO.

Figure 2.29: Componentes F_X e F_Y da força óptica gradiente para nanopartículas de Au de 1,4 nm (a); 1,2 e 1,3 nm (b); 1 e 1,2 nm (c) de raio colocada a 5 nm acima de uma NAPC-E nos comprimentos de onda ressonantes.

Ao diminuir mais o raio das nanopartículas de Au (de 1,3 nm a 1 nm), mas aumentando o fator de intensificação (de 1200 até 2000), percebe-se que F_X e F_Y , para $a = 1$ nm, permanecem invariáveis (Figura 2.29c). Em outras palavras, $|F_X^{max}| \sim |F_Y^{max}| \sim 2pN/100mW$ o que mostra um aprisionamento estável, força gradiente isotrópica e, portanto, uma PNO eficiente para capturar nanopartículas de Au de 1 nm de raio. Já para nanopartículas de 1,2 nm de raio, os valores de $|F_X^{max}|$ e $|F_Y^{max}|$ foram de $3,6pN/100mW$ e $3,2pN/100mW$, respectivamente, mostrando claramente um aumento nos valores absolutos das componentes da força óptica tornando a PNO ainda mais estável, com hot spots localizados e força gradiente quase isotrópica.

2.5 Conclusões

As PNOs plasmônicas propostas neste capítulo, baseadas principalmente em NAPCs-E com $\sim 0,93$ de excentricidade, mostraram-se altamente eficientes (localização e estabilidade) ao aprisionar proteínas de até 3 nm de raio, nanopartículas de silício de até 1,5 nm de raio, e nanopartículas de ouro de até 1 nm de raio, usando uma fonte luz LP (campo elétrico paralelo ao semi-eixo maior da nanoabertura elíptica). O dispositivo trabalha em varios comprimentos de onda localizados compreendidos entre 800 e 1000 nm, e a potência da luz incidente não ultrapassa os 100 mW. Ao excitar os plasmons em NAPCs-E com luz, modos guiados propagantes (PPSs elípticos) na abertura elíptica foram ativado nos comprimentos de onda ressonantes da nanoestrutura. Cálculos dos coeficientes de transmissão, $T(\lambda)$, para cada NAPC-E, permitiram identificar os modos plasmônicos ressonantes (modo dipolar, quadrupolar e sextupolar) com os picos nos espectros de transmissão mostrando que os elevados fatores de intensificação de campo (até ~ 2000) são consequência simultânea de um fenômeno plasmônico ressonante (PPSs em NAPCs-C) e um plasmôn geométrico devido ao afinamento do guia de onda sintonizado pela excentricidade da nanoabertura. Consequência imediata da elevada localização multirressonante do campo eletromagnético (diminuição do seu volume de confinamento) trouxeram melhoras na estabilidade da PNO, isotropia da força gradiente, forças ópticas gigantes induzidas por PPSs elípticos capazes de aprisionar nanopartículas de até 1 nm de raio.

2.6 Referências

ABBONDANZIERI E. A. et al. Direct observation of base-pair stepping by RNA polymerase, *Nature* 438, 460-465, 2005.

ALBALADEJO S. et al., Scattering Forces from the Curl of the Spin Angular Momentum of a Light Field, *Phys. Rev. Lett.* 102, 113602, 2009.

ALIBEIGLOO P.; GHORBANZADEH M.; MORAVVEJ-FARSHI, M. K. Repositioning of plasmonic hotspots along the sidewalls of conical nanoholes: a numerical investigation, *OSA Continuum* 3, 2817-2829, 2020.

ANDRADE-NETO A. V., NETO A. R., JORIO A., Relação de dispersão para os plásmo-polártons de superfície em uma interface plana metal-dielétrico, 2017.

ASPINES D. E. and STUDNA A. A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV, *Phys. Rev. B* 27, 985, 1983.

ARIAS-GONZÁLEZ J. R. and NIETO-VESPERINAS M. Optical forces on small particles: attractive and repulsive nature and plasmon-resonance conditions, *J. Opt. Soc. Am.* 20, 7, 2003.

ASHKIN A. Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure, *Phys. Rev. Lett.* 24, 156-159, 1970.

ASHKIN A.; DZIEDZIC, J. M.; BJORKHOLM J. E.; CHU, S. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles, *Opt. Lett.* 11, 288-290, 1986.

ASHKIN A.; DZIEDZIC, J. M. Optical trapping and manipulation of viruses and bacteria, *Science* 235, 1517-1520, 1987.

ASHKIN A. et al. Force generation of organelle transport measured in vivo by an infrared laser trap, *Nature* 348, 346-348, 1990.

BAIDA F.I. and LABEKE D.V., Light transmission by subwavelength annular aperture arrays in metallic films, *Optics Communications* 209, 17-22, 2002.

BARANOV D. G. et al., Novel Nanostructures and Materials for Strong Light-Matter Interactions, *ACS Photonics* 5, 1, 24-42, 2018.

BARNES et al. Surface Plasmon Polaritons and their Role in the Enhanced Transmission of Light through Periodic Arrays of Subwavelength Holes in a Metal Film. *Phys. Rev. Lett.* 92, 107401, 2004.

BOLOGNESI G. et al., Sculpting and fusing biomimetic vesicle networks using optical tweezers, *Nature Communications* 9, 1882, 2018.

BOULOUMIS T. D. et al. Fast and efficient nanoparticle trapping using plasmonic connected nanoring apertures, *Nanotechnology* 32, 025507, 2021.

CANAGUIER-DURAND A. and GENET C. Chiral near fields generated from plasmonic optical lattices, *Phys. Rev. A* 90, 023842, 2014.

CAO T.; BAO J.; MAO L. Switching of giant lateral force on sub-10 nm particle using phase-change nanoantenna, *Adv. Theory Simul.* 1, 1700027, 2018.

CAPITANIO M. et al. Ultrafast force-clamp spectroscopy of single molecules reveals load dependence of myosin working stroke, *Nature Methods* 9, 1013-1019, 2012.

CETIN, A. E. FDTD analysis of optical forces on bowtie antennas for high-precision trapping of nanostructures, *Int. Nano. Lett.* 5, 21-27, 2015.

CHAMPI H. A. A.; BUSTAMANTE, R. H.; DE OLIVEIRA F. C.; SALCEDO W. J. Improvement of trapping efficiency of Rayleigh using elliptical coaxial apertures, 32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), Fortaleza, 1-4, 2017.

CHAUMET P. et al., Optical Trapping and Manipulation of nano-objets with an apertureless probe, Phys. Rev. Letter 88, 2002.

CROZIER K. B. Quo vadis, plasmonic optical tweezers, Light: Science Applications 8, 35, 2019.

DANESH M. et al. Monolayer Conveyoc for Stably Trapping and Transporting Sub-1 nm Particles, Laser Photonic Rev. 14, 2000030, 2020.

DIEKMANN, R. et al., Nanoscopy of bacterial cells immobilized by holographic optical tweezers, Nature Communications 7, 13711, 2016.

DMITRIEV A. Nanoplasmonic Sensors, Springer New York Heidelberg Dordrecht, London, 2012.

DOIRON B. et al. Quantifying Figures of Merit for Localized Surface Plasmon Resonance Applications: A Materials Survey, ACS Photonics 6, 240-259, 2019.

EBBESSEN et al. Extraordinary Optical Transmission through Sub-Wavelength Hole Arrays. Nature 391, 667-669, 1998.

FANG N., LEE H., SUN C. and ZHANG, X. Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens, Science 308, 534, 2005.

GIRARD C., Joachim C. Gauthier, S. The physics of the near-field, Rep. Prog. Phys. 63, 893-938, 2000.

GHORBANZADEH M. et al. Improvement of Sensing and Trapping Efficiency of Double Nanohole apertures via enhancing the wedge plasmon polariton modes with tapered cusps, ACS Photonics 4, 1108-1113, 2017.

GÓMEZ-MEDINA R., NIETO-VESPERINAS M., and SÁENZ J. J. Nonconservative electric and magnetic optical forces on submicron dielectric particles, Phys. Rev. A 83, 033825, 2011.

GRAMOTNEV D. K., BOZHEVOLNYI, S. I. Plasmonics beyond the diffraction limit, Nature Photonics 4, 83-91, 2010.

GRIGORENKO A. N., ROBERTS N. W., DICKINSON M. R. and ZHANG Y. Nanomet-

- ric optical tweezers based on nanostructured substrates, *Nature Photonics* 2, 365, 2008.
- GHOSH S., GHOSH A. All optical dynamic nanomanipulation with active colloidal tweezers, *Nature Communications* 10, 4191, 2019.
- GUO Y. et al. Nanoparticle trapping and manipulation using a silicon nanotrimer with polarized light, *Optics Letter* 45, 5604-5607, 2020.
- HAMEED et al. Stand-alone three-dimensional optical tweezers based on fibred bowtie nanoaperture, *IEEE Photonic Journal* 6, 1-10, 2014.
- HAO Y. and Mittra R. *FDTD Modeling of Metamaterials*, ARTECH HOUSE, INC., 2008.
- HONG C., YANG S., NDUKAIFE J. C. Stand-off trapping and manipulation of sub-10 nm objects and biomolecules using opto-thermo-electrohydrodynamic tweezers, *Nature Nanotechnology* 15, 908-913, 2020.
- IVINSKAYA A., PETROV M., BOGDANOV A. et al. Plasmon-assisted optical trapping and anti-trapping, *Light Sci Appl* 6, e16258, 2017.
- JACKSON J. *Classical electrodynamics*, Wiley New York, NY, 3rd ed. edition, 1999.
- JEONG et al., Dispersion and shape engineered plasmonic nanosensors, *Nature Communications* 7, 11331, 2016.
- JIN, R.-C. et al. Optical force enhancement and annular trapping by plasmonic toroidal resonance in a double-disk metastructure, *Optics Express* 24, 27563-27568, 2016.
- JOHNSON P. B. and CHRISTY R. W. Optical Constants of the Noble Metals, *Phys. Rev. B* 6, 4370, 1972.
- JUAN M. L. et al. Self-induced back-action optical trapping of dielectric nanoparticles. *Nat. Phys.* 5, 915-919, 2009.
- JUAN M. L. et al. Plasmon nano-optical tweezers, *Nature Photonics* 5, 349-356, 2011.
- KALHOR F., THUNDAT T., JACOB Z. Universal spin-momentum locked optical forces, *Appl. Phys. Lett.* 108, 061102, 2016.
- KANG Z. et al. Plasmonic optical trap having very large active volume realized with nano-ring structure, *Optics Letters* 37, 1748-1750, 2012.
- KERBER R. M. et al., Reading the Orbital Angular Momentum of Light Using Plasmonic Nanoantennas, *ACS Photonics* 4, 4, 891-896, 2017.

- KERKER M. The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation, Academic Press, INC., New York, London, 1969.
- KHORAMI A. A., FARSHI M. K. M., DARBARI S. Ultralow-power electrically activated lab-on-a-chip plasmonic tweezers, *Phys. Rev. Applied* 13, 024072, 2020.
- KIM S. et al. High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement, *Nature* 453, 757-760, 2008.
- KLIMOV V. Nanoplasmonics, Taylor Francis Group, LLC, 2013.
- KOENDERINK A. F. Single-Photon Nanoantennas, *ACS Photonics* 4, 4, 710-722, 2017.
- KOTB R. et al. Optical trapping and manipulation of nanoparticles using a meta plasmonic structure, *J. Opt.* 18, 015002, 2016.
- KRETSCHMANN E. and RAETHER H. Notizen: Radiative Decay of Non-radiative Surface Plasmons Excited by Light. *J. Opt.* 18, 015002, 2015.
- KOTSIFAKI D. G., TRUONG V. G., CHORMAIC S. N. Fano-resonant, asymmetric, metamaterial-assisted tweezers for single nanoparticle trapping, *Nano Lett.* 20, 3388-3395, 2020.
- KOYA, A. N. Novel Plasmonic Nanocavities for Optical Trapping-Assisted Biosensing Applications, *Adv. Optical Mater.* 8, 1901481, 2020.
- KWAK et al. Optical trapping with integrated near-field apertures. *J. Phys. Chem. B* 108, 13607-13612, 2004.
- LEITE-SANTOS J. F. Ressonancia de Plasmons de Superfície localizado e aplicação em biosensores e células solares, *Quim. Nova*, Vol. 39, No. 9, 1098-1111, 2016.
- LIAW J. W. et al., Subwavelength Fabry-Perot resonator: a pair of quantum dots incorporated with gold nanorod, *Nanoscale Res Lett* 7, 546, 2012.
- LI L. Manipulation of Near Field Propagation and Far Field Radiation of Surface Plasmon Polariton, Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2017.
- LI J. and HUANG Y. Time-Domain Finite Element Methods for Maxwells Equations in Metamaterials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- LIBERAL et al., Electromagnetic force density in electrically and magnetically polarizable media, *Phys. Rev. A* 88, 053808, 2013.

- LIU Y. et al, Nanoradiator-mediated deterministic opto-thermoelectric manipulation, ACS Nano 12, 10383-10392, 2018.
- LIU Z., LEE H., XIONG Y., SUN C., ZHANG X. Far-Field Optical Hyperlens Magnifying Sub-Diffraction-Limited Objects, Science 315, 1686, 2007.
- LIU Y. et al., Fabricating metal nanoparticles arrays at specified and localized regions of microfluidic chip for LRPS sensing, Microelectronic Engineering 151 C, 7-11, 2016.
- MAHMUDIN et al., Optical Properties of silver Nanoparticles for surface plasmon resonance (SPR)-Based Biosensor Applications, Journal of Modern Physics 6, 1071-1076, 2015.
- MAIER S. A. Plasmonics fundamentals and applications, Springer Science Business Media, LLC, 2007.
- MANDAL S., SEREY X., and ERICKSON D., Nanomanipulation using silicon photonic crystal resonators, Nano Lett. 10, 99-104, 2010.
- MARAGÒ O. M. et al. Optical trapping and manipulation of nanostructures. Nature Nanotech 8, 807-819, 2013.
- MARTIN O. J. F., GIRARD C. Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex, Appl. Phys. Lett. 70, 705, 1997.
- McMEEKIN T. L., GROVES M. L., HIPPEL N. J. Amino Acids and Serum Proteins. In Advances in Chemistry; American Chemical Society: Washington, DC; Vol. 44, Chapter 4, 54-66, 1964.
- MEJÍA-SALAZAR; OLIVEIRA O. N. Jr. Plasmonic Biosensing, Chem. Rev. 118, 20, 10617-10625, 2018.
- MIN C, et al., Focused plasmonic trapping of metallic particles, Nature Communications 4, 2891, 2013.
- MIN T. L. et al. High-resolution, long-term characterization of bacterial motility using optical tweezers, Nature Methods 6, 831-835, 2009.
- MOKRI K., MOZAFFARI M. H. Numerical design of a plasmonic nano-tweezer for realizing high optical gradient force, Optics and Laser Technology 119, 105620, 2019.
- NICKELSON L. Electromagnetic Theory and Plasmonics for Engineers, Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2019.

NIETO-VESPERINAS M., CHAUMET P. C. and RAHMANI A. Near-field photonic forces, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 362, 719, 2004.

NOVOTNY L., BIAN R. X. and XIE X. S. Theory of Nanometric Optical Tweezers, *Phys. Rev. Lett.* 79, 645, 1997.

NOVOTNY L. and HECHT B. *Principles of Nano-optics*, Cambridge University Press, New York, 1 Ed., 2006.

NDUKAIFE et al. Long-range and rapid transport of individual nano-objects by a hybrid electrothermoplasmonic nanotweezer, *Nature Nanotechnology* 11, 53-59, 2016.

OTTO, A. Excitation of Nonradiative Surface Plasma Waves in Silver by the Method of Frustrated Total Reflection. *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.* 216, 398-410, 1968.

PANG Y. and GORDON R. Optical trapping of 12 nm dielectric spheres using double-nanoholes in a gold film, *Nano Lett.* 11, 3763-3767, 2011.

PANG Y. and GORDON R. Optical trapping of a single protein, *Nano Lett.* 12, 402-406, 2012.

PERKINS T. T., SMITH D. E., LARSON R. G., CHU S. Stretching of a single tethered polymer in a uniform flow, *Science* 268, 83-87, 1995.

QUIDANT R., PETROV D., BADENES G. Radiation forces on a Rayleigh dielectric sphere in a patterned optical near field, *Optics Letters* 30, 1009, 2005.

RAVINDRANATH A. L. et al. Colloidal Lithography double-nanohole optical trapping of nanoparticles and proteins, *Optics Express* 27, 16184-16194, 2019.

RIGHINI M., ZELENINA A. S., GIRARD C. and QUIDANT R. Parallel and selective trapping in a patterned plasmonic landscape, *Nature Physics* 3, 477, 2007.

RIGUINI M., VOLPE G., GIRARD C., PETROV D., QUIDANT R. Surface plasmon optical tweezers: tunable optical manipulation in the femtonewton range, *Phys Rev Lett.* 100, 186804, 2008.

RITCHIE R., ARAKAWA E., COWAN J., HAMM R. Surface-Plasmon Resonance Effect in Grating Diffraction. *Phys. Rev. Lett.* 21, 1530-1533, 1968.

ROXWORTHY B. et al., Application of Plasmonic Bowtie Nanoantenna Arrays for Optical Trapping, Stacking, and Sorting, *Nano Lett.* 12, 796, 2012.

- SALEH A. A. E. and DIONNE, J. A. Toward efficient optical trapping of sub-10 nm particles with coaxial plasmonic apertures, *Nano Lett.* 12, 5581-5586, 2012.
- SALEH A. A. E. et al. Grating-flanked plasmonic coaxial apertures for efficient fiber optical tweezers, *Optics Express* 24, 20593-20603, 2016.
- SERSIC I. et al. Magnetoelectric point scattering theory for metamaterial scatterers, *Phys. Rev. B* 83, 245102, 2011.
- SCHULLER, J. A. et al. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation, *Nature Mater.* 9, 193-204, 2010.
- SHEN Z. et al. Terahertz plasmonic nanotrapping with graphene coaxial apertures, *Phys. Rev. A* 102, 053507, 2020.
- SHOJI T. and TSUBOI Y. Plasmonic Optical Tweezers toward Molecular Manipulation: Tailoring Plasmonic Nanostructure, Light Source, and Resonant Trapping, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 17, 2957-2967, 2014.
- SPESYVTSEVA S. E. S. and DHOLAKIA K., Trapping in a Material World, *ACS Photonics*, 3, 5, 719-736, 2016.
- TAFLOVE A. and HAGNESS S. C. Computational electrodynamics: the finite-difference time-domain method. Norwood, 2nd Edition, MA: Artech House, 1995.
- TANAKA Y., KANEDA S., and SASAKI K. Nanostructured Potential of optical trapping using plasmonic nanoblock pair, *Nano Lett.* 13, 5, 2146-2150, 2013.
- TSAI W.-Y., HUANG J.-S. and HHUANG C.-B. Selective Trapping or Rotation of Isotropic Dielectric Microparticles by Optical Near Field in a Plasmonic Archimedes Spiral, *Nano Lett.* 14, 2, 547-552, 2014.
- TSUBOI Y. et al. Optical Trapping of Quantum Dots Based on Gap-Mode-Excitation of Localized Surface Plasmon, *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 2327-2333, 2010.
- UDDIN N. et al. Trapping nanospheres within graphene-based heterogeneous plasmonic nano-trench, *J. Opt.* 22, 105002, 2020.
- VIGOUREUX J. M. and COURJON D. Detection of nonradiative fields in light of the Heisenberg uncertainty principle and the Rayleigh criterion, *Applied Optics* 31, 3170, 1992.
- WANG K., SCHONBRUN E., STEINVURZEL P. and CROZIER K. B. Trapping and

rotating nanoparticles using a plasmonic nano-tweezer with an integrated heat sink, *Nature Communications* 2, 469, 2011.

WU, M.-Y. et al. Stable optical trapping and sensitive characterization of nanostructures using standing-wave Raman tweezers, *Scientific Reports* 7, 42930, 2017.

XIAO, F. et al. Sub-10 nm particle trapping enabled by a plasmonic dark mode, *Optics Letters* 43, 3413-3416, 2018.

YAGHJIAN A. D. Electromagnetic forces on point dipoles, *IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium. Digest. Held in conjunction with: USNC/URSI National Radio Science Meeting (Cat. No.99CH37010)*, pp. 2868-2871 vol.4, 1999.

YANG A. H. J., LERDSUCHATAWANICH T., and ERICKSON D., Forces and transport velocities for a particle in a slot waveguide, *Nano Lett.* 9, 1182-1188, 2009.

YANG, X. et al. Optical forces in hybrid plasmonic waveguides, *Nano Lett.* 11, 321-328, 2011.

YANNOPAPAS, V.; PASPALAKIS, E. Electrodynamic multiple-scattering method for the simulation of optical trapping atop periodic metamaterials, *Journal of Modern Optics* 65, 1507-1514, 1986.

YEE K. S. Numerical Solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media, *IEEE Trans. Antennas Propagat.* 14(3), 302-307, 1966.

YOO D. et al. Low-Power Optical Trapping of Nanoparticles and Proteins with Resonant Coaxial Nanoaperture Using 10 nm Gap, *Nano Lett.* 18, 3637-3642, 2018.

YOON, S. J. et al. Non-fluorescent nanoscopic monitoring of a single trapped nanoparticle via nonlinear point sources, *Nature Communications* 9, 2218, 2018.

ZAMAN M. A., PADHY P. and HESSELINK L. Near-field optical trapping in a non-conservative force field, 2019.

ZHAN, C. et al. Single-Molecule Plasmonic Optical Trapping, *Matter* 3, 1-11, 2020.

ZHAN, W. et al. Optical trapping using all silicon nanoantennas with ultra-high electric field enhancement, *Appl. Phys. Lett.* 117, 241102, 2020.

ZHANG et al. Trapping and Sensing 10 nm Metal Nanoparticles Using Plasmonic Dipole Antennas. *Nano Lett.* 10, 1006-1011, 2010.

ZHANG J., MACDONALD K. F. and ZHELUDEV N. I. Optical gecko toe: Optically controlled attractive near-field forces between plasmonic metamaterials and dielectric or metal surfaces, *Phys. Rev. B* 85, 205123, 2012.

ZHANG J. et al. Optical trapping of single nano-size particles using a plasmonic nanocavity, *J. Phys.: Condens. Matter* 32, 475301, 2020.

ZHANG J. et al. Towards nano-optical tweezers with graphene plasmons: Numerical investigation of trapping 10-nm particles with mid-infrared light, *Scientific Reports* 6, 38086, 2016.

ZHANG et al. Numerical analysis of an optical nanoscale particles trapping device based on a slotted nanobeam cavity, *Scientific Reports* 6, 35977, 2016.

ZHELUDEV, N. I. What diffraction limit, *Nature Materials* 7, 420-422, 2008.

Capítulo 3

Pinças nano-ópticas enantiosseletivas para moléculas quirais usando nanoaberturas plasmônicas assimétricas

Utilizando modelagem eletromagnética e métodos analíticos, foram estudadas as condições ideais de um processo óptico enantiosseletivo (POE) através do potencial óptico de interação entre enantiômeros e campos eletromagnéticos quirais (CEQs) criados por nanoaberturas plasmônicas assimétricas (NAPAs) – nanoaberturas com formato de lua crescente (LC) – quando sobre estas nanoaberturas é incidida uma luz circularmente polarizada (LCP). Introduzimos o fator de dissimetria quiral, o qual quantifica o grau de discriminação quiral do POE, e foi mostrado que este fator depende principalmente da intensificação diferencial do campo próximo quiral, quiralidade óptica do campo eletromagnético e tipo de enantiômero (R ou S). Os resultados numéricos obtidos provam que um par de enantiômeros esféricos (não magnéticos) de 5 nm de raio, com parâmetro de quiralidade de até $\pm 0,0005$, podem ser passivamente separados sob condições de simetria dual ($\varepsilon_r = 1, \mu_r = 1$). O método semi-analítico e a NAPA proposta podem, em princípio, permitir uma enantioseparação totalmente óptica de macromoléculas quirais individuais, tais como proteínas e carboidratos.

3.1 Introdução

Enantioseparação passiva de moléculas quirais (par de enantiômeros não sobreponíveis à sua própria imagem no espelho) é um dos problemas mais importantes e desafiantes da química analítica, mais especificamente da estereoquímica, cuja possível solução traria enormes implicações econômicas na indústria farmacêutica quiral (SANGANYADO et al.,

2017). É bem sabido que as moléculas quirais só mostram seu atributo assimétrico (R ou S) quando interagem com um entorno quiral e dada essa natureza tão sutil é difícil diferenciá-las. As pesquisas mostram que os métodos químicos analíticos tradicionais, tais como a Cromatografia Quiral (CQ) e Eletroforese Capilar (EC), continuam sendo os métodos mais comuns para síntese enantiosseletiva, devido à sua eficácia, alta performance e avaliação rápida na identificação de enantiômeros (CHESTER, 2013; HEGADE; DE BEER; LY-NEN, 2017; SEBESTOVÁ; PETR, 2017; HANCU et al., 2018). No entanto, essas técnicas que empregam fases fluídicas quirais são muito complexas (PACI; SZLEIFER; RATNER, 2007; SCRIBA, 2016) devido à interação quiral entre os enantiômeros e os seletores quirais cuidadosamente escolhidos nos métodos CQ e EC tornando-os processos não passivos e, por conseguinte, com muitas desvantagens científicas e industriais.

Por outro lado, metamateriais quirais e plataformas nanofotônicas, usados como substratos hospedeiros de moléculas, permitiram intensificar a sensibilidade quiral de um conjunto de moléculas (ZHAO et al., 2017; MOHAMMADI et al., 2018; GARCÁ-GUIRADO, 2018), além de sondar detalhadamente a estrutura interna de biomoléculas (HENDRY et al., 2010; TULLIUS et al., 2015; JACK et al., 2016; KHOO et al., 2016) empregando o conceito de “campo superquiral”, primeiramente concebido por Henry et al., (2010) e definido como campos eletromagnéticos próximos criados ao redor de uma nanoestrutura quiral quando sobre esta incide uma LCP, o que representou e ainda representa um avanço significativo na espectroscopia quiral.

Atualmente se sabe que campos eletromagnéticos superquirais (ou simplesmente quirais) geralmente são criados pela excitação óptica de nanoestruturas plasmônicas (ou fotônicas) quirais ou aquirais (SCHAFFERLING; YIN; GIESSEN, 2012; DAVIS; HENDRY, 2013; YOO; CHO; PARK, 2014; FU et al., 2017; VÁZQUEZ-GUARDADO; CHANDA, 2018) e, por ser menos invasivo, age como um “fluido” propício de material quiral, sendo altamente sensível e fortemente localizado em nanoregiões do espaço, podendo interagir localmente com moléculas quirais (DAVIS; GOMEZ, 2014). Agora, se em vez de usar seletores quirais, como é utilizado nos métodos químicos tradicionais, utilizaremos campos eletromagnéticos quirais, uma vez que são não-invasivos, poderíamos assim garantir a passividade do processo enantiosseletivo. Pesquisas recentes nessa direção mostraram que o principal mecanismo de um POE é que a interação dos espécimens quirais com os campos quirais leva a criação de duas forças ópticas distintas. Por um lado, as forças ópticas aparecem lateralmente em direções opostas (WANG; CHAN, 2014; TKACHENKO; BRASSELET, 2014; HAYAT; MUELLER; CAPASSO, 2015; ALIZADEH; REINHARD, 2015; RUKHLENKO et al., 2016; ALIZADEH; REINHARD, 2016; KALHOR; THUNDAT; JACOB, 2016; CAO; QIU, 2018) sendo que, uma das forças captura um enantiômero (força gradiente) enquanto a outra repele-o (força de tração) (CANAGUIER-DURAND et al., 2013; BRADSHAW; ANDREWS, 2014; ZHAO; SALEH; DIONNE, 2016; ZHAO,

2017), dependendo em ambos os casos do tipo de enantiômero (R ou S). Mas, essas forças ópticas enantiosseletivas na escala sub-piconewton correspondem a nanopartículas quirais com forte resposta quiro-óptica (FAN; GOVOROV, 2012; MA et al., 2017) e não a biomoléculas quirais o qual gerou intensos debates sobre a validade da aproximação dipolar e efeitos de ação reversa ('back-action effects' em inglês) (SCHAFERLING; GIESSEN, 2018; ZHAO; DIONNE, 2018). Embora tenham sido reportados, exitosamente, mecanismos optomecânicos para a separação de nanopartículas enantioméricas (CARRETERO; ACEBAL; BLAYA, 2017; ACEBAL; CARRETERO; BLAYA, 2017; ANDRONAKI et al., 2017; VOVK et al., 2017), a enantiosseparação puramente óptica de biomoléculas quirais ainda representa um desafio. Alguns poucos trabalhos teóricos foram reportados para atingir essa desejada enantiosseparação óptica. Por exemplo, Ho e colaboradores (HO et al., 2017) propuseram o uso de nanoesferas de silício como fonte de campos eletromagnéticos quirais, os quais permitiram intensificar a quiralidade óptica (densidade local da quiralidade), melhorando, assim, a eficiência da fotoexcitação seletiva de moléculas quirais (fotolizando um enantiômero e deixando o outro intacto). Por outro lado, Cao e colaboradores (CAO et al., 2018), empregando o forte confinamento de campos eletromagnéticos quirais produzidos por nanofios metalalcadeidos revestidos com grafeno (LIANG et al., 2016), conseguiram estender o método para espécimens quirais com raios menores que 10 nm. Mas recentemente, o mesmo grupo de pesquisadores projetaram e fabricaram um tipo particular de nanoestrutura plasmônica assimétrica (ressonador de anel dividido com disco duplo) o que lhes permitiu mostrar, teoricamente, a possibilidade de classificar nanopartículas quirais artificiais segundo a sua quiralidade (CAO et al., 2018). Dois conceitos importantes foram utilizados para melhorar a eficiência do POE: localização e quiralidade óptica. A primeira está relacionada à intensificação local do campo próximo quiral e a segunda quantifica o grau de dissimetria em campos eletromagnéticos quirais (TANG; COHEN, 2010; TANG; COHEN, 2011; BLOKH; NORI, 2011; CHOI; CHO, 2012; VÁZQUEZ-LOZANO; MARTÍNEZ, 2018). A partir disso, várias nanoestruturas plasmônicas (SCHAFERLING; YIN; GIESSEN, 2018; DAVIS; HENDRY, E., 2013; YOO; CHO; PARK, 2014; FU et al., 2017; SCHAFERLING et al., 2014; ALIZADEH; REINHARD, 2015; TIAN; FANG; SUN, 2015; ALIZADEH; REINHARD, 2015; SCHAFERLING et al., 2016; KRAMER et al., 2017; KANG, L.; REN; WERNER, 2017), dielétricas (MOHAMMADI et al., 2018; HO et al., 2017; GARCÍA-ETXARRI; DIONNE, 2013) e de grafeno (CAO et al., 2017; FU et al., 2017) foram propostas para maximizar e sintonizar os campos eletromagnéticos quirais induzidos. Neste contexto, inspirado na enantiosseletividade totalmente óptica e nas aplicações potenciais dos chamados metamateriais plasmônicos, nós propomos um método totalmente óptico de enantiosseparação de biomoléculas quirais empregando nanoaberturas plasmônicas assimétricas otimizadas, com alta intensificação de campo próximo quiral e máxima quiralidade óptica.

3.2 Modelo semi-analítico

3.2.1 Força óptica quiral

A força eletromagnética média atuando sobre uma partícula arbitraria em interação com um campo eletromagnético $\mathcal{E}$, $\mathcal{H}$ pode ser expressa de forma geral em termos do tensor de stress de Maxwell $\langle \mathbb{T} \rangle$, e está dado por:

$$\langle \mathbf{F} \rangle = \oint_S \mathbf{n} \cdot \langle \mathbb{T} \rangle d\sigma \quad (3.1)$$

onde a integração é feita sobre uma superfície fechada S que encerra a partícula com $\mathbf{n}$ e $d\sigma$ sendo, respectivamente, o vetor normal à superfície e o seu elemento diferencial de área.

O tensor de stress de Maxwell médio (média temporal) é definido como

$$\langle \mathbb{T} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \left[\varepsilon \mathcal{E} \otimes \mathcal{E}^* + \mu \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}^* - \frac{1}{2} (\varepsilon \mathcal{E} \cdot \mathcal{E}^* + \mu \mathcal{H} \cdot \mathcal{H}^*) \mathbb{I} \right] \quad (3.2)$$

onde ε (μ) é a permissividade (permeabilidade) do meio ambiente que rodeia a partícula, $\text{Re}[\]$ denota a parte real, $*$ denota a conjugação complexa, o símbolo $\otimes$ denota o produto diádico e $\mathbb{I}$ o elemento neutro. Os campos $\mathcal{E}$, $\mathcal{H}$ correspondem a campos eletromagnéticos totais, isto é, soma dos campos de iluminação $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ e os campos espalhados pela partícula $\mathbf{E}_s$, $\mathbf{H}_s$. Avaliando a força óptica sobre uma superfície esférica infinita, S_∞ (raio infinito, $R_S \rightarrow \infty$), e logo usando o lema de Jones (BORN; WOLF, 1999), a força óptica média pode ser re-escrita como uma integral de vetores de Poynting (CHEN et al., 2011):

$$\langle \mathbf{F} \rangle = -\frac{1}{v} \oint_{S_\infty} [\langle \mathbf{S}_{mix} \rangle + \langle \mathbf{S}_s \rangle] d\sigma \quad (3.3)$$

onde v é a velocidade da luz no meio hospedeiro e os vetores de Poynting são definidos como: $\langle \mathbf{S}_{mix} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} [\mathbf{E} \times \mathbf{H}_s^* + \mathbf{E}_s \times \mathbf{H}^*]$ e $\langle \mathbf{S}_s \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} [\mathbf{E}_s \times \mathbf{H}_s^*]$, com $\mathbf{E}(\mathbf{H})$ e $\mathbf{E}_s(\mathbf{H}_s)$ denotando os campos externos e espalhados.

Para ondas monocromáticas com dependencia temporal $e^{-i\omega t}$, os campos espalhados por partículas pequenas, na região longínqua (do inglês "far-field zone"), está dado por

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}_s \\ \mathbf{H}_s \end{pmatrix} = -i\omega \bar{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \omega) \begin{pmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{m} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Naturalmente, $\mathbf{p}$ e $\mathbf{m}$ representam os momentos de dipolo elétrico e magnético da partícula, respectivamente, e $\bar{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \omega)$ é a função de Green diádica no meio hospedeiro definido como:

$$\bar{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{e^{ikr}}{4\pi r} \begin{bmatrix} i\omega\mu(\mathbb{I} - \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) & -ik\mathbf{n} \times \mathbb{I} \\ ik\mathbf{n} \times \mathbb{I} & i\omega\epsilon(\mathbb{I} - \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

com $k = \omega/v$ sendo o número de onda no meio hospedeiro.

Substituindo a diádica de Green 3.5 na equação 3.4 e, por sua vez, nos vetores de Poynting da Equação 3.3, para logo integra-lo na superfie S_∞ , obtemos a força óptica total que atua sobre uma partícula dipolar

$$\langle \mathbf{F} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \left[\mathbf{p}(\nabla \otimes \mathbf{E}^*) + \mathbf{m}(\nabla \otimes \mathbf{H}^*) - \frac{vk^4}{6\pi} \mathbf{p} \times \mathbf{m}^* \right] \quad (3.6)$$

Nesta equação para a força óptica, o primeiro termo corresponde à contribuição dipolar elétrico, o segundo termo corresponde à contribuição dipolar magnético, e o terceiro termo corresponde a força restauradora proveniente do acoplamento entre $\mathbf{p}$ e $\mathbf{m}$.

3.2.2 Potencial óptico enantioselectivo

Uma pequena molécula quiral imersa num campo eletromagnético pode ser modelado como um dipolo magneto-elétrico (NIETO-VESPERINAS et al., 2010), isto é, com um momento de dipolo elétrico, $\mathbf{p}$, e um momento de dipolo magnético, $\mathbf{m}$, acoplados. A resposta da molécula ao campo eletromagnético está completamente determinada pelo tensor de polarizabilidade da molécula cujas componentes são: a polarizabilidade elétrica α , a polarizabilidade magnética β , e a polarizabilidade quiral γ . Tais quantidades físicas estão relacionadas com $\mathbf{p}$ e $\mathbf{m}$ através da seguinte equação:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{m} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & i\gamma \\ -i\gamma & \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{H} \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

onde $\mathbf{E}$ e $\mathbf{H}$ são os campos elétrico e magnético complexos e independentes do tempo. Em geral, para pequenas moléculas quirais com formato esférico, as polarizabilidades α , β e γ (LINDELL et al., 1994) representam números complexos e ao escolhermos arbitrariamente o sinal de γ , será determinado se o enantiômero é $S(-)$ or $R(+)$.

Substituindo a Equação 3.7 em 3.6 chegamos a uma relação simples para a força óptica expresada como gradiente de um função potencial (força conservativa): $\langle \mathbf{F} \rangle = -\nabla U$, onde o potencial de interação de um enantiômero X randomicamente orientado e imerso num campo eletromagnético quiral está dado por (GARCÍA-ETXARRI; DIONNE, 2013; WANG; CHAN, 2014; CHAMPI; BUSTAMANTE; SALCEDO, 2019):

$$U_X^\pm = -\frac{\alpha'}{4} \|\mathbf{E}^\pm\|^2 - \frac{\beta'}{4} \|\mathbf{H}^\pm\|^2 + \frac{\gamma'}{2} \|\mathbf{E}^\pm\| \|\mathbf{H}^\pm\| \cos(\theta_{i\mathbf{E}^\pm, \mathbf{H}^\pm}) \quad (3.8)$$

Aquí $U_X^\pm$ representa o potencial óptico enantiosseletivo para o enantiômero $X = R$ ou $X = S$; α' , β' and γ' representam a parte real das polarizabilidades elétrica, magnética e quiral, respectivamente. O sobrescrito $\pm$ em U_X , $\mathbf{E}$ e $\mathbf{H}$ denota a quiralidade do campo eletromagnético. Das definições dadas é simples perceber que os campos $\mathbf{E}^\pm$ e $\mathbf{H}^\pm$ são genéricos, podendo representar LCP, campos plasmônicos aquirais ou campos superquirais (HENRY et al, 2010).

A variável $\theta_{i\mathbf{E}^\pm, \mathbf{H}^\pm}$ na Equação 3.8 é o ângulo entre os vetores $i\mathbf{E}^\pm$ e $\mathbf{H}^\pm$ e quantifica o grau de torção assimétrico entre estos campos. Valores positivos ou negativos da função trigonométrica $\cos(\theta_{i\mathbf{E}^\pm, \mathbf{H}^\pm})$ dependerá da quiralidade do campo eletromagnético próximo. Em geral, os campos eletromagnéticos quirais satisfazem as condições: $\mathbf{E}^+ \neq \mathbf{E}^-$ e $\mathbf{H}^+ \neq \mathbf{H}^-$. Em caso de igualdade, $\mathbf{E}^+ = \mathbf{E}^-$ e $\mathbf{H}^+ = \mathbf{H}^-$, os campos eletromagnéticos são chamados de enantiomorfos (SCHAFFERLING et al., 2016).

É bem sabido dos processos de enantiodetecção que a quiralidade óptica – introduzida primeiro por Lipkin (1964) e interpretado posteriormente por Tang e Cohem (2010) – quantifica à assimetria na taxa de excitação entre uma molécula quiral (enantiômero D) e seu enantiômero conjugado (enantiômero L). Experimentalmente essa quantidade é proporcional ao dicroísmo circular (CD) das moléculas que, por sua vez, é baseada na absorção diferencial de luz. Em este capítulo, porém, será mais conveniente usar a quiralidade óptica normalizada $\hat{\mathcal{C}}$ definida como:

$$\hat{\mathcal{C}}^\pm = \frac{\mathcal{C}^\pm}{|\mathcal{C}_o^\pm|} = -I_{\mathbf{E}^\pm} I_{\mathbf{H}^\pm} \cos(\theta_{i\mathbf{E}^\pm, \mathbf{H}^\pm}) \quad (3.9)$$

onde $I_{\mathbf{E}^\pm}$ ($I_{\mathbf{H}^\pm}$) denota o fator de intensificação de campo quiral elétrico (magnético) relativo a uma fonte LCP com quiralidade óptica $\mathcal{C}_o^\pm = \pm \frac{\epsilon\omega}{2c} \|\mathbf{E}_o\|^2$. A quantidade $\mathbf{E}_o$ representa o campo elétrico incidente em ausência da nanoestrutura e moléculas quirais. A vantagem da Equação 3.9 reside na decomposição de $\hat{\mathcal{C}}^\pm$ em três fatores, com um novo fator angular, $\cos(\theta_{i\mathbf{E}^\pm, \mathbf{H}^\pm})$, que convenientemente chamaremos de quiralidade óptica “intrínseca” por representar um grau de liberdade a mais (podendo sintonizar a quiralidade óptica) e ser independente das intensidades dos campos eletromagnéticos.

3.2.3 Fator de dissimetria quiral

Para mensurar o grau de discriminação quiral em um POE, definimos o potencial óptico diferencial ΔU_X como a diferença entre os potenciais ópticos enantiosseletivos R(+) e S(-), e está dado pela seguinte equação:

$$\Delta U_X = U_X^+ - U_X^- = -\frac{\alpha'}{4} \Delta \|\mathbf{E}\|^2 - \frac{\beta'}{4} \Delta \|\mathbf{H}\|^2 - \frac{\gamma'}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_m}{\mu_m}} \|\mathbf{E}_o\|^2 \Delta \hat{\mathcal{C}} \quad (3.10)$$

sendo que $\Delta \|\cdot\| = \|\cdot^+\|^2 - \|\cdot^-\|^2$ e $\Delta \hat{\mathcal{C}} = \hat{\mathcal{C}}^+ - \hat{\mathcal{C}}^-$ são os parâmetros diferenciais fundamentais do POE. A priori, campos quirais não enantiomórficos ($\Delta \|\cdot\| \neq 0$) podem ser gerados por iluminação de uma LCP sobre nanoestruturas quirais com transmitância diferencial diferente de zero (FRANK et al., 2013).

Observe-se que, na Equação 3.10, ΔU_X está composto por três parcelas: as duas primeiras (relacionados às intensidades de campo) correspondem a parcelas assimétricas e a terceira parcela é estritamente quiral e assimétrica devido a que $\Delta \hat{\mathcal{C}} \neq 2\hat{\mathcal{C}}$. Evidentemente a discriminação quiral ainda é diferente de zero para campos enantiomórficos com a condição de que a quiralidade óptica diferencial $\Delta \hat{\mathcal{C}}$ seja uma função local e variável no espaço [$\nabla(\Delta \hat{\mathcal{C}}) \neq 0$], o qual é uma condição necessária para induzir dissimetria num POE.

Com o objetivo de determinar a eficiência de um POE, nós introduzimos o fator de dissimetria quiral g , que é uma generalização do fator de dissimetria para campos eletromagnéticos enantiomorfos (HO et al., 2017). Esse fator está definido como o potencial óptico preferencial normalizado por $U = (U_X^+ + U_X^-)/2$:

$$g = \frac{\Delta U_X}{U} = \frac{-\frac{\alpha'}{4} \Delta \|\mathbf{E}\|^2 - \frac{\beta'}{4} \Delta \|\mathbf{H}\|^2 - \frac{\gamma'}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_m}{\mu_m}} \|\mathbf{E}_o\|^2 \Delta \hat{\mathcal{C}}}{-\frac{\alpha'}{4} \|\mathbf{E}\|^2 - \frac{\beta'}{4} \|\mathbf{H}\|^2 - \frac{\gamma'}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_m}{\mu_m}} \|\mathbf{E}_o\|^2 \hat{\mathcal{C}}} \quad (3.11)$$

onde $\|\mathbf{E}\|^2 = \frac{1}{2}[\|\mathbf{E}^+\|^2 + \|\mathbf{E}^-\|^2]$, $\|\mathbf{H}\|^2 = \frac{1}{2}[\|\mathbf{H}^+\|^2 + \|\mathbf{H}^-\|^2]$ e $\hat{\mathcal{C}} = \frac{1}{2}[\hat{\mathcal{C}}^+ + \hat{\mathcal{C}}^-]$. O fator de dissimetria quiral g é o resultado principal do capítulo, pois este quantifica a eficiência de uma PNO enantiosseletiva. Da Equação 3.11 nota-se que g não é só função da dissimetria devido à quiralidade óptica diferencial ($\Delta \hat{\mathcal{C}}$), senão também da dissimetria devido à não enantiomorfidade dos campos eletromagnéticos quirais. Para campos quirais enantiomorfos, o fator g está limitado por $I_{\mathbf{H}}$; enquanto que para campos não enantiomorfos, o parâmetro diferencial $\Delta I_{\mathbf{E}}$ sintoniza e intensifica o fator g , atingindo seu valor máximo para $\theta_{i\mathbf{E},\mathbf{H}} = 0$ (chiralidade óptica máxima). Sugerindo desse modo a projeção de nanoestruturas assimétricas com máxima quiralidade óptica e alta intensificação de campo.

3.3 Simulações FDTD e nanoaberturas assimétricas

Nanoaberturas assimétricas com formato de lua crescente (LC) são estruturas periódicas (período de 400 nm) em ambas as direções X e Y (Figura 3.1a). Estas estão compostas por um substrato de vidro com índice de refração de $\eta_s = 1,45$ e revestidos com uma camada fina de prata com espessura de $t=120$ nm. Perfurações com formato de LC assimétrico foram feitas usando uma quebra de simetria em NAPCs-C e logo preenchendo tais perfurações com um dielétrico similar ao índice de refração do vidro. Mais exatamente, a assimetria da nanoabertura LC foi projetada por duas quebras de simetria (uma na

direção X e ao utra na Y) numa abertura plasmônica coaxial com raios interno e externo de 50 e 100 nm, respectivamente, mudando o parâmetro X para intensificar os campos elétrico e magnético, e logo mudando o parâmetro Y para induzir assimetria quiral na abertura, isso é mostrado na Figura 3.1c.

Figure 3.1: a) Representação esquemática do dispositivo plasmônico formado por um arranjo periódico de nanoaberturas assimétricas com formato de LC ($P=400$ nm, $t=120$ nm) sobre um substrato dielétrico com índice de refração de $\eta_s = 1,45$. b) Célula unitária formada por uma nanoabertura assimétrica e uma LCP incidente. Acima da nanoabertura estão localizados os enantiômeros R e S num plano transversal. c) Vista de planta da célula unitária com seus parâmetros geométricos: raio maior (R), raio menor (r) e os parâmetros de quebra x and y .

Os campos eletromagnéticos quirais elétrico, $\mathbf{E}^\pm$, e magnético, $\mathbf{H}^\pm$, bem como suas normas $\|\mathbf{E}^\pm\|$ e $\|\mathbf{H}^\pm\|$ foram calculados por simulações computacionais utilizando o código FDTD (FDTD Solutions 8.5, Lumerical Inc., Canadá). Em todas as simulações foi utilizado um índice de refração do meio circundante de $\eta_m = 1,59$ e uma LCP com incidência normal em relação ao plano do dispositivo, isto é, uma onda eletromagnética se propagando na direção Z foi usada para excitar os plasmôns na nanoestrutura metálica. Para gerar uma LCP no simulador foi necessário duas fontes de luz linearmente polarizadas sobrepostas com uma diferença de fase de $\pi/2$. Os campos próximos quirais foram calculados em distintos planos transversais acima da nanoabertura de $Z = 0$ nm até $Z = 20$ nm, empregando passos de 2 nm.

A Figura 3.1b mostra a célula unitária da nanoestrutura proposta o qual foi usado para o cálculo da transmitância normalizada (potência de saída dividido pela potência incidente, P_{out}/P_{in}) quando uma LCP é incidente sobre o dispositivo. Condições periódicas de contorno nas direções X e Y foram impostas nas simulações computacionais, além de 12 camadas perfeitamente absorventes (do inglês “perfectly matched layers”) na direção Z para negligenciar processos de reflexão. Finalmente, utilizando a aproximação dipolar (teoria de espalhamento de Rayleigh), colocamos um par de moléculas quirais (enantiômeros R e S) dentro da região do campo próximo quiral de tal maneira que a molécula (Figura 3.1b) não altere significativamente a distribuição espacial do campo. Fisicamente, essa

aproximação é justificada pelo tamanho pequeno da molécula quiral (raio de 5 nm) que é muito menor que o comprimento de onda da luz incidente (~ 800 nm que pertence ao IV-próximo). Uma vez calculados os campos próximos quirais, podem ser calculados os potenciais ópticos enantiosseletivos (Equação 3.8) correspondentes aos dois tipos de enantiômeros, a quiralidade óptica induzida pela nanoabertura assimétrica (Equação 3.9) e o fator de dissimetria quiral g (Equação 3.11).

3.4 Resultados e discussões

3.4.1 Potencial Óptico Enantiosseletivo

A Figura 3.2a mostra um gráfico do potencial óptico U^+ (LCP⁺) como função do fator de intensificação do campo elétrico definido por $I_{\mathbf{E}} = \|\mathbf{E}\| / \|\mathbf{E}_0\|$ para moléculas quirais (enantiômeros R e S) com raio de 5 nm. Os distintos gráficos $U^+ = f(I_{\mathbf{E}})$ correspondem a distintos ângulos entre os campos $i\mathbf{E}$ and $\mathbf{H}$ dados pelo $\cos(\theta_{i\mathbf{E},\mathbf{H}})$. Em este capítulo só será considerado enantiômeros não magnéticos ($\mu_r = 1$) com formato esférico, e condições de dupla simetria ($\epsilon_r = \mu_r = 1$) uma vez que as polarizabilidades α' , β' e γ' dos enatiômeros só sejam dependentes do seu parâmetro de quiralidade κ (ou parâmetro de quiralidade normalizado $\hat{\kappa} = \kappa/\eta$, onde η é o índice de refração da biomolécula). Em este senario, foram escolhidos os valores de $\alpha' = \frac{3.33}{\epsilon_o} \times 10^{-27} m^3$, $\beta' = -\frac{6.83}{\mu_o} \times 10^{-30} m^3$ e $\gamma' = \pm \frac{5.23}{c} \times 10^{-27} m^3$, os quais correspondem às polarizabilidades de macromoléculas reais tais como proteínas, carboidratos ou lipídios (ARAGON; HAHN, 2007) com parâmetro de quiralidade de $\kappa = \pm 0.01$ (ou $\hat{\kappa} = \pm 0,00625$ com $\eta = 1,6$). É importante mencionar que essas polarizabilidades são três ordens de grandeza menor do que as polarizabilidades correspondentes a nanopartículas quirais artificiais (ZHAO; SALEH; DIONNE, 2016). A relação espacial $\mathbf{H} = f(\mathbf{E})$ foi ajustada e extrapolada usando uma nanoapertura plamônica de anel dividido com ângulo de abertura de 60° (CHEN; GAO; YANG, 2018). Como pode ser visto na Figura 3.2a, os potenciais ópticos para o enantiômero L (linhas pontilhadas) revelam que essas biomoléculas são fracamente atraídas ao poço de potencial ($U^+ > -10K_B T/100$ mW) para todos os ângulos condiderados $\theta_{i\mathbf{E},\mathbf{H}} \in [0, \pi/2]$ e $I_{\mathbf{E}} < 100$, e instáveis devido estritamente às flutuações térmicas (movimento Browniano). Particularmente, a curva $U^+ = f(I_{\mathbf{E}})$ para $\cos(\theta_{i\mathbf{E},\mathbf{H}}) = 0$ mostra uma captura do enantiômero R ou S para elevados fatores de intensificação ($I_{\mathbf{E}} \geq 100$) uma vez que o campo eletromagnético torna-se aquiral.

Uma vez definido $\cos(\theta_{i\mathbf{E},\mathbf{H}})$ como a quiralidade óptica intrínseca, temos que para $\theta_{i\mathbf{E},\mathbf{H}} = 0$ os campos $i\mathbf{E}$ e $\mathbf{H}$ são paralelos levando assim para uma quiralidade máxima e para $\theta_{i\mathbf{E},\mathbf{H}} = \pi/2$ os mesmos campos são ortogonais e levam a uma quiralidade mínima.

Por outra parte, embora o enantiômero R (linhas continuas na Figura 3.2a) ainda

é instável para valores baixos de intensificação, $I_E < 70$, tal enantiômero começa a ser capturado estavelmente (curvas abaixo da linha de referência) quando o campo próximo e a quiralidade óptica intrínseca são intensificados $I_E > 70$. Note que para $I_E \approx 90$, o enantiômero S é repelido e o enantiômero R é capturado para todos os valores de $\theta_{iE,H}$, sendo mais eficiente quando a quiralidade atinge seu máximo valor ($\theta_{iE,H} = 0$). Em outras palavras, uma intensificação na quiralidade óptica conduz a um aumento na profundidade do potencial da armadilha e, por tanto, uma melhor eficiência no processo de captura do enantiômero R.

Figure 3.2: a) Potencial óptico U^+ como função de I_E para um para enantiômeros R e S não magnéticos e diversos ângulo $\theta_{iE,H}$. Potenciais ópticos U^+ (b) e U^- (c) para $I_E = 100$ como função do parâmetro de quiralidade κ e diversos ângulos $\theta_{iE,H}$. Os enantiômeros satisfazem as condições de simetria dual $\epsilon_r \approx 1, \mu_r \approx 1$ com índice de refração do meio hospedeiro de $\eta_m = 1.59$.

Agora vamos considerar o caso de $I_E = 100$ de tal forma que, para este valor, a potência do laser incidente corresponda exatamente ao limite de captura. Campos eletromagnéticos altamente intensificados já foram reportados empregando nanoantenas metálicas por uma análise clássica (DODSON et al., 2013; CHEN et al., 2014) ou quântica (ESTEVAN et al., 2012). Neste sentido, as Figuras 3.2b and 3.2c mostram gráficos dos potenciais ópticos U^+ (LCP⁺) e U^- (LCP⁻), respectivamente, como função do parâmetro de quiralidade κ de enantiômeros não magnéticos e de simetria dual ($\epsilon_r \approx 1, \mu_r \approx 1$), e para diversos ângulos $\theta_{iE,H}$.

Considerando como referência o potencial óptico $U^\pm$ para $\cos\theta_{iE,H} = 0$, pode-se observar que para LCP⁺ (Figura 3.2b) and $\kappa < 0$ a profundidade do potencial óptico aumenta a medida que a quiralidade óptica intrínseca se intensifica ($\cos\theta_{iE,H} > 0$) tornando a armadilha estável para o enantiômero S; entretanto que quando LCP⁻ é utilizado (Figura 3.2c) a profundidade do potencial de captura incrementa para valores positivos

do parâmetro de quiralidade ($\kappa > 0$) conforme a quiralidade óptica intrínseca incrementa e, por tanto, leva a uma captura estável para o enantiômero R. Essa propriedade de simetria que acontece quando trocamos simultaneamente $\text{LCP}^+ \rightarrow \text{LCP}^-$ e $\kappa \rightarrow -\kappa$, não alterando as curvas de potencial, é válido se e somente se considerarmos campos enantiomorfos quirais gerados por nanoestruturas aquirais (GARCÍA-ETXARRI; DIONNE, 2013). No caso de nanoestruturas mais complexas, por exemplo, metamateriais ópticos 3D e quirais, que geram campos não enantiomórficos, existe uma diferença apreciável entre os potenciais ópticos U^+ e U^- que é independente da quiralidade da biomolécula. É importante notar também das Figuras 3.2b and 3.2c que é absolutamente possível capturar moléculas quirais com pequeno parâmetro de quiralidade $|\kappa| < 0,01$ no limite de quiralidade óptica máxima ($\cos \theta_{\mathbf{E},\mathbf{H}} = 1$). Exemplificando, a priori podemos capturar um enantiômero R com $\kappa = \pm 0.001$ para elevados valores do fator de intensificação ($I_{\mathbf{E}} > 100$) e quiralidade óptica intrínseca próximo de 1, onde os potenciais ópticos enantiosseletivos apresentam uma relação aproximadamente linear com κ (e não uma relação parabólica como na Equação 3.8), com LCP^- e LCP^+ como chaves de enantiosseletividade liga desliga para a armadilha óptica.

A Figura 3.3a mostra um gráfico da discriminação quiral (valor absoluto do potencial óptico diferencial) como função do parâmetro de quiralidade diferencial $\Delta\hat{\mathcal{C}}$ para campos enantiomorfos (linhas contínuas) e campos não enantiomorfos (linhas pontilhadas). Tanto as linhas contínuas como as pontilhadas correspondem a quatro moléculas quirais com diferentes parâmetros de quiralidade $\kappa = 0,005; 0,01; 0,03; 0,05$. Note que acontece um deslocamento referencial do grupo de linhas $|\Delta U| = m_{\kappa}\Delta\hat{\mathcal{C}}$ (onde m_{κ} é a inclinação) para campos enantiomorfos, quando é considerado campos não enantiomorfos com $\Delta I_{\mathbf{E}} = 50$. Tal deslocamento produzido ($\sim 9kT/100$ mW) com $|\Delta U| = m_{\kappa}\Delta\hat{\mathcal{C}} + U_a$, é um indicador da melhora na eficiência de processos ópticos enantiosseletivos visto como um aumento na discriminação quiral ou um incremento métrico na separação de potenciais ópticos enantiosseletivos. A título de exemplo, ao considerar campos enantiomorfos é possível obter uma dissimetria apreciável e por tanto, uma separação enantiomérica eficiente para parâmetros de quiralidade entre 0,01 and 0,05 e todos os valores de $\Delta\hat{\mathcal{C}}$. Por outra parte, ao considerar valores muito pequenos de κ , por exemplo, $\kappa < 0.01$, a inclinação das linhas contínuas diminui encurtando a métrica da discriminação quiral e, por tanto, tornando o processo enantiosseletivo ineficiente para tais enantiômeros. Não obstante, ao considerar campos não enantiomorfos a assimetria incrementa o fator ΔU que é controlado estritamente por $\Delta I_{\mathbf{E}}$ e, por tanto, é possível obter processos enantiosseletivos muito eficientes incluindo aqueles para valores pequenos de κ como mostrado pela linha $|\Delta U| = m_{0,005}\Delta\hat{\mathcal{C}} + 9kT/100$ mW da Figura 3.3a.

A quantificação e a determinação de um limite quiral na discriminação enantiomérica pode ser melhor visualizado e entendido empregando o fator de dissimetria quiral g (efeito

Figure 3.3: a) Valor absoluto do potencial óptico diferencial $|\Delta U_X|$ como função de $\Delta\hat{C}$ para campos enantiomórficos (linhas contínuas) e campos não enantiomórficos (linhas pontilhadas) de um enantiômero com parâmetros de quiralidades $|\kappa| = 0.005; 0.01; 0.03; 0.05$ e fator de intensificação de campo $\Delta I_E = 50$. b) fator de dissimetria aquiral como função de κ para $\theta_{iE,H} = 0; 0,5; 1$ e c) Fator de dissimetria aquiral para $\theta_{iE,H} = 1$ (quiralidade óptica máxima) como função de κ para $\Delta I_E = 10, 20, 40$.

da assimetria introduzida no fator de dissimetria aquiral devido aos campos enantiomorfos). Com esta finalidade, as Figuras 3.3b and 3.3c mostram gráficos do fator de dissimetria aquiral e quiral, respectivamente, como função do parâmetro de quiralidade dos enantiômeros para três valores de $\cos \theta_{iE,H} = 0; 0,5; 1$. Como pode ser claramente observado do fator de dissimetria aquiral (Figura 3.3b, campos enantiomórficos) as curvas apresentam simetria ímpar, isto é, $\hat{g} = g_a(\kappa) + g_a(-\kappa) = 0$, onde $\hat{g}$ mensura o efeito enantiomórfico na eficiência de um POE e o fator definido como $\hat{f} = g_a(-\kappa) - g_a(\kappa) = 2g_a(-\kappa)$ representa a métrica desse processo. Quando campos não enantiomórficos são considerados, como se mostra na Figura 3.3c, os fatores $\hat{g} = g_c(\kappa) + g_c(-\kappa) \neq 0$ e $\hat{f} = g_c(-\kappa) - g_c(\kappa) > 2g_c(-\kappa)$ tornam-se assimétricos indicando uma quebra de simetria no sistema enantioseletivo, e quanto maior é o valor de ΔI_E , maior é a assimetria introduzida no fator g . Nas próximas seções mostraremos que, graças a essa quebra de simetria, será possível melhorar a eficiência e a estabilidade de um POE para moléculas quirais com $\kappa < 0,01$ usando um tipo particular de nanoabertura plasmônica assimétrica.

3.4.2 Quiralidade Óptica Diferencial

Quando uma nanoestrutura plasmônica quiral interatua com uma LCP, esta nanoestrutura gera oscilações eletromagnéticas quirais (plasmôns quirais) muito complexas sobre as interfaces metal-dielétrico cuja dissimetria depende da quiralidade da luz incidente. Em particular, nanoestruturas plasmônicas simétricas (ZHAO; SALEH; DIONNE, 2016;

CHEN; GAO; YANG, 2018) e nanoestruturas assimétricas (JANG et al., 2017) têm sido reportados recentemente e propostos como fontes de campos quirais com forte quiralidade óptica e campos eletromagnéticos altamente intensificados, respectivamente. Mas até data ainda não foram reportados nanoestruturas plamônicas quirais com simultaneamente quiralidade óptica máxima e fatores de intensificação de campo elevados. Nesse sentido, a Figura 3.4a mostra os espectros de transmissão normalizados para distintas NAP assimétricas (indexado pelo parâmetro de quebra de simetria x) em um filme de prata com $t = 120$ nm e uma LCP incidente. O processo de quebra de simetria começa com uma NAPC-C ($x = 0$), inicialmente com raios interno e externo de 50 e 100, respectivamente, logo o parâmetro x vai aumentando até 50 nm formando um novo tipo de nanoabertura com formato de lua crescente. Neste caso, os espectros de transmissão para ambos LCP^- e LCP^+ são indistinguíveis devido a natureza não quiral da nanoabertura. Para $x = 0$, o espectro de transmissão mostra um pico ressonante fundamental localizado em $\lambda = 965$ nm e que corresponde um modo não propagante na estrutura coaxial (BAIDA et al., 2004). Conforme é quebrado a simetria cilíndrica da nanoabertura coaxial ($x > 0$), o modo fundamental não propagante é dividido em dois modos guiados deslocados para o IV-próximo. Observe que para $x = 50$ nm (nanoabertura assimétrica de lua crescente) os dois modos ressonantes aparecem bem definidos e localizados nos comprimentos de onda $\lambda_1 = 845$ nm e $\lambda_2 = 988$ nm. Resultados similares foram observados em aberturas plasmônicas inclinadas (CHEN; GAO; YANG, 2018). Por outra parte, a Figura 3.4b (parte inferior) mostra os espectros de transmissão de uma nanoabertura assimétrica com parametro assimétrico $y = 15$ nm (mantendo $x = 50$ nm) para LCP^- e LCP^+ . Claramente se observa nesse espectro a aparição de uma dissimetria ao redor do modo de alta energia ($\lambda = 798$ nm). Este fenômeno, consequência de uma quiralidade geométrica na nanoabertura assimétrica proposta, pode ser revelado no espectro do dicroísmo circular baseado na transmissão diferencial (parte superior da Figura 3.4b) e definido como $CDT = (T_L - T_R) / (T_L + T_R)$ onde foi atingindo um máximo de 0,25 em $\lambda = 798$ nm. A origem dessa dissimetria quiral em nanoaberturas assimétricas está na redistribuição assimétrica da energia eletromagnética devido à quebra de simetria geométrica (transição de uma geometria aquiral para uma geometria quiral) controlado pelo parâmetro y . A Figura 3.4c mostra a distribuição assimétrica de intensidade do campo elétrico $I_{\mathbf{E}^\pm}$, magnético $I_{\mathbf{H}^\pm}$ e quiral $\cos(\theta_{i\mathbf{E}^\pm, \mathbf{H}^\pm})$ num plano transversal e a uma distância de 5 nm acima da nanoabertura no comprimento de onda da ressonância $\lambda = 798$ nm (CDT máximo).

Os valores máximos atingidos em relação à intensificação do campo elétrico $I_{\mathbf{E}^-}$ e magnético $I_{\mathbf{H}^-}$ foram de 144 e 16, respectivamente, com uma redução de 37.5% para $I_{\mathbf{E}^+}$ e $I_{\mathbf{H}^+}$. Como é notado na Figura 3.4c, para ambos LCP^- and LCP^+ , a maior intensificação e melhor localização da energia eletromagnética estão nas pontas da nanoabertura com formato de lua crescente. Também deve ser notado que os valores da quiralidade óptica

Figure 3.4: a) Espectro de transmissão de NAPs assimétricas com $t = 120$ nm para varios valores do parâmetro x e LCP–L. b) Espectros de transmissão para LCP[–] e LCP⁺ de uma NAP quiral with $x = 50$ nm e $y = 15$ nm (inferior). O espectro CDT (dicroísmo circular baseado na transmissão diferencial) também é mostrado na parte superior. c) Distribuição assimétrica de intensidade do campo elétrico ($I_{\mathbf{E}^\pm}$), magnético ($I_{\mathbf{H}^\pm}$) e quiral $\cos(\theta_{i\mathbf{E},\mathbf{H}})$ no plano transversal $Z = 5$ nm acima da nanoabertura em $\lambda = 798$ nm. A máxima intensificação dos campos elétrico e magnético para LCP–L nesse plano são 144 and 16, respectivamente, e o máximo/mínimo da quiralidade óptica é ± 0.9 .

intrínseca variam entre -0,9 e 0,9 indicando que o campo próximo quiral está distribuído por toda a superfície da nanoestrutura. Com valores maximizados da intensificação de campo quiral, a NAP assimétrica proposta pode atingir valores elevados de quiralidade óptica, $\hat{\mathcal{C}} \approx \pm 2000$, quatro vezes mais alto do que a quiralidade óptica induzida por nanoestruturas de grafeno (FU et al., 2017) e fator de dissimetria quiral de até $|\hat{g}| \approx 1$ e $|\hat{f}| \approx 1.3$, para parâmetros de quiralidade κ entre -0.01 e 0.01 com $\kappa \neq 0$.

A Figura 3.5 mostra o efeito do parâmetro de quebra x sobre a quiralidade óptica máxima (Figura 3.5a); a quiralidade óptica diferencial em função da distância Z , que representa um plano transversal acima da nanoabertura (Figura 3.5b); e a distribuição de intensidade da quiralidade óptica diferencial no mesmo plano para a NAP assimétrica proposta. No caso das curvas da Figura 3.5a que correspondem ao modo resonante de

alta energia (modo 2), a máxima quiralidade óptica acontece em $x=50$ nm e $\lambda = 845$ nm com $\hat{C}_{max,min}^{\pm} \approx \pm 1100$, $I_{\mathbf{E}^{\pm}} \approx 133$ e um valor constante para $I_{\mathbf{H}^{\pm}}$. Um incremento na quiralidade óptica intrínseca por um fator de 2 em comparação com NAPCs–C (ZHAO; SALEH; DIONNE, 2016) também é observado. Quebrando novamente a simetria da nanoabertura por meio do parâmetro $y = 15$ nm, a Figura 3.5b mostra os parâmetros de intensificação de campo diferencial e quiralidade óptica diferencial como função da distância Z (planos transversais acima da nanoabertura) para $\lambda = 798$ nm (máximo valor de CDT)

Figure 3.5: a) Efeito do parâmetro x sobre as intensificações de campo $I_{\mathbf{E}}$, $I_{\mathbf{H}}$ e $\hat{C}$ de uma NAP assimétrica $\lambda = 845$ nm. b) Parâmetros diferenciais como função da distância Z para $\lambda = 798$ nm. c) Distribuição diferencial da quiralidade óptica criada por uma NAP assimétrica num plano $Z = 5$ nm acima da nanoabertura com valores $\Delta \hat{C}_{min} = -1200$ e $\Delta \hat{C}_{max} = +600$.

Observe que as relações funcionais $\Delta I_{\mathbf{E}}(Z)$ e $|\Delta C(Z)|$ apresentam uma queda exponencial muito rápida com a distância Z indicando que estes campos eletromagnéticos quirais são de curto alcance semelhantes a campos eletromagnéticos evanescente (ou PPSs quirais). Em particular, a quiralidade óptica diferencial máxima é atingida na superfície $Z = 0$ nm ($|\Delta C| > 1200$) e torna-se nulo para $z > 15$ nm. Como mostraremos mais adiante, as condições de $Z = 5$ nm, $\Delta I_{\mathbf{E}} \approx 50$ e $\hat{C} = 550$ são mais que suficientes para garantir a funcionalidade de um POE. Finalmente, a Figura 3.5c mostra a distribuição de intensidade diferencial do campo próximo quiral $\Delta \hat{C}$ criado pela NAP assimétrica proposta quando sobre esta é iluminada normalmente com uma LCP⁻. Essa distribuição de intensidade transversal foi calculada em um plano $Z = 5$ nm acima da nanoabertura e, como pode ser observado, para valores $x = 50$ nm e $y = 15$ nm, a distribuição de energia é assimétrica com valores diferenciais $\Delta \hat{C}_{min} = -1200$ e $\Delta \hat{C}_{max} = 600$. O mais importante, esses valores altamente intensificados $\Delta \hat{C}$, com uma diferença muito significativa de ~ 1800 , quantificam a localização e a dissimetria em torno da ponta complementar

da NAP assimétrica. Vale a pena mencionar que resultados similares foram observados em estruturas quirais tipo gammadion (KHOO et al., 2016) onde a assimetria nos braços dessas estruturas gammadion intensificou a distribuição do campo local e a quiralidade óptica.

3.4.3 Pinça Óptica Enantiosseletiva

Com o objetivo de examinar as propriedades quiro-ópticas aprimoradas da nossa NAP assimétrica nos processos passivos de enantioseparação óptica de biomoléculas quirais, simulações eletromagnéticas 3D foram realizadas. Nas Figuras 3.6a e 3.6b são mostrados os potenciais ópticos U^- and U^+ in 3D, respectivamente, para uma molécula quiral não magnética com $\kappa = 0.005$ (enantiômero S) e condições de simetria dual $\epsilon_r = \mu_r \approx 1$. Esses potenciais foram calculados a 5nm de distância da nanoapertura e é possível notar as diferenças em sua topografia para ambas as quiralidades de uma luz incidente. A discriminação quiral resulta em uma diferença entre seus potenciais ópticos $|\Delta U| = 15k_B T/100\text{mW}$; enquanto o potencial U^- atua como uma armadilha estável para o enantiômero S, o potencial U^+ atua como uma barreira por não superar a energia correspondente as flutuações térmicas da molécula. As seções transversais (unidimensionais) dos potenciais ópticos $U_{xz}^\pm$ e $U_{yz}^\pm$ ao longo dos eixos $y = 75$ nm and $x = 106$ nm são mostradas nas Figuras 3.6c e 3.6d, respectivamente, e fornecem um potencial óptico de aprisionamento (curvas pretas) com profundidade de $-17.4K_B T$ por cada 100 mW de potência transmitida, o suficiente para capturar de forma estável um enantiômeros L empregando uma LCP^- e repeli-lo ao usar LCP^+ . A largura total na metade do máximo FWHM (do inglês “full-width at half-maximum”) do potencial de captura nas direções X e Y é cerca de 6 nm, mostrando uma captura isotrópica em ambas as direções e com um fator de dissimetria quiral maximo de $|g| = 1,52$. Estes resultados demonstram que uma NAP assimétrica excitada com LCP^- (ou LCP^+) pode capturar (ou repelir) biomoléculas quirais tão pequenas quanto 5 nm, enquanto se mantém uma potência abaixo de 100 mW. As Figuras 3.6e and 3.6f mostram diagramas de barra dos potenciais ópticos enantiosseletivos para um conjunto de moléculas quirais com κ entre -0,05 e 0,05 ($\kappa \neq 0$) para ambos LCP^- e LCP^+ incidentes, respectivamente, em um plano transversal localizado em $z = 6 \pm 1$ nm.

Esses diagramas de barra representam o foco principal do capítulo pois resume todos os resultados considerados até agora. As barras coloridas (vermelho e azul) representam valores máximos dos potenciais ópticos (barreiras de potencial) em torno das pontas complementares da nanoestrutura assimétrica; enquanto as barras pretas (abaixo da linha de referência) indicam os valores mínimos da profundidade do potencial correspondente a uma armadilha óptica estável para um enantiômero particular. Por exemplo, quando ambos os enantiômeros R e S estão imersos num campo próximo quiral a es-

Figure 3.6: Potencial óptico 3D de um enantiomero S ($\kappa = 0.005$) para (a) LCP^- e (b) LCP^+ a uma distância de 5 nm acima da NAP assimétrica. Potencial óptico transversal U_{xz} e U_{yz} para (c) $y = 75$ nm e (d) $x = 106$ nm, respectivamente, para LCP^- (linhas pretas) e LCP^+ (linhas vermelhas) com igual FWHM = 6 nm ao longo das direções X e Y. Diagramas ópticos enantiosseleativos para macromoléculas quirais com κ entre -0,05 e 0,05 para ambos (e) LCP^- e (f) LCP^+ . Em ambos os casos, as diferenças nos potenciais ópticos pertencentes aos enantiômeros R ($\kappa < 0$) e S ($\kappa > 0$) fornecem enantiosseparação.

querda (Figura 3.6e), pode ser claramente observado que o enantiômero R é repellido; enquanto o enantiômero S é capturado estavelmente, pois as barras estão abaixo da energia de referência ($-10k_B T/100$ mW), e bem localizado devido a $FWHM \sim 8$ nm para todo κ considerado. Além disso, podemos usar um campo quiral a direita (Figura 3.6f) para reverter o processo, isto é, capturar o enantiômero R, enquanto o enantiômero S é repellido. Assim, a LCP incidente sobre o dispositivo atua como um interruptor ligando e desligando o processo enantiosseleectivo preferencial.

Embora o método proposto (enantiosseparação óptica) mostre que é possível separar

macromoléculas quirais não magnéticas (proteínas ou carboidratos) com $\kappa = \pm 0,005$ e sob condições de simetria dual, é possível que o processo enantiosseletivo ainda funcione para um parâmetro de quiralidade de $\kappa = \pm 0.001$ se o plano transversal de captura é localizado em $Z = 2$ nm (acima da superfície da nanoabertura). Sob tais condições a profundidade do potencial aumenta devido ao aumento da intensificação de campo (captura estável de um enantiômero) com forte localização do campo próximo quiral (FWHM ≈ 3 nm). Portanto, nossa abordagem de campo quiral aprimorado por PPSs poderia ir em direção a um processo de enantioseparação óptica passiva de simples biomoléculas quirais com tamanhos menores que 5 nm.

3.5 Conclusão

Em resumo, foi mostrado por meio de simulações numéricas e métodos semi-ánalitos, a viabilidade de uma PNO enantiosseletiva para macromoléculas quirais pelo uso de CEQs não enantiomórficos criados numa NAP assimétrica iluminadas com LCP. Ao intensificar o fator de dissimetria quiral e a quiralidade óptica da PNO enantiosseletiva, devido principalmente à assimetria dos CEQs, conseguimos separar opticamente simples enantiômeros com parâmetro de quiralidade de até $\pm 0,005$ sob condições de simetria dual. Nossa contribuição permite projetar com alta eficiência novos dispositivos plasmônicos enantiosseletivos com capacidade discriminatória de biomoléculas quirais com raios menores que 5 nm e parâmetros de quiralidade pequenos.

3.6 Referências

- ACEBAL P., CARRETERO L. and BLAYA S. Design of an optical conveyor for selective separation of a mixture of enantiomers, *Opt. Express* 25(26), 32290-32304, 2017.
- ALIZADEH M. H. and REINHARD B. M. Transverse Chiral Optical Forces by Chiral Surface Plasmon Polaritons, *ACS Photonics* 2(12), 1780-1788, 2015.
- ALIZADEH M. H. and REINHARD, B. M. Dominant chiral optical forces in the vicinity of optical nanofibers, *Opt. Lett.* 41(20), 4735-4738, 2016.
- ALIZADEH M. H. and REINHARD, B. M. Enhanced Optical Chirality through Locally Excited Surface Plasmon Polaritons, *ACS Photonics* 2(7), 942-949, 2015.
- ALIZADEH M. H. and REINHARD, B. M. Plasmonically Enhanced Chiral Optical Fields and Forces in Achiral Split Ring Resonators, *ACS Photonics* 2(3), 361-368, 2015.
- ANDRONAKI, S. A. et al. Effect of Extinction on Separation of Nanoparticle Enan-

tiomers With Chiral Optical Forces, *IEEE Photonics J.* 9(2), 1-6, 2017.

ARAGON S. R. and HAHN, D. K. Polarizability and Kerr constant of proteins by boundary element methods, *Colloids Surf. B* 56, 19-25, 2007.

BAIDA F. I. et al. Origin of the super-enhanced light transmission through a 2-D metallic annular aperture array: a study of photonic bands, *Appl. Phys. B* 79(1), 1-8, 2004.

BLIOKH K. Y. and NORI, F. Characterizing optical chirality, *Phys. Rev. A* 83(2), 021803, 2011.

BORN M. and WOLF E. Principles of optics, Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light, 7th Edition, Cambridge University Press, 1999.

BRADSHAW D. S. and ANDREWS, D. L. Chiral discrimination in optical trapping and manipulation, *New J. Phys.* 16(10), 103021, 2014.

CANAGUIER-DURAND A., HUTCHISON J. A., GENET C. and EBBESEN T. W. Mechanical separation of chiral dipoles by chiral light, *New J. Phys.* 15(12), 123037, 2013.

CAO T. and QIU, Y. Lateral sorting of chiral nanoparticles using Fano-enhanced chiral force in visible region, *Nanoscale* 10(2), 566-574, 2018.

CAO T., TIAN L., LIANG H. and Qin K.-R. Reconfigurable, graphene-coated, chalcogenide nanowires with a sub-10-nm enantioselective sorting capability, *Microsyst. Nanoeng.* 4(1), 7, 2018.

CAO T. et al. Fano Resonance in Asymmetric Plasmonic Nanostructure: Separation of Sub-10 nm Enantiomers, *Adv. Opt. Mater.* 7(3), 1801172, 2018.

CAO T., LI Y., ZHANG X. and ZOU Y. Theoretical study of tunable chirality from graphene integrated achiral metasurfaces, *Photonics Res.* 5(5), 441-449, 2017.

CARRETERO L., ACEBAL P. and BLAYA S. Chiral Rayleigh particles discrimination in dynamic dual optical traps, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 201, 209-215, 2017.

CHAMPI H. A. A., BUSTAMANTE R. H. and SALCEDO W. J. Optical enantioseparation of chiral molecules using asymmetric plasmonic nanoapertures, *Optical Materials Express* 9(4), 1763-1775, 2019.

CHEN J., NG J., LIN Z. and CHAN C. T. Optical pulling force, *Nature Photonics* 5, 531-534, 2011.

CHEN S.-W. et al. Electric field enhancement and far-field radiation pattern of the nanoantenna with concentric rings, *Nanoscale Res. Lett.* 9(1), 681, 2014.

CHEN Y., GAO J. and YANG X. Chiral Metamaterials of Plasmonic Slanted Nanoapertures with Symmetry Breaking, *Nano Lett.* 18(1), 520-527, 2018.

CHESTER T. L. Recent Developments in High-Performance Liquid Chromatography Stationary Phases, *Anal. Chem.* 85(2), 579-589, 2013.

CHOI J. S. and CHO M. Limitations of a superchiral field, *Phys. Rev. A* 86(6), 063834, 2012.

DAVIS T. J. and HENDRY, E. Superchiral electromagnetic fields created by surface plasmons in nonchiral metallic nanostructures, *Phys. Rev. B* 87(8), 085405, 2013.

DAVIS T. J. and GOMEZ, D. E. Interaction of localized surface plasmons with chiral molecules, *Phys. Rev. B* 90(23), 235424, 2014.

DODSON S. et al. Optimizing Electromagnetic Hotspots in Plasmonic Bowtie Nanoantenna, *J. Phys. Chem. Lett.* 4(3), 496-501, 2013.

ESTEVEAN R., BORISOV A. G., NORDLANDER P. and AIZPURUA J. Bridging quantum and classical plasmonics with a quantum-corrected model, *Nat. Commun.* 3(1), 825, 2012.

FAN Z. and GOVOROV, A. O. Chiral Nanocrystals: Plasmonic Spectra and Circular Dichroism, *Nano Lett.* 12(6), 3283-3289, 2012.

FRANK B. et al. Large-Area 3D Chiral Plasmonic Structures, *ACS Nano* 7(7), 6321-6329, 2013.

FU T. et al. Chiral near-fields around chiral dolmen nanostructure, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50(47), 474004, 2017.

FU T., CHEN Y., WANG T., LI H., ZHANG Z. and WANG, L. Active control of optical chirality with graphene-based achiral nanorings, *Opt. Express* 25(20), 24623-24629, 2017.

GARCÍA-GUIRADO J., SVEDENDAHL M., PUIGDOLLERS J. and QUIDANT R. Enantiomer-Selective Molecular Sensing Using Racemic Nanoplasmonic Arrays, *Nano Lett.* 18(10), 6279-6285, 2018.

GARCÍA-ETXARRI A. and DIONNE, J. A. Surface-enhanced circular dichroism spectroscopy mediated by nonchiral nanoantennas, *Phys. Rev. B* 87(23), 235409, 2013.

HANCU G., BUDAU M., MUNTEAN D. L., GAGYI L. and RUSU, A. Capillary electrophoresis in the enantioseparation of modern antidepressants: An overview, *Biomed. Chromatogr.* 32(11), e4335, 2018.

HAYAT A., MUELLER J. P. B. and CAPASSO F. Lateral chirality-sorting optical forces, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 112(43), 13190-13194, 2015.

HEGADE R. S., DE BEER M. and LYNEN, F. Chiral stationary phase optimized selectivity liquid chromatography: A strategy for the separation of chiral isomers, *J. Chromatogr. A* 1515, 109-117, 2017.

HENDRY E. et al. Ultrasensitive detection and characterization of biomolecules using superchiral fields, *Nat. Nanotechnol.* 5(11), 783-787, 2010.

HO C.-S., GARCIA-ETXARRI A., ZHAO Y. and DIONNE J. A. Enhancing Enantioselective Absorption Using Dielectric Nanospheres, *ACS Photonics* 4(2), 197-203, 2017.

JACK C. et al. Biomacromolecular Stereostructure Mediates Mode Hybridization in Chiral Plasmonic Nanostructures, *Nano Lett.* 16(9), 5806-5814, 2016.

JANG H.-J. et al. Asymmetric Ag Nanocrescents with Pt Rims: Wet-Chemical Synthesis and Optical Characterization, *Chem. Mater.* 29(12), 5364-5370, 2017.

KALHOR F., THUNDAT T. and JACOB Z. Universal spin-momentum locked optical forces, *Appl. Phys. Lett.* 108(6), 061102, 2016.

KANG L., REN Q. and WERNER D. H. Leveraging Superchiral Light for Manipulation of Optical Chirality in the Near-Field of Plasmonic Metamaterials, *ACS Photonics* 4(6), 1298-1305, 2017.

KHOO E. H. et al. Effects of asymmetric nanostructures on the extinction difference properties of actin biomolecules and filaments, *Sci. Rep.* 6(1), 19658, 2016.

KRAMER C., SCHAERLING M., WEISS T., GIESSEN H. and BRIKNER T. Analytic Optimization of Near-Field Optical Chirality Enhancement, *ACS Photonics* 4(2), 396-406, 2017.

LIANG H. et al. Gate-Programmable Electro-Optical Addressing Array of Graphene-Coated Nanowires with Sub-10 nm Resolution, *ACS Photonics* 3(10), 1847-1853, 2016.

LINDELL I. V., SIHVOLA A. H., TRETYAKOV S. A. and VIITANEN A. J. *Electromagnetic Waves in Chiral and Bi-isotropic Media*, 1st ed.; Artech House: London, 1994.

- LIPKIN D. Existence of a New Conservation Law in Electromagnetic Theory, *J. Math. Phys.* 5(5), 696-700, 1964.
- MA, W. et al. Chiral Inorganic Nanostructures, *Chem. Rev.* 117(12), 8041-8093, 2017.
- MOHAMMADI E. et al. Nanophotonic Platforms for Enhanced Chiral Sensing, *ACS Photonics* 5(7), 2669-2675, 2018.
- NIETO-VESPERINAS M., SÁENZ J. J., GÓMEZ-MEDINA R. and CHANTADA L. Optical forces on small magnetodielectric particles, *Opt. Express* 18(11), 11428-11443, 2010.
- PACI I., SZLEIFER I. and RATNER M. A. Chiral Separation: Mechanism Modeling in Two-Dimensional Systems, *J. Am. Chem. Soc.* 129(12), 3545-3555, 2007.
- RUKHLENKO, I. D. et al. Completely Chiral Optical Force for Enantioseparation, *Sci. Rep.* 6(1), 36884, 2016.
- SANGANYADO E., LU Z., FU Q., SCHLENK D. and GAN J. Chiral pharmaceuticals: A review on their environmental occurrence and fate processes, *Water Res.* 124, 527-542, 2017.
- SCHAFERLING M., YIN X. and GIESSEN H. Formation of chiral fields in a symmetric environment, *Opt. Express* 20(24), 26326-26336, 2012.
- SCHAFERLING M., YIN X., ENGHETA N. and GIESSEN H. Helical Plasmonic Nanostructures as Prototypical Chiral Near-Field Sources, *ACS Photonics* 1(6), 530-537, 2014.
- SCHAFERLING M., ENGHETA N., GIESSEN H. and WEISS T. Reducing the Complexity: Enantioselective Chiral Near-Fields by Diagonal Slit and Mirror Configuration, *ACS Photonics* 3(6), 1076-1084, 2016.
- SCHAFERLING M. and GIESSEN H. Comment on Enantioselective Optical Trapping of Chiral Nanoparticles with Plasmonic Tweezers, *ACS Photonics* 5(6), 2533-2534, 2018.
- SCRIBA G. K. E. Chiral recognition in separation science - an update, *J. Chromatogr. A* 1467, 56-78, 2016.
- SEBESTOVÁ A. and PETR J. Fast separation of enantiomers by capillary electrophoresis using a combination of two capillaries with different internal diameters, *Electrophoresis* 38(24), 3124-3129, 2017.
- TANG Y. and COHEN A. E. Optical Chirality and Its Interaction with Matter, *Phys.*

Rev. Lett. 104(16), 163901, 2010.

TANG Y. and COHEN A. E. Enhanced Enantioselectivity in Excitation of Chiral Molecules by Superchiral Light, *Science* 332(6027), 333-336, 2011.

TKACHENKO G. and BRASSELET, E. Optofluidic sorting of material chirality by chiral light, *Nat. Commun.* 5(1), 3577, 2014.

TIAN X., FANG Y. and SUN M. Formation of Enhanced Uniform Chiral Fields in Symmetric Dimer Nanostructures, *Sci. Rep.* 5(1), 17534, 2015.

TULLIUS R. et al. Superchiral Spectroscopy: Detection of Protein Higher Order Hierarchical Structure with Chiral Plasmonic Nanostructures, *J. Am. Chem. Soc.* 137(26), 8380-8383, 2015.

VÁZQUEZ-GUARDADO A. and CHANDA, D. Superchiral Light Generation on Degenerate Achiral Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 120(13), 137601, 2018.

VÁZQUEZ-LOZANO J. E. and MARTÍNEZ A. Optical Chirality in Dispersive and Lossy Media, *Phys. Rev. Lett.* 121(4), 043901, 2018.

VOVK I. A. et al. Chiral nanoparticles in singular light fields, *Sci. Rep.* 7(1), 45925, 2017.

WANG S. B. and CHAN C. T. Lateral optical force on chiral particles near a surface, *Nat. Commun.* 5(1), 3307, 2014.

YOO S. J., CHO M. and PARK Q.-H. Globally enhanced chiral field generation by negative-index metamaterials, *Phys. Rev. B* 89(16), 161405, 2014.

ZHAO Y., ASKARPOUR A. N., SUN L., SHI J., LI X. and ALÙ A. Chirality detection of enantiomers using twisted optical metamaterials, *Nat. Commun.* 8, 14180, 2017.

ZHAO Y., SALEH A. A. E. and DIONNE J. A. Enantioselective Optical Trapping of Chiral Nanoparticles with Plasmonic Tweezers, *ACS Photonics* 3(3), 304-309, 2016.

ZHAO Y. et al. Nanoscopic control and quantification of enantioselective optical forces, *Nat. Nanotechnol.* 12(11), 1055-1059, 2017.

ZHAO Y. and DIONNE J. A. Response to Comment on Enantioselective Optical Trapping of Chiral Nanoparticles with Plasmonic Tweezers, *ACS Photonics* 5(6), 2535-2536, 2018.

Capítulo 4

Meta-estruturas esféricas multicamadas ressonantes

Neste capítulo foi apresentada a construção matricial de um método para obter a matriz $\bar{\mathbf{T}}$ de espalhamento para meta-estruturas esféricas multicamadas. Essa matriz é crucial para encontrar as seções eficazes de extinção, espalhamento e absorção das meta-estruturas. O código escrito em Python foi testado tomando três exemplos da literatura: uma simples esfera de Si que apresenta ressonâncias Mie; uma meta-estrutura composta de um núcleo dielétrico revestido com quatro camadas metálicas, apresentando ressonâncias plasmônicas; e dois núcleos dielétricos revestidos por uma camada metálica e a outra por uma camada magnética. Os resultados obtidos concordaram com os da literatura.

4.1 Introdução

A interação de meta-estruturas com campos eletromagnéticos pode ainda ser descrita do ponto de vista clássico baseado eletrodinâmica clássica. As equações diferenciais básicas que governam a propagação de campos eletromagnéticos dentro um material estão dadas pelas equações de Maxwell macroscópicas (MAIER, 2007):

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \quad (4.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \quad (4.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) \quad (4.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (4.4)$$

onde $\mathbf{E}$ e $\mathbf{H}$ denotam os campos elétrico e magnético, $\mathbf{D}$ representa o vetor deslocamento elétrico, $\mathbf{B}$ é a indução magnética, ρ e $\mathbf{J}$ denotam a densidade de carga e a densidade de corrente, respectivamente, relacionados através da equação de continuidade. Importante mencionar que todos os campos vetoriais nas equações de Maxwell representam valores médios de campos microscópicos (JACKSON, 1999). Uma das principais vantagens dessa abordagem fenomenológica é que detalhes fundamentais como a interação entre partículas fundamentais carregadas dentro do meio material e campos eletromagnéticos não precisa ser levada em conta, uma vez que os campos microscópicos variam muito rápido no regime óptico.

Em geral, as equações de Maxwell por se só não descrevem completamente a interação do campo electromagnético com a matéria, é necessário informação adicional expressado numa relação entre os campos $\mathbf{D}$, $\mathbf{B}$ e $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ dentro do material. Portanto, as equações de Maxwell devem ser completadas com as chamadas relações constitutivas $\mathbf{D} = \mathbf{D}(\mathbf{E}, \mathbf{H})$, $\mathbf{B} = \mathbf{B}(\mathbf{E}, \mathbf{H})$, que junto a lei de Ohm generalizada $\mathbf{J} = \mathbf{J}(\mathbf{E}, \mathbf{H})$ descrevem completamente o sistema de interação luz/meta-estrutura. A dependência funcional dessas relações constitutivas é definida pela natureza do material.

Do ponto de vista experimental é mais conveniente expressar as relações constitutivas no domínio da frequência. Desse modo, as relações constitutivas para materiais dispersivos e isotrópicos estão definidas como:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_o \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + \frac{1}{c} \xi(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.5)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{c} \bar{\zeta}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + \mu_o \mu(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.6)$$

onde $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)$ e $\mu(\mathbf{r}, \omega)$ são a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do meio material, respectivamente, e as magnitudes $\xi(\mathbf{r}, \omega)$ e $\zeta(\mathbf{r}, \omega)$ fisicamente representam os coeficientes de acoplamento magneto-elétrico.

Por outro lado, quando as propriedades eletromagnéticas de um meio material são caracterizadas pela sua polarização $\mathbf{P}$ e sua magnetização $\mathbf{M}$, as relações constitutivas podem ser escritas como

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \epsilon_o \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.7)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = \mu_o^{-1} \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) - \mathbf{M}(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.8)$$

As Equações 4.7 e 4.8 correspondem a uma aproximação linear. Assim, temos uma dependência linear entre a resposta do material $\mathbf{P}$, $\mathbf{M}$ e os campos incidentes $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$. Desta

forma, neste capítulo, trabalharemos no campo da óptica linear. Com isso, o significado físico das magnitudes de acoplamento magneto-elétrico são evidentes: $\xi(\mathbf{r}, \omega)$ contribui para a indução da polarização elétrica por um campo magnético e $\zeta(\mathbf{r}, \omega)$ contribui para a indução da magnetização por um campo elétrico.

As relações constitutivas magneto-elétricas 4.5 e 4.6 com condições de fronteira apropriadas são essenciais para encontrar soluções das equações de Maxwell quando um campo eletromagnético interage com uma meta-nanoestrutura. Particularmente, para nanoestruturas metálicas ainda é importante considerar a forma funcional da lei de Ohm $\mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega) = \sigma(\mathbf{r}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$, onde σ representa a condutividade.

4.2 Método da matriz T

4.2.1 Equação vetorial de Helmholtz

Consideremos o problema geral de espalhamento eletromagnético por um objeto arbitrário homogêneo e dispersivo, caracterizado pelo seu índice de refração $\eta'(\omega) = \sqrt{\epsilon'(\omega)\mu'(\omega)}$ e imerso num meio hospedeiro com índice de refração $\eta = \sqrt{\epsilon\mu}$, e cujas relações constitutivas (sem acoplamento magneto-elétrico) estão dadas por

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \epsilon'(\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.9)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = \mu'(\omega)\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.10)$$

Um campo eletromagnético incidente $\mathbf{E}_o, \mathbf{H}_o$ interage com o objeto que ocupa uma região V no espaço. Os campos $\mathbf{E}$ e $\mathbf{H}$ fora da região V são iguais a soma dos campos incidente e espalhado, isto é, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_o + \mathbf{E}_s$, $\mathbf{H} = \mathbf{H}_o + \mathbf{H}_s$. Os campos dentro da região V (campos internos) serão denotados por $\mathbf{E}_i, \mathbf{H}_i$. O problema fundamental será então determinar os campos espalhados $\mathbf{E}_s, \mathbf{H}_s$ e os campos internos $\mathbf{E}_i, \mathbf{H}_i$ em função dos campos incidentes conhecidos. Para resolver este problema foi considerado ausência de fontes externas, $\mathbf{J} = \rho = 0$.

Usando as relações constitutivas 4.9 e 4.10 pode-se verificar que as equações de Maxwell 4.1-4.4 num sistema de coordenadas curvilineas e ortogonais $\{x_\alpha\}$, para $\alpha = 1, 2, 3$, são completamente equivalente a um sistema de duas equações vetoriais de Helmholtz no mesmo sistema de coordenadas

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \left(g^{\alpha} \sqrt{g} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \mathbf{F}(\mathbf{r}, \omega) \right) + k^2(\omega) \mathbf{F}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (4.11)$$

junto com a condição de transversalidade

$$\sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} (\sqrt{g} g^{\alpha} \mathbf{F}(\mathbf{r}, \omega)) = 0 \quad (4.12)$$

para $\mathbf{F}(\mathbf{r}, \omega)$ igual ao campo elétrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ ou ao campo magnético $\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega)$. Este fato é justificado devido a simetria matemática das equações de Maxwell $\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu(\omega)\mathbf{H}$ e $\nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\epsilon(\omega)\mathbf{E}$, com $\epsilon(\omega)$ e $\mu(\omega)$ sendo os parâmetros do material pertencentes ao plano complexo e relacionados ao vetor de propagação $\mathbf{k}$ através da Equação $k^2(\omega) = \omega^2\epsilon(\omega)\mu(\omega)$. A métrica g caracteriza a geometria do sistema de coordenadas escolhido e está relacionada com os fatores de escala do sistema h_1, h_2, h_3 através da relação $\sqrt{g} = h_1 h_2 h_3$.

4.2.2 Expansão multipolar dos campos eletromagnéticos

O método da matriz espalhamento $\bar{\mathbf{T}}$ fornece um formalismo geral para estudar o espalhamento de ondas eletromagnéticas por objetos com forma arbitrária. En esta seção nos limitaremos a encontrar a matriz $\bar{\mathbf{T}}$ de meta-estruturas esféricas multicamadas.

Em coordenadas esféricas os fatores de escala estão dados por: $h_r = 1$, $h_{\theta} = r$ e $h_{\varphi} = r \sin\theta$. A separabilidade da equação de Helmholtz vetorial 4.11 está dado pela decomposição $\mathbf{F} = \mathbf{M} + \mathbf{N}$, onde os novos campos $\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi_M)$ e $\mathbf{N} = k^{-1} \nabla \times \nabla \times (\mathbf{r}\psi_N)$ são chamados de campos Toroidal e Poloidal (STRATTON, 1934), respectivamente. Os potenciais escalares $\psi_{\sigma} = \psi_{\sigma}(\mathbf{r}, \theta)$ assim definidos, para $\sigma = M, N$, satisfazem equações de Helmholtz escalares em coordenadas esféricas, cuja solução é uma combinação linear de funções base esféricas (WRIEDT, 1999). Com estas definições, a solução da equação de Helmholtz vetorial para o campo elétrico, $\mathbf{E}$, e magnético, $\mathbf{H}$, podem ser escritas como uma expansão multipolar de funções base

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [a_{lmM} \mathbf{M}_{lm}^{(j,\beta)} + a_{lmN} \mathbf{N}_{lm}^{(j,\beta)} + b_{lmM} \mathbf{M}_{lm}^{(h,\beta)} + b_{lmN} \mathbf{N}_{lm}^{(h,\beta)}] \quad (4.13)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{-ik(\omega)}{\omega\mu(\omega)} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [a_{lmM} \mathbf{N}_{lm}^{(j,\beta)} + a_{lmN} \mathbf{M}_{lm}^{(j,\beta)} + b_{lmM} \mathbf{N}_{lm}^{(h,\beta)} + b_{lmN} \mathbf{M}_{lm}^{(h,\beta)}] \quad (4.14)$$

Aquí $a_{lm\sigma}$ e $b_{lm\sigma}$ são os coeficientes de expansão, os campos $\mathbf{M}_{lm}^{(f,\beta)}(\mathbf{r})$ e $\mathbf{N}_{lm}^{(f,\beta)}(\mathbf{r})$ representam funções base vetoriais esféricas, as quais correspondem a campos toroidais ($\sigma = M$) e poloidais ($\sigma = N$), respectivamente. Estas funções, definidas no Apêndice A.1, foram introduzidas primeiramente por J. Stratton (STRATTON, 1934). As funções base vetoriais estão relacionados através das seguintes equações $\mathbf{M}_{lm}^{(f,\beta)} = k^{-1} \nabla \times \mathbf{N}_{lm}^{(f,\beta)}$

ou $\mathbf{N}_{lm}^{(f,\beta)} = k^{-1} \nabla \times \mathbf{M}_{lm}^{(f,\beta)}$, onde $f = j$ representa a parte regular e $f = h$ representa a parte singular das funções de Bessel. O parâmetro β rotula o meio material onde a onda eletromagnética se propaga.

Usando este método de expansão multipolar, é possível também expandir o campo elétrico incidente $\mathbf{E}_o$, espalhado $\mathbf{E}_s$ e interior $\mathbf{E}_i$ como

$$\mathbf{E}_o(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [a_{lmM}^{(o)} \mathbf{M}_{lm}^{(j,o)}(\mathbf{r}) + a_{lmN}^{(o)} \mathbf{N}_{lm}^{(j,o)}(\mathbf{r})] \quad (4.15)$$

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [b_{lmM}^{(s)} \mathbf{M}_{lm}^{(h,o)}(\mathbf{r}) + b_{lmN}^{(s)} \mathbf{N}_{lm}^{(h,o)}(\mathbf{r})] \quad (4.16)$$

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [a_{lmM}^{(i)} \mathbf{M}_{lm}^{(j,i)}(\mathbf{r}) + a_{lmN}^{(i)} \mathbf{N}_{lm}^{(j,i)}(\mathbf{r})] \quad (4.17)$$

e os correspondentes campos magnéticos $\mathbf{H}_o$, $\mathbf{H}_s$ e $\mathbf{H}_i$ podem ser obtidos usando a transformação dual: $\mathbf{E}_{o,s} \rightarrow i\omega\mu/k\mathbf{H}_{o,s}$, $\mathbf{E}_i \rightarrow i\omega\mu'(\omega)/k'(\omega)\mathbf{H}_i$ e $\mathbf{M} \rightarrow \mathbf{N}$.

4.2.3 Matriz T para meta-estruturas esféricas

Devido à linearidade das equações de Maxwell, existe uma relação linear entre os coeficientes do campo eletromagnético espalhado $b_{lm\sigma}^{(s)}$ (ou campo interior $a_{lm\sigma}^{(i)}$) e os coeficientes do campo eletromagnético incidente $a_{lm\sigma}^{(o)}$. Estas relações podem ser expressadas introduzindo as matrizes $\bar{\mathbf{T}}$ e $\bar{\mathbf{Z}}$ através de

$$b_{lm\sigma}^{(s)} = \sum_{l'm'\sigma'} \mathcal{T}_{lml'm'}^{\sigma\sigma'} a_{l'm'\sigma'}^{(o)} \quad (4.18)$$

$$a_{lm\sigma}^{(i)} = \sum_{l'm'\sigma'} \mathcal{Z}_{lml'm'}^{\sigma\sigma'} a_{l'm'\sigma'}^{(o)} \quad (4.19)$$

As matrizes $\bar{\mathbf{T}}$ e $\bar{\mathbf{Z}}$ são construídas pelas funções (ou elementos de matriz) $\mathcal{T}_{lml'm'}^{\sigma\sigma'}$, $\mathcal{Z}_{lml'm'}^{\sigma\sigma'}$, que em geral dependem da geometria do espalhador (KERKER, 1969):

$$\bar{\mathbf{T}} = \begin{pmatrix} \mathcal{T}_{lml'm'}^{MM} & \mathcal{T}_{lml'm'}^{MN} \\ \mathcal{T}_{lml'm'}^{NM} & \mathcal{T}_{lml'm'}^{NN} \end{pmatrix}, \quad \bar{\mathbf{Z}} = \begin{pmatrix} \mathcal{Z}_{lml'm'}^{MM} & \mathcal{Z}_{lml'm'}^{MN} \\ \mathcal{Z}_{lml'm'}^{NM} & \mathcal{Z}_{lml'm'}^{NN} \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

Duas principais propriedades da matriz $\bar{\mathbf{T}}$ estão relacionadas com a conservação de

energia (unitariedade):

$$\bar{\mathbf{T}}^\dagger \bar{\mathbf{T}} = -\frac{1}{2} \left\{ \bar{\mathbf{T}}^\dagger + \bar{\mathbf{T}} \right\} \quad (4.21)$$

e reciprocidade de seus elementos de matriz (simetria):

$$\mathcal{T}_{-l'm'-lm}^{\sigma\sigma'} = (-1)^{l'+l} \mathcal{T}_{lm'l'm'}^{\sigma\sigma'} \quad (4.22)$$

Para determinar as matrizes $\bar{\mathbf{T}}$ e $\bar{\mathbf{Z}}$ (ou determinar seus elementos de matriz) podemos usar a técnica da condição de contorno generalizada. Essa técnica faz uso das equações de Maxwell e uma das identidades diádicas de Green, obtendo-se a seguinte relação integral

$$\begin{aligned} \int dV \left\{ \mathbf{E} \cdot \nabla \times \nabla \times \bar{\bar{\mathbf{G}}}_o - \bar{\bar{\mathbf{G}}}_o \cdot \nabla \times \nabla \times \mathbf{E} \right\} \\ = \oint d\mathbf{S} \left\{ \bar{\bar{\mathbf{G}}}_o \nabla \times \mathbf{E} - \mathbf{E} \times \nabla \times \bar{\bar{\mathbf{G}}}_o \right\} \end{aligned} \quad (4.23)$$

onde $\bar{\bar{\mathbf{G}}}_o$ é a função de Green diádica no vácuo e está dado por

$$\bar{\bar{\mathbf{G}}}_o(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = ik \sum_{l,m} (-1)^m \begin{bmatrix} \mathbf{M}_{-l,m}^{(h,o)}(\mathbf{r}) \otimes \mathbf{M}_{l,m}^{(j,i)}(\mathbf{r}') + \mathbf{N}_{-l,m}^{(h,o)}(\mathbf{r}) \otimes \mathbf{N}_{l,m}^{(j,i)}(\mathbf{r}'), & r > r' \\ \mathbf{M}_{-l,m}^{(j,i)}(\mathbf{r}) \otimes \mathbf{M}_{l,m}^{(h,o)}(\mathbf{r}') + \mathbf{N}_{-l,m}^{(j,i)}(\mathbf{r}) \otimes \mathbf{N}_{l,m}^{(h,o)}(\mathbf{r}'), & r < r' \end{bmatrix} \quad (4.24)$$

Com estas condições, encontramos duas equações integrais conhecidas como teoremas de extinção, que relacionam os campos $\mathbf{E}_o$, $\mathbf{E}_s$ e $\mathbf{E}$ por meio de equações integrais. Portanto, para r' fora do região V encontramos

$$-\mathbf{E}_o(\mathbf{r}', \omega) = \oint d\mathbf{S} \left\{ i\omega\mu \mathbf{n} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) \cdot \bar{\bar{\mathbf{G}}}_o(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \mathbf{n} \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \cdot \nabla \times \bar{\bar{\mathbf{G}}}_o(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right\} \quad (4.25)$$

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}', \omega) = \oint d\mathbf{S} \left\{ i\omega\mu \mathbf{n} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) \cdot \bar{\bar{\mathbf{G}}}_o(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \mathbf{n} \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \cdot \nabla \times \bar{\bar{\mathbf{G}}}_o(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right\} \quad (4.26)$$

Agora substituindo as Equações 4.16 e 4.24 em 4.25 encontramos os coeficientes de expansão $a_{lm\sigma}^{(o)}$ em função dos campos totais $\mathbf{E}$ e $\mathbf{H}$

$$\begin{pmatrix} a_{lmM}^{(o)} \\ a_{lmN}^{(o)} \end{pmatrix} = -ik(-1)^m \int_S dS \mathbf{n} \times i\omega\mu \mathbf{H} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{M}_{-lm}^{(h,o)}(\mathbf{r}) \\ \mathbf{N}_{-lm}^{(h,o)}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$

$$-ik^2(-1)^m \int_S dS \mathbf{n} \times \mathbf{E} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{N}_{-lm}^{(h,o)}(\mathbf{r}) \\ \mathbf{M}_{-lm}^{(h,o)}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

De forma similar podemos obter os coeficientes de expansão da onda espalhada $a_{lm\sigma}^{(s)}$, em função dos campos totais $\mathbf{E}$ e $\mathbf{H}$, usando a equação 4.26,

$$\begin{pmatrix} a_{lmM}^{(s)} \\ a_{lmN}^{(s)} \end{pmatrix} = ik(-1)^m \int_S dS \mathbf{n} \times i\omega\mu\mathbf{H} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{M}_{-lm}^{(j,o)}(\mathbf{r}) \\ \mathbf{N}_{-lm}^{(j,o)}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} + ik^2(-1)^m \int_S dS \mathbf{n} \times \mathbf{E} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{N}_{-lm}^{(j,o)}(\mathbf{r}) \\ \mathbf{M}_{-lm}^{(j,o)}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

Usando apropriadas condições de contorno na superfície S do espalhador (ou $S + \delta S$) e integrando a Equação 4.28 obtemos a matriz $\bar{\mathbf{T}}$ dado por

$$\bar{\mathbf{T}} = -\bar{\mathbf{P}}\bar{\mathbf{Q}}^{-1} \quad (4.29)$$

onde as novas matrices $\bar{\mathbf{P}}$ e $\bar{\mathbf{Q}}$ foram definidas genericamente por

$$\bar{\mathbf{P}} = \begin{pmatrix} \mathcal{P}_{lml'm'}^{11} & \mathcal{P}_{lml'm'}^{12} \\ \mathcal{P}_{lml'm'}^{21} & \mathcal{P}_{lml'm'}^{22} \end{pmatrix}, \quad \bar{\mathbf{Q}} = \begin{pmatrix} \mathcal{Q}_{lml'm'}^{11} & \mathcal{Q}_{lml'm'}^{12} \\ \mathcal{Q}_{lml'm'}^{21} & \mathcal{Q}_{lml'm'}^{22} \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

As expressões semi-analíticas dos elementos de matriz $\mathcal{P}_{lml'm'}^{\alpha\beta}$ e $\mathcal{Q}_{lml'm'}^{\alpha\beta}$ foram introduzidas por Kerker (KERKER, 1969) e estão definidas no Apendice A.2.

Para o caso especial de um simples espalhador esférico de raio a , a determinação da matriz de espalhamento $\bar{\mathbf{T}}$ e a matriz $\bar{\mathbf{Z}}$ estão dados analiticamente por

$$\bar{\mathbf{T}} = \begin{pmatrix} \mathcal{T}_l^{MM} & 0 \\ 0 & \mathcal{T}_l^{NN} \end{pmatrix}, \quad \bar{\mathbf{Z}} = \begin{pmatrix} \mathcal{Z}_l^{MM} & 0 \\ 0 & \mathcal{Z}_l^{NN} \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

com elementos de matriz dados por

$$\mathcal{T}_l^{\sigma\sigma}(\lambda) = \frac{m_r(\lambda)\xi_{\theta 0}^{\sigma j}\zeta_{\theta 1}^{\sigma j} - \xi_{\theta 1}^{\sigma j}\zeta_{\theta 0}^{\sigma j}}{\xi_{\theta 1}^{\sigma j}\zeta_{\theta 0}^{\sigma h} - m_r(\lambda)\xi_{\theta 0}^{\sigma h}\zeta_{\theta 1}^{\sigma j}} \quad (4.32)$$

$$\mathcal{Z}_l^{\sigma\sigma}(\lambda) = \frac{\xi_{\theta 0}^{\sigma j}\zeta_{\theta 0}^{\sigma h} - \xi_{\theta 0}^{\sigma h}\zeta_{\theta 0}^{\sigma j}}{\xi_{\theta 1}^{\sigma j}\zeta_{\theta 0}^{\sigma h} - m_r(\lambda)\xi_{\theta 0}^{\sigma h}\zeta_{\theta 1}^{\sigma j}} \quad (4.33)$$

Aqui, as funções $\xi_{\theta\beta}^{\sigma f}$ e $\zeta_{\theta\beta}^{\sigma f}$ são as funções de Pao-Mow para campos eletromagnéticos e estão definidos no Apêndice A.1. $m_r(\lambda) = \eta_r(\lambda)/\mu_r(\lambda)$, com $\eta_r(\lambda) = \sqrt{\epsilon_r(\lambda)\mu_r(\lambda)}$ sendo o índice de refração do espalhador esférico relativo ao meio hospedeiro, $\mu_r(\lambda) = \mu'(\lambda)/\mu$ a sua permeabilidade relativa, e $\epsilon_r(\lambda) = \epsilon'(\lambda)/\epsilon$ a sua permissividade relativa.

O método descrito anteriormente para o espalhamento de uma onda eletromagnética por uma esfera homogênea pode ser generalizado para encontrar a matriz de espalhamento $\bar{\mathbf{T}}$ de uma meta-estrutura esférica multicamada, isto é, estruturas esféricas concêntricas com n camadas, onde cada camada possui propriedades eletromagnéticas arbitrárias $\epsilon_r^i(\lambda)$, $\mu_r^i(\lambda)$ para $i = 1, 2, 3, \dots, n$. Os seus elementos de matriz $\mathcal{T}_l^{\sigma\sigma}(\lambda)$ e $\mathcal{Z}_l^{\sigma\sigma}(\lambda)$, que em geral são expresados como produto de matrizes inversas e podem ser encontrados no Apêndice A.3. Adicionalmente, nos Apêndice B.1, C.1 e D.1 serão fornecidos os códigos fonte escrito em Python para encontrar a matriz $\bar{\mathbf{T}}$ de meta-estrutura esférica multicamada particulares.

4.2.4 Seções eficazes de extinção, espalhamento e absorção

Conhecido a matriz de espalhamento $\bar{\mathbf{T}}$ para uma meta-estrutura esférica multicamada, é possível calcular os coeficientes de extinção Q_e , espalhamento Q_s e absorção Q_a que irá caracterizar o comportamento ressonante de meta-estrutura esféricas os quais representam as figuras de mérito

$$Q_e = -\frac{2}{(ka)^2} \sum_{l=1}^{l_{max}} (2l+1) \text{Re} \{ \mathcal{T}_l^{MM}(\lambda) + \mathcal{T}_l^{NN}(\lambda) \} \quad (4.34)$$

$$Q_s = \frac{2}{(ka)^2} \sum_{l=1}^{l_{max}} (2l+1) \left\{ |\mathcal{T}_l^{MM}(\lambda)|^2 + |\mathcal{T}_l^{NN}(\lambda)|^2 \right\} \quad (4.35)$$

$$Q_a = Q_e - Q_s \quad (4.36)$$

Observe que em estas equações não aparecem os elementos de matriz $\mathcal{Z}_l^{\sigma\sigma}(\lambda)$ o que indica que todo processo de espalhamento está contido na matriz $\bar{\mathbf{T}}$.

4.3 Resultados e discussões

4.3.1 Ressonâncias Mie em esferas dielétricas

A Figura 4.1 mostra a eficiência de espalhamento Q_s para uma esfera dielétrica em função do parâmetro kr , onde k representa a constante de propagação da onda incidente e r e o raio da esfera. Observe-se que o processo de espalhamento encontra-se na região Mie ($kr > 1$), além da aproximação de Rayleigh. Os diferentes espectros correspondem aos

distintos valores da constante dielétrica do espalhador esférico: $\epsilon_r = 10$; 14; 18 e 22, relativo ao meio hospedeiro. Em todos os casos foi considerado um meio hospedeiro não magnético $\mu_r = 1$. O espectro foi obtido usando a Equação 4.35 considerando uma esfera dielétrica sem perda ($Q_a = 0$). O código fonte escrito em Python está dado no Apêndice B.1

Figure 4.1: Eficiência de espalhamento Q_s para uma esfera sem perda em função do parâmetros kr com $\mu_r = 1$ e $\epsilon_r = 10$ (a); 14 (b); 18 (c) e 22 (d).

Os picos ressonantes nos espectros da Figura 4.1 correspondem ao efeito Mie devido ao alto contraste de constantes dielétricas (ou índices de refração) da esfera e do meio hospedeiro. A medida que ϵ_r aumenta, o espalhamento torna-se mais localizado (picos ressonantes mais agudos) com aparição de picos de ordem superior (ressonâncias multipolares). Como será observado mais adiante, as ressonâncias principais do espectro (tomando como referencia a Figura 4.1b) são a contribuição do dipolo magnético ($kr = 0,81$), dipolo elétrico ($kr = 1,14$), quadrupolo magnético ($kr = 1,18$) e quadrupolo elétrico ($kr = 1,45$). Um aspecto interessante destas esferas dielétricas está na sua atividade magnética que só foi observado em nanoestruturas metálicas torcidas e anéis metálicos, os quais são componentes básicos dos metamateriais ópticos.

A Figura 4.2 mostra um espectro mais realista de uma esfera de Si com constante dielétrica relativa dado por $\epsilon_r = 17.2 + 0.2j$, onde foi considerado a perda do material dado pela parte imaginária de ϵ_r . Os parâmetros do material foram tomados da literatura (TRIBELSKY et al. 2015) e concorda com os resultados obtidos. Do ponto de vista eletrodinâmico, uma esfera de Si pode ser considerado como uma partícula dielétrica, já

que a densidade de corrente de deslocamento dentro da partícula excede a corrente de condutividade para $\lambda > 400$ nm.

Figure 4.2: Eficiências de extinção (Q_e), espalhamento (Q_s) e absorção (Q_a) para uma esfera de Si com constante dielétrica $\epsilon_r = 17.2 + 0.2j$ em função do parâmetro kr . A esfera encontra-se num meio hospedeiro não magnético $\mu_r = 1$. (TRIBELSKY et al., 2015)

Observe que a esfera de Si apresentam baixa absorção e, portanto, baixa perda de energia dissipativa devido à ausência de cargas livres. Contrário às esferas metálicas, a ressonância mais pronunciada de uma esfera de Si é a ressonância dipolar magnética ($kr = 0,73$). A exploração dessa ressonância pode ser encontrado em muitas aplicações, como por exemplo, em metamateriais magnéticos, nanoantenas magnéticas e hot spots magnéticos (WU et al. 2016).

A Figura 4.3 mostra simulações computacionais (FDTD solutions, Lumerical FDTD-Solutions) da distribuição de intensificação do campo próximo para uma esfera de Si com raio de 65 nm nas posições kr das ressonâncias dipolar elétrico (Figura 4.3a) e magnético (Figura 4.3b). Nestas simulações foram considerados valores experimentais da permissividade elétrica do Silício.

Da Figura 4.3a pode ser observado uma intensificação do campo elétrico devido à contribuição do dipolo elétrico ($\lambda = 460$ nm) que é aproximadamente 4 vezes maior que a onda incidente. No entanto a intensificação do campo magnético, foi duas ordens de grandeza mais alto se comparado com nanoestruturas metálicas torcidas. A Figura 4.3b mostra a intensificação do campo elétrico e magnético induzido pela contribuição do dipolo magnético para $\lambda = 550$ nm.

Figure 4.3: a) Distribuições de intensidade do campo próximo para uma esfera de Silício em interação com uma onda eletromagnética plana. a) Campo elétrico próximo induzido por um dipolo elétrico e a) Campo elétrico próximo induzido por um dipolo magnético.

4.3.2 Ressonâncias Plasmônicas em esferas Metálicas

A Figura 4.4 mostra o espectro de eficiência de uma partícula plasmônica com simetria esférica. A partícula está formada de um núcleo dielétrico revestida com 4 camadas de material plasmônico (MONTICONE; ARGYROPOULOS; AIÚ, 2013). O raio do núcleo da partícula é de 150 nm com permissividade relativa $\epsilon_{1r} = 10$ e as camadas plasmônicas apresentam a mesma espessura e foram linearmente moduladas na frequência de acordo com o modelo de Drude para metais com perda. O código fonte está dado no Apêndice C.1.

$$\epsilon_{2r} = 3,3 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \quad (4.37)$$

onde ω_p é a frequência de plasma e $\Gamma = 0,002\omega_p$ é o fator de perda do material correspondente ao óxido de Zinco dopado com Alumínio e cuja dispersão está bem descrito pela Equação 4.37. A partícula plasmônica está localizada num meio não magnético com

$\mu_r = 1$ e a frequência de plasma de duas camadas consecutivas diferem pela quantidade $\Delta\epsilon_r = -0,15$.

Figure 4.4: a) Espectro de eficiência para uma nanopartícula plasmônica multirevestida e b) Extinção da nanopartícula plasmônica para varios valores da permissividade do núcleo. (MONTICONE; ARGYROPOULOS; AIÚ, 2013)

O espectro mostrado na Figura 4.4a mostra dois picos ressonantes clássicos localizados nos comprimentos de onda $\lambda = 1290nm$ e $\lambda = 1640nm$, respectivamente. Esses picos correspondem as ressonâncias de PSLs dipolar e quadrupolar elétrico devido ao acomplamento da onda incidente como os eletrons livres na superfície da partícula. O interessante desse espectro é a aparição de três picos ressonantes ao redos de 1500 nm (IV-próximo). Uma sequencia de zeros e polos no espectro de extinção, peculiares assinaturas de um novo tipo de ressonâncias chamadas de ressonâncias Fano relacionados aos estados de camuflagem óptica (zeros da função Q_a) e ressonantes (polos da função Q_s). Estos estados ultra-finos podem ser moduladas para à região visível mudando apenas as frequências de plasmôns e o raio externo da partícula. É importante mencionar que este tipo de ressonâncias Fano só aparecem em nanoestruturas assimétricas, mais neste caso particular

(uma partícula metálica multicamada com simetria esférica) apresentou ressonâncias Fano devido a não homogeneidade da nanopartícula compósita.

A Figura 4.4b mostra o espectro de extinção da partícula multicamada para varios valores de permissividade do nucleo, $\epsilon_{1r} = 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17$. Como pode ser observado, as ressonâncias dipolar e quarupolar plasmônicas se deslocam para o IV, no entanto que as ressonâncias tipo Fano permanecem inalteraveis a medida que varia ϵ_{1r} , isso é uma vantagem experimental devido porque tal efeito pode ser reproduzido independente do tipo de dielétrico do nucleo da partícula. Os resultados reproduzidos aqui concordam com o reportado pela literatura (MONTICONE; ARGYROPOULOS; AIÚ, 2013) mostrando a validade do método da matriz $\bar{\mathbf{T}}$.

4.3.3 Ressonâncias Fano em esferas Magnéticas

A Figura 4.5 mostra o espectro de eficiência de uma partícula dielétrica ($\epsilon_{1r} = 10, \mu_{1r} = 1$) revestida com um material plasmônico e magnético ($\epsilon_{1r} = \epsilon_{Drude}, \mu_{1r} = 1000$). O raio do nucleo dielétrico foi de 100 nm e a espessura da camada plasmônica/magnética foi de 8 nm. A permissividade da camada foi igual ao da Equação 4.37, $\epsilon_{Drude} = \epsilon_{2r}$. Estos dados foram tomados da literatura (ARRUDA; MARTINEZ; PINHEIRO, 2015). O código fonte está dado no Apendice D.1.

Figure 4.5: a) Espectro de eficiência de uma partícula dielétrica revestida com um material plasmônico e magnético.

O espectro de eficiência da Figura 4.5a mostra ressonâncias tipo Fano bem definidos.

A alta absorção nestas frequências são devidos as ressonâncias da energia eletromagnética dentro da nanopartícula. De acordo com a ARRUDA e colaboradores (ARRUDA; MARTINEZ; PINHEIRO, 2013), estas ressonâncias Fano podem induzir uma alta intensificação do campo dentro da nanopartícula. É importante mencionar que as posições destas ressonâncias podem ser moduladas pelas propriedades magnéticas da camada plasmônica.

A Figura 4.5b mostra o espectro de extinção da nanopartícula revestida para varios valores da permissividade do nucleo, $\epsilon_{1r} = 5, 10, 15, 20$. Como é observado, as ressonâncias Fano permanecem quase inalteráveis a medida que varia ϵ_{1r} (similar ao caso da Figura 4.4b), o que indica que este tipo de ressonância é robusta no sentido que é independente das propriedades geométricas e dielétricas do nucleo contrario as ressonâncias tipo Mie.

4.4 Conclusão

Em resumo, usando três exemplos da literatura, foram reproduzidos resultados para partículas de Si com alto contraste na constante dielétrica induzindo ressonâncias tipo Mie moduláveis pelas propriedades dielétricas do material. Estas partículas de Si apresentaram forte atividade magnética igual em magnitude como a contraparte elétrica com aplicações potenciais na área de metamateriais e plasmônica de dielétricos. Ao considerar esferas revestidas com núcleo dielétrico e camadas plasmônicas, percebemos que pode ser induzido outro tipo de ressonâncias chamada de ressonâncias Fano, muito requisitadas para aplicações em biofotônica. Quando as camadas plasmônicas não eram magnéticas, ressonâncias plasmônicas e Fano aparecem nos espectros de eficiência devido ao acoplamento entre a luz e os elétrons na superfície metálica da esfera e processos de interferência dentro das camadas respectivamente. Quando se inclui propriedades magnéticas nas camadas plasmônicas, só ressonâncias tipo Fano foram observadas nos espectros de extinção.

4.5 Referências

- ARRUDA T. J., MARTINEZ A. S., PINHEIRO F. A. Unconventional Fano effect and off-resonance field enhancement in plasmonic coated spheres, *Phys. Rev. A* 87, 043841, 2013.
- ARRUDA T. J., MARTINEZ A. S., PINHEIRO F. A. Tunable multiple Fano resonances in magnetic single-layered core-shell particles, *Phys. Rev. A* 92: 023835, 2015.
- JACKSON J. D. *Classical Electrodynamics*, Third Edition, John Wiley Sons, Inc., 1999.
- KERKER M. *The Scattering of light and other electromagnetic radiation*, New York San Francisco, 1969.

MAIER S. A. Plasmonics: Fundamentals and Applications, Springer; New York, NY, USA: pp. 5, 2007.

MONTICONE F., ARGYROPOULOS C., ALÙ A. Multilayered Plasmonic Covers for Comblike Scattering Response and Optical Tagging, Phys. Rev. Lett. 110, 113901, 2013.

STRATTON J. A. Electromagnetic Theory, John Wiley Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 1934.

WRIEDT T. Generalized multipole techniques for electromagnetic and light scattering, Elsevier Science B. V., 1999.

TRIBELSKY M. I. et al. Small Dielectric Spheres with High Refractive Index as New Multifunctional Elements for Optical Devices, Scientific Reports 5, 12288, 2015.

WU D. et al. Efficient magnetic resonance amplification and near-field enhancement from gain-assisted silicon nanospheres and nanosells, J. Phys. Chem. C 120, 13227-13233, 2016.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas Futuras

Nesta tese de doutorado foi proposto, teoricamente, uma pinça nano-óptica multirressonante baseada em nanoaberturas plasmônicas coaxiais com simetria elíptica para aprisionar isotropicamente macromoléculas de até 3 nm de raio e nanopartículas de até 1 nm de raio. Essa condição foi atingida quando o campo elétrico incidente foi paralelo ao semi-eixo maior da nanoabertura elíptica com excentricidade de 0,93. O dispositivo plasmônico mostrou ser altamente eficiente na localização (largura do poço de potencial na metade do máximo de ~ 10) e na estabilidade ($U < -10k_B T/100\text{mW}$) ao aprisionar proteínas globulares e nanopartículas de Si e Au. A pinça nano-óptica multirressonante trabalha localmente em comprimentos de onda ressonantes na faixa de 800 e 1000 nm e com uma potência do laser que não ultrapassa os 100 mW. Adicionalmente, por um processo de quebra a simetria em nanoaberturas plasmônicas cilíndricas, foi demonstrado, por meio de simulações numéricas e métodos semi-analíticos, a viabilidade de uma pinça nano-óptica enantiosseletiva para macromoléculas quirais de 5 nm de raio e parâmetro de quiralidade de $\pm 0,005$. Tal condição foi atingida pela introdução dos campos eletromagnéticos quirais não enantiomórficos criados nas pontas de uma nanoabertura assimétrica quando esta é iluminada com luz circularmente polarizada. Nossa contribuição visa projetar novos dispositivos plasmônicos enantiosseletivos de moléculas quirais com raios menores que 5 nm e parâmetros de quiralidade ultrapequenos. Finalmente, foi desenvolvido um método semi-analítico para calcular a matriz de espalhamento de meta-estruturas esféricas multicamadas. O código foi escrito em Python e testado utilizando dados da literatura. Os resultados das simulações numéricas concordaram eficientemente com os da literatura, mostrando a viabilidade do método proposto.

As perspectivas futuras do trabalho está na exploração dos campos eletromagnéticos quirais não enantiomorfos utilizando estruturas híbridas ou metamateriais com parâmetros de material extremos visando aplicações para pinças nano-ópticas mais eficientes que trabalhem com baixa potência. Explorar meta-estruturas intrinsecamente quirais com materiais dielétricos (e/ou semicondutores), já que estes oferecem menor perda de energia

por parte do material.

Estender as funcionalidades das pinças nano-ópticas propostas para captura de proteínas com tamanhos menores que 1 nm mudando a fonte de luz linearmente polarizada (ou circularmente polarizada) para feixes elipticamente polarizados ou feixes mais complexos.

Finalmente, a nossa perspectiva está em implementar experimentalmente as pinças nano-ópticas multirresonantes e enantiosseletivas utilizando métodos litográficos para sua fabricação e métodos espectroscópicos para sua caracterização.

Apêndice A

A.1 Definição das funções $\mathbf{M}_{lm}$ e $\mathbf{N}_{lm}$

As funções esféricas vetoriais base Toroidal $\mathbf{M}_{lm}^f(\mathbf{r})$ e Poloidal $\mathbf{N}_{lm}^f(\mathbf{r})$ estão definidas por uma combinação linear dos harmônicos esféricos vetoriais $\mathbf{A}_{lm}$, $\mathbf{B}_{lm}$ e $\mathbf{C}_{lm}$:

$$\mathbf{M}_{lm}^{(f,\beta)}(\mathbf{r}) = \xi_{\theta\beta}^{Mf}(l) \sqrt{l(l+1)} \mathbf{C}_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\mathbf{N}_{lm}^{(f,\beta)}(\mathbf{r}) = \xi_{r\beta}^{Nf}(l) \mathbf{A}_{lm}(\theta, \varphi) + \xi_{\theta\beta}^{Nf}(l) \sqrt{l(l+1)} \mathbf{B}_{lm}(\theta, \varphi)$$

onde

$$\mathbf{A}_{lm}(\theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi) \mathbf{e}_r$$

$$\mathbf{B}_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \left[\partial_\theta Y_l^m(\theta, \varphi) \mathbf{e}_\theta + \frac{1}{\sin\theta} \partial_\varphi Y_l^m(\theta, \varphi) \mathbf{e}_\varphi \right]$$

$$\mathbf{C}_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \left[\frac{1}{\sin\theta} \partial_\varphi Y_l^m(\theta, \varphi) \mathbf{e}_\theta - \partial_\theta Y_l^m(\theta, \varphi) \mathbf{e}_\varphi \right]$$

e as funções de Pao-Mow para campos eletromagnéticos $\xi_{\theta\beta}^{\sigma f}$ e $\xi_{r\beta}^{\sigma f}$ ($\sigma = M, N$) estão dados por:

$$\xi_{\theta\beta}^{Mf}(l) = \zeta_{\theta\beta}^{Nf}(l) = f_l(k_\beta r)$$

$$\xi_{r\beta}^{Nf}(l) = \zeta_{r\beta}^{Nf}(l) = \frac{l(l+1)}{k_\beta r} f_l(k_\beta r)$$

$$\xi_{\theta\beta}^{Nf}(l) = \zeta_{\theta\beta}^{Mf}(l) = \frac{1}{k_\beta r} [k_\beta r f_l'(k_\beta r) + f_l(k_\beta r)]$$

onde $f = j$ (função de Bessel esférica) ou $f = h$ (função de Hankel esférica).

A.2 Elementos de matriz $\mathcal{P}_{lml'm'}^{\alpha\beta}$ e $\mathcal{Q}_{lml'm'}^{\alpha\beta}$

Expressões semi-analíticas dos elementos de matriz $\mathcal{P}_{lml'm'}^{\alpha\beta}$ estão definidos por

$$\mathcal{P}_{lml'm'}^{11} = -ikk_s \mathcal{J}_{lml'm'}^{21} - ik^2 \mathcal{J}_{lml'm'}^{12}$$

$$\mathcal{P}_{lml'm'}^{12} = -ikk_s \mathcal{J}_{lml'm'}^{11} - ik^2 \mathcal{J}_{lml'm'}^{22}$$

$$\mathcal{P}_{lml'm'}^{21} = -ikk_s \mathcal{J}_{lml'm'}^{22} - ik^2 \mathcal{J}_{lml'm'}^{11}$$

$$\mathcal{P}_{lml'm'}^{22} = -ikk_s \mathcal{J}_{lml'm'}^{12} - ik^2 \mathcal{J}_{lml'm'}^{21}$$

com

$$\begin{pmatrix} \mathcal{J}_{lml'm'}^{11} \\ \mathcal{J}_{lml'm'}^{12} \\ \mathcal{J}_{lml'm'}^{21} \\ \mathcal{J}_{lml'm'}^{22} \end{pmatrix} = (-1)^m \int_S dS \mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{M}_{l'm'}^{(j,i)} \times \mathbf{M}_{-lm}^{(h,0)} \\ \mathbf{M}_{l'm'}^{(j,i)} \times \mathbf{N}_{-lm}^{(h,0)} \\ \mathbf{N}_{l'm'}^{(j,i)} \times \mathbf{M}_{-lm}^{(h,0)} \\ \mathbf{N}_{l'm'}^{(j,i)} \times \mathbf{N}_{-lm}^{(h,0)} \end{pmatrix}$$

Expressões semi-analíticas dos elementos de matriz $\mathcal{Q}_{lml'm'}^{\alpha\beta}$ estão definidos por

$$\mathcal{Q}_{lml'm'}^{11} = -ikk_s \mathcal{K}_{lml'm'}^{21} - ik^2 \mathcal{K}_{lml'm'}^{12}$$

$$\mathcal{Q}_{lml'm'}^{12} = -ikk_s \mathcal{K}_{lml'm'}^{11} - ik^2 \mathcal{K}_{lml'm'}^{22}$$

$$\mathcal{Q}_{lml'm'}^{21} = -ikk_s \mathcal{K}_{lml'm'}^{22} - ik^2 \mathcal{K}_{lml'm'}^{11}$$

$$\mathcal{Q}_{lml'm'}^{22} = -ikk_s \mathcal{K}_{lml'm'}^{12} - ik^2 \mathcal{K}_{lml'm'}^{21}$$

com

$$\begin{pmatrix} \mathcal{K}_{lml'm'}^{11} \\ \mathcal{K}_{lml'm'}^{12} \\ \mathcal{K}_{lml'm'}^{21} \\ \mathcal{K}_{lml'm'}^{22} \end{pmatrix} = (-1)^m \int_S dS \mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{M}_{l'm'}^{(j,i)} \times \mathbf{M}_{-lm}^{(h,0)} \\ \mathbf{M}_{l'm'}^{(j,i)} \times \mathbf{N}_{-lm}^{(h,0)} \\ \mathbf{N}_{l'm'}^{(j,i)} \times \mathbf{M}_{-lm}^{(h,0)} \\ \mathbf{N}_{l'm'}^{(j,i)} \times \mathbf{N}_{-lm}^{(h,0)} \end{pmatrix}$$

A.3 Matriz $\bar{\mathbf{T}}$ para uma meta-estrutura esférica

A matriz $\bar{\mathbf{T}}$ para um meta-estrutura esférica concêntricas com n camadas pode ser encontrada resolvendo a seguinte equação matricial

$$\begin{bmatrix} \bar{\mathbf{U}}_\Gamma \\ \bar{\mathbf{U}}_\Lambda \end{bmatrix}_{2n \times 2n} [\bar{\mathbf{X}}]_{2n \times 1} = \begin{bmatrix} \bar{\mathbf{N}}_\Gamma \\ \bar{\mathbf{N}}_\Lambda \end{bmatrix}_{2n \times 1} \mathbb{A}_0$$

Onde os blocos matriciais $\bar{\mathbf{U}}_\Delta$, para $\Delta = \Gamma, \Lambda$ estão dados por

$$[\bar{\mathbf{U}}_\Delta]_{n \times 2n} = \begin{bmatrix} \Delta_0^h & -\Delta_n^j & -\Delta_n^h & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \Delta_n^j & \Delta_n^h & -\Delta_{n-1}^j & -\Delta_{n-1}^h & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta_{n-1}^j & \Delta_{n-1}^h & -\Delta_{n-2}^h & -\Delta_{n-2}^h & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{bmatrix}_{n \times 2n}$$

As quantidades Δ_β^f são matrizes 2×2 definidas por

$$\Delta_\beta^f = \begin{bmatrix} \delta_{\theta\beta}^{Mf} & 0 \\ 0 & \delta_{\theta\beta}^{Nf} \end{bmatrix}$$

E as matrizes coluna $[\bar{\mathbf{X}}]$, $[\bar{\mathbf{N}}_\Delta]$ estão dados por

$$[\bar{\mathbf{X}}]_{2n \times 1} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}^+ \\ \mathbf{A}_n \\ \mathbf{B}_n \\ \vdots \\ \vdots \\ \mathbf{B}_\beta \\ \mathbf{A}_{\beta-1} \\ \mathbf{B}_{\beta-1} \\ \mathbf{A}_{\beta-2} \\ \vdots \\ \vdots \\ \mathbf{A}_1 \end{bmatrix}_{2n \times 1}$$

$$\left[\bar{\mathbf{N}}_{\Delta}\right]_{n \times 1} = \begin{bmatrix} -\Delta_0^j \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}_{n \times 1}$$

Nas equações matriciais quando $\Delta \rightarrow \Gamma$, então $\delta \rightarrow \xi$ e quando $\Delta \rightarrow \Lambda$, então $\delta \rightarrow \zeta$. As funções ξ e ζ estão definidas no Apêndice A.1.

Apêndice B

B.1 Código para uma simples esfera

```
##### Matrix Solve - 0 camadas #####|

import numpy as np
import cmath as cm
import scipy
import matplotlib.pyplot as plt

from scipy import linalg
from scipy import special

#### Bessel spherical function ####

def bessel(n, x):
    return cm.sqrt(0.5*np.pi/x)*scipy.special.jn(n + 0.5, x)

#### Hankel spherical function #####

def hankel(n, x):
    return cm.sqrt(0.5*np.pi/x)*scipy.special.hankell(n + 0.5, x)

#### Matrix function #####

def matrix_u(n, r, k, F):

    x_1_1 = F(n, k*r)
    x_2_2 = ((n+1)/(k*r))*F(n, k*r) - F(n + 1, k*r)

    return np.array([[x_1_1, 0], [0, x_2_2]])

def matrix_t(n, r, k, F, m):

    z_1_1 = m*((n+1)/(k*r))*F(n, k*r) - F(n + 1, k*r)
    z_2_2 = m*F(n, k*r)

    return np.array([[z_1_1, 0], [0, z_2_2]])

##### Matrix #####
```

```
##### Matrix #####

b = np.zeros([800, 25]) # 1300 - 400 = 900 para Qscat_total - e 25 colunas para (n)
c = np.zeros([800, 25]) # 1300 - 400 = 900 para Qext_total - e 25 colunas para (n)
d = np.zeros([800, 25]) # 1300 - 400 = 900 para Qabs_total - e 25 colunas para (n)

for n in np.arange(1, 6, 1): # de 1 ate n+1

    File1 = open("D_T_T_n{}.dat".format(n), "w")
    File2 = open("D_P_P_n{}.dat".format(n), "w")
    File3 = open("Z_T_T_n{}.dat".format(n), "w")
    File4 = open("Z_P_P_n{}.dat".format(n), "w")

    File5 = open("Qscat_n{}.dat".format(n), "w")
    File6 = open("Qext_n{}.dat".format(n), "w")
    File7 = open("Qabs_n{}.dat".format(n), "w")

    ab = []
    ex = []
    co = []
    la = []

    for lamd in np.arange(400, 1200, 1): # lamd (nm)

        #epsilon_0 =
        #mu_0 =
        #c0 = 1/np.sqrt(epsilon_0*mu_0)

        #epsilon_1 =
        #mu_1 =
        #c1 = 1/np.sqrt(epsilon_1*mu_1)

        epsilon_r = 17.2 + 0.2j #epsilon_1/epsilon_0 = 17.2 + 0.2j (Si)
        mu_r = 1 #mu_1/mu_0
        n_r = cm.sqrt(epsilon_r)*cm.sqrt(mu_r) #n_r = c0/c1
        m_r = n_r/mu_r

        r = 100e-9 # RADIO (nm)

        k0 = 2*np.pi*1e9/lamd
        k1 = n_r*k0

        ##### Matrix's A elements definition #####

        A_1_1 = matrix_u(n, r, k0, hankel)
        A_1_2 = matrix_u(n, r, k1, bessel)
        B_1_1 = matrix_u(n, r, k0, bessel)

        A_2_1 = matrix_t(n, r, k0, hankel, 1)
        A_2_2 = matrix_t(n, r, k1, bessel, m_r)
        B_2_1 = matrix_t(n, r, k0, bessel, 1)

        #####

        F1 = np.hstack([A_1_1, -A_1_2])
        F2 = np.hstack([A_2_1, -A_2_2])

        A = np.vstack([F1, F2])
        B = np.vstack([-B_1_1, -B_2_1])

        M_S = scipy.linalg.solve(A, B) # Matrix Solution incluindo T e Z

        File1.write("{}:e)\t\t{:e}\n".format(k0*r, np.absolute(M_S[0, 0]))) # [x0, D_T_T]
        File2.write("{}:e)\t\t{:e}\n".format(k0*r, np.absolute(M_S[1, 1]))) # [x0, D_P_P]
        File3.write("{}:e)\t\t{:e}\n".format(k0*r, np.absolute(M_S[2, 0]))) # [x0, Z_T_T]
        File4.write("{}:e)\t\t{:e}\n".format(k0*r, np.absolute(M_S[3, 1]))) # [x0, Z_P_P]

        Qscat_n = 2*(1/(k0*r)**2)*(2*n+1)*(np.absolute(M_S[0, 0])**2 + np.absolute(M_S[1, 1])**2)
        Qext_n = -2*(1/(k0*r)**2)*(2*n+1)*(M_S[0, 0].real + M_S[1, 1].real)
        Qabs_n = Qext_n - Qscat_n

        File5.write("{}:e)\t\t{:e}\n".format(k0*r, Qscat_n)) # [x0, Q_scatt_{}]
        File6.write("{}:e)\t\t{:e}\n".format(k0*r, Qext_n)) # [x0, Q_ext_{}]
        File7.write("{}:e)\t\t{:e}\n".format(k0*r, Qabs_n)) # [x0, Q_ext_{}]
```

```

        ab.append(Qabs_n) # lista para Qabs_n
        ex.append(Qext_n) # lista para Qext_n
        co.append(Qscat_n) # lista para Qscat_n
        la.append(k0*r) # lista para k0*r

    b[:, n] = co # Matriz columna (trasnspuesta da lista Qscat_n) para cada "n"
    c[:, n] = ex # Matriz columna (trasnspuesta da lista Qext_n) para cada "n"
    d[:, n] = ab # Matriz columna (trasnspuesta da lista Qabs_n) para cada "n"

    Qscat_total = b.sum(axis=1) # Lista da suma Qscat_1 + Qscat_2 + ...
    Qext_total = c.sum(axis=1) # Lista da suma Qext_1 + Qext_2 + ...
    Qabs_total = d.sum(axis=1) # Lista da suma Qabs_1 + Qabs_2 + ...

    np.savetxt('Qscat_total.dat', np.c_[la, Qscat_total], fmt='%5e', delimiter = ' ')
    np.savetxt('Qext_total.dat', np.c_[la, Qext_total], fmt='%5e', delimiter = ' ')
    np.savetxt('Qabs_total.dat', np.c_[la, Qabs_total], fmt='%5e', delimiter = ' ')

File1.close()
File2.close()
File3.close()
File4.close()
File5.close()
File6.close()
File7.close()

```

Apêndice C

C.1 Código para uma esfera revestida

```
##### Matrix Solve - Modelo Antigo 2 #####

import numpy as np
import cmath as cm
import scipy
import matplotlib.pyplot as plt

from scipy import linalg
from scipy import special

#### Bessel spherical function #####

def bessel(n, x):
    return cm.sqrt(0.5*np.pi/x)*scipy.special.jn(n + 0.5, x)

#### Hankel spherical function #####

def hankel(n, x):
    return cm.sqrt(0.5*np.pi/x)*scipy.special.hankel1(n + 0.5, x)

#### Matrix function #####

def matrix_u(n, r, k, F):
    x_1_1 = F(n, k*r)
    x_2_2 = ((n+1)/(k*r))*F(n, k*r) - F(n + 1, k*r)

    return np.array([[x_1_1, 0], [0, x_2_2]])

def matrix_t(n, r, k, F, m):
    z_1_1 = m*((n+1)/(k*r))*F(n, k*r) - F(n + 1, k*r)
    z_2_2 = m*F(n, k*r)

    return np.array([[z_1_1, 0], [0, z_2_2]])

##### Matrix #####
```

```
##### Matrix #####

b = np.zeros([200, 25]) # 1300 - 400 = 900 para Qscat_total - e 25 colunas para (n)
c = np.zeros([200, 25]) # 1300 - 400 = 900 para Qext_total - e 25 colunas para (n)
d = np.zeros([200, 25]) # 1300 - 400 = 900 para Qabs_total - e 25 colunas para (n)

for n in np.arange(1, 2, 1): # de 1 ate n+1

    File1 = open("D_T_T_n{}.dat".format(n), "w")
    File2 = open("D_P_P_n{}.dat".format(n), "w")

    File3 = open("E_T_T_n{}.dat".format(n), "w")
    File4 = open("E_P_P_n{}.dat".format(n), "w")
    File5 = open("F_T_T_n{}.dat".format(n), "w")
    File6 = open("F_P_P_n{}.dat".format(n), "w")

    File7 = open("Z_T_T_n{}.dat".format(n), "w")
    File8 = open("Z_P_P_n{}.dat".format(n), "w")

    File9 = open("Qscat_n{}.dat".format(n), "w")
    File10 = open("Qext_n{}.dat".format(n), "w")
    File11 = open("Qabs_n{}.dat".format(n), "w")

    ab = []
    ex = []
    sc = []

    la = []

    for f in np.arange(200, 400, 1):

        epsilon_0 = 8.8541878176e-12 #C2/Nm2
        mu_0 = 12.56637e-7 #N/A2
        c0 = 1/np.sqrt(epsilon_0*mu_0)

        #epsilon_1 =
        #mu_1 =
        #c1 = 1/np.sqrt(epsilon_1*mu_1)
```



```

#epsilon_2 =
#mu_2 =
#c2 = 1/np.sqrt(epsilon_2*mu_2)

epsilon_1r = 20 #epsilon_1/epsilon_0
mu_1r      = 1 # mu_1/mu_0
n_1 = np.sqrt(epsilon_1r)*np.sqrt(mu_1r) #n_1 = c0/c1
m_1 = n_1/mu_1r

w = 2*np.pi*f*(1e12)
wp = 2213.2e12
#T = 0.002*wp

epsilon_2r = 3.3 - wp*wp/(w*w + w*wp*0.002j) # 3.3 - wp*wp/(w*w) sem perda
mu_2r      = 1e4 #mu_2/mu_0
n_2 = cm.sqrt(epsilon_2r)*cm.sqrt(mu_2r) #n_2 = c0/c2
m_2 = n_2/mu_2r

r2 = 111.11e-9 ## RADIO 2 (nm)
r1 = 100e-9   ## RADIO 1 (nm)

k0 = w/c0
k1 = n_1*k0
k2 = n_2*k0

##### Matrix's A elements definition #####

A_1_1 = matrix_u(n, r2, k0, hankel)
A_1_2 = matrix_u(n, r2, k2, bessel)
A_1_3 = matrix_u(n, r2, k2, hankel)
A_1_4 = np.zeros((2,2))
B_1_1 = matrix_u(n, r2, k0, bessel)

A_2_1 = np.zeros((2,2))
A_2_2 = matrix_u(n, r1, k2, bessel)
A_2_3 = matrix_u(n, r1, k2, hankel)
A_2_4 = matrix_u(n, r1, k1, bessel)
B_2_1 = np.zeros((2,2))

```

```

A_3_1 = matrix_t(n, r2, k0, hankel, 1)
A_3_2 = matrix_t(n, r2, k2, bessel, m_2)
A_3_3 = matrix_t(n, r2, k2, hankel, m_2)
A_3_4 = np.zeros((2,2))
B_3_1 = matrix_t(n, r2, k0, bessel, 1)

A_4_1 = np.zeros((2,2))
A_4_2 = matrix_t(n, r1, k2, bessel, m_2)
A_4_3 = matrix_t(n, r1, k2, hankel, m_2)
A_4_4 = matrix_t(n, r1, k1, bessel, m_1)
B_4_1 = np.zeros((2,2))

#####

F1 = np.hstack([A_1_1, -A_1_2, -A_1_3, A_1_4])
F2 = np.hstack([A_2_1, A_2_2, A_2_3, -A_2_4])
F3 = np.hstack([A_3_1, -A_3_2, -A_3_3, A_3_4])
F4 = np.hstack([A_4_1, A_4_2, A_4_3, -A_4_4])

A = np.vstack([F1, F2, F3, F4])
B = np.vstack([-B_1_1, B_2_1, -B_3_1, B_4_1])

M_S = scipy.linalg.solve(A, B) # Matrix Solution incluindo T e Z

File1.write("{:e}\t\t{:e}\n".format(w/wp, np.absolute(M_S[0, 0]))) # [w/wp, D_T_T]
File2.write("{:e}\t\t{:e}\n".format(w/wp, np.absolute(M_S[1, 1]))) # [w/wp, D_P_P]

File3.write("{:e}\t\t{:e}\n".format(w/wp, np.absolute(M_S[2, 0]))) # [w/wp, E_T_T]
File4.write("{:e}\t\t{:e}\n".format(w/wp, np.absolute(M_S[3, 1]))) # [w/wp, E_P_P]
File5.write("{:e}\t\t{:e}\n".format(w/wp, np.absolute(M_S[4, 0]))) # [w/wp, F_T_T]
File6.write("{:e}\t\t{:e}\n".format(w/wp, np.absolute(M_S[5, 1]))) # [w/wp, F_P_P]

File7.write("{:e}\t\t{:e}\n".format(w/wp, np.absolute(M_S[6, 0]))) # [w/wp, Z_T_T]
File8.write("{:e}\t\t{:e}\n".format(w/wp, np.absolute(M_S[7, 1]))) # [w/wp, Z_P_P]

Qscat_n = 2*(1/(k0*r2)**2)*(2*n+1)*(np.absolute(M_S[0, 0])**2 + np.absolute(M_S[1, 1])**2)
Qext_n = -2*(1/(k0*r2)**2)*(2*n+1)*(M_S[0, 0].real + M_S[1, 1].real)
Qabs_n = Qext_n - Qscat_n

```

```

File9.write("{:e}\t\t{:e}\n".format(w/wp, Qscat_n)) # [w/wp, Q_scat_{}]
File10.write("{:e}\t\t{:e}\n".format(w/wp, Qext_n)) # [w/wp, Q_ext_{}]
File11.write("{:e}\t\t{:e}\n".format(w/wp, Qabs_n)) # [w/wp, Q_ext_{}]

ab.append(Qabs_n) # lista para Qabs_n
ex.append(Qext_n) # lista para Qext_n
sc.append(Qscat_n) # lista para Qscat_n
la.append(w/wp) # lista para w/wp

b[:, n] = sc # Matriz columna (trasnspuesta da lista Qscat_n) para cada "n"
c[:, n] = ex # Matriz columna (trasnspuesta da lista Qext_n) para cada "n"
d[:, n] = ab # Matriz columna (trasnspuesta da lista Qabs_n) para cada "n"

Qscat_total = b.sum(axis=1) # Lista da suma Qscat_1 + Qscat_2 + ...
Qext_total = c.sum(axis=1) # Lista da suma Qext_1 + Qext_2 + ...
Qabs_total = d.sum(axis=1) # Lista da suma Qabs_1 + Qabs_2 + ...

np.savetxt('Qscat_total.dat', np.c_[la, Qscat_total], fmt='%.5e', delimiter = ' ',
           np.savetxt('Qext_total.dat', np.c_[la, Qext_total], fmt='%.5e', delimiter = ' ',
           np.savetxt('Qabs_total.dat', np.c_[la, Qabs_total], fmt='%.5e', delimiter = ' ')

File1.close()
File2.close()
File3.close()
File4.close()
File5.close()
File6.close()
File7.close()
File8.close()
File9.close()
File10.close()
File11.close()

```

Apêndice D

D.1 Código para uma esfera com quatro camadas

```
##### Matrix Solve - 4 Camadas #####

import numpy as np
import cmath as cm
import scipy
import matplotlib.pyplot as plt

from scipy import linalg
from scipy import special

##### Bessel spherical function #####

def bessel(n, x):
    return cm.sqrt(0.5*np.pi/x)*scipy.special.jn(n + 0.5, x)

##### Hankel spherical function #####

def hankel(n, x):
    return cm.sqrt(0.5*np.pi/x)*scipy.special.hankel1(n + 0.5, x)

##### Matrix function #####

def matrix_u(n, r, k, F):
    x_1_1 = F(n, k*r)
    x_2_2 = ((n+1)/(k*r))*F(n, k*r) - F(n + 1, k*r)

    return np.array([[x_1_1, 0], [0, x_2_2]])

def matrix_t(n, r, k, F, m):
    z_1_1 = m*((n+1)/(k*r))*F(n, k*r) - F(n + 1, k*r)
    z_2_2 = m*F(n, k*r)

    return np.array([[z_1_1, 0], [0, z_2_2]])

##### Matrix #####
```

```
##### Matrix #####

b = np.zeros([1000, 25]) # 2000 - 1000 = 1000 para Qscat_total - e 25 colunas para (n)
c = np.zeros([1000, 25]) # 2000 - 1000 = 1000 para Qext_total - e 25 colunas para (n)
d = np.zeros([1000, 25]) # 2000 - 1000 = 1000 para Qabs_total - e 25 colunas para (n)

for n in np.arange(1, 2, 1): # de 1 ate n-1

    File1 = open("D_T_T_n{}.dat".format(n), "w")
    File2 = open("D_P_P_n{}.dat".format(n), "w")

    File5 = open("Qscat_n{}.dat".format(n), "w")
    File6 = open("Qext_n{}.dat".format(n), "w")
    File7 = open("Qabs_n{}.dat".format(n), "w")

    ab = []
    ex = []
    co = []
    la = []

    for lamd in np.arange(1000, 2000, 1): # lamd (nm)

        k0 = 2*np.pi*1e9/lamd

        wp = 2213.2e12 # THz

    ##### Parametros do material #####

    epsilon_0 = 8.8541878176e-12 #C2/Nm2 # Vacuo
    mu_0 = 12.56637e-7 #N/A
    c0 = 1/np.sqrt(epsilon_0*mu_0)

    er = 1
    ur = 1

    epsilon_b = er*epsilon_0 #C2/Nm2 # Hospedeiro
    mu_b = ur*mu_0 #N/A
    cb = 1/np.sqrt(epsilon_b*mu_b)
```

```

epsilon_1r = 17 # Nucleo
mu_1r      = 1
n_1 = cm.sqrt(epsilon_1r)*cm.sqrt(mu_1r)
m_1 = n_1/mu_1r

w = k0*cb

epsilon_2r = 3.3 - wp*wp/(w*w + w*wp*0.002j) # (w*w + w*wp*0.002j)
mu_2r      = 1
n_2 = cm.sqrt(epsilon_2r)*cm.sqrt(mu_2r)
m_2 = n_2/mu_2r

epsilon_3r = epsilon_2r - 0.15
mu_3r      = 1
n_3 = cm.sqrt(epsilon_3r)*cm.sqrt(mu_3r)
m_3 = n_3/mu_3r

epsilon_4r = epsilon_3r - 0.15
mu_4r      = 1
n_4 = cm.sqrt(epsilon_4r)*cm.sqrt(mu_4r)
m_4 = n_4/mu_4r

epsilon_5r = epsilon_4r - 0.15
mu_5r      = 1
n_5 = cm.sqrt(epsilon_5r)*cm.sqrt(mu_5r)
m_5 = n_5/mu_5r

# Radios
r1 = 150e-9 ## RADIO 1 (m)
r2 = r1 + 7.89e-9 ## RADIO 5 (m)
r3 = r2 + 7.89e-9 ## RADIO 4 (m)
r4 = r3 + 7.89e-9 ## RADIO 3 (m)
r5 = r4 + 7.89e-9 ## RADIO 2 (m)

```

```

k1 = n_1*k0
k2 = n_2*k0
k3 = n_3*k0
k4 = n_4*k0
k5 = n_5*k0

##### Matrix's A elements definition #####

A_1_1 = matrix_u(n, r5, k0, hankel)
A_1_2 = matrix_u(n, r5, k5, bessel)
A_1_3 = matrix_u(n, r5, k5, hankel)
A_1_4 = np.zeros((2,2))
A_1_5 = np.zeros((2,2))
A_1_6 = np.zeros((2,2))
A_1_7 = np.zeros((2,2))
A_1_8 = np.zeros((2,2))
A_1_9 = np.zeros((2,2))
A_1_10 = np.zeros((2,2))
B_1_1 = matrix_u(n, r5, k0, bessel)

A_2_1 = np.zeros((2,2))
A_2_2 = matrix_u(n, r4, k5, bessel)
A_2_3 = matrix_u(n, r4, k5, hankel)
A_2_4 = matrix_u(n, r4, k4, bessel)
A_2_5 = matrix_u(n, r4, k4, hankel)
A_2_6 = np.zeros((2,2))
A_2_7 = np.zeros((2,2))
A_2_8 = np.zeros((2,2))
A_2_9 = np.zeros((2,2))
A_2_10 = np.zeros((2,2))
B_2_1 = np.zeros((2,2))

```

```

A_3_1 = np.zeros((2,2))
A_3_2 = np.zeros((2,2))
A_3_3 = np.zeros((2,2))
A_3_4 = matrix_u(n, r3, k4, bessel)
A_3_5 = matrix_u(n, r3, k4, hankel)
A_3_6 = matrix_u(n, r3, k3, bessel)
A_3_7 = matrix_u(n, r3, k3, hankel)
A_3_8 = np.zeros((2,2))
A_3_9 = np.zeros((2,2))
A_3_10 = np.zeros((2,2))
B_3_1 = np.zeros((2,2))

A_4_1 = np.zeros((2,2))
A_4_2 = np.zeros((2,2))
A_4_3 = np.zeros((2,2))
A_4_4 = np.zeros((2,2))
A_4_5 = np.zeros((2,2))
A_4_6 = matrix_u(n, r2, k3, bessel)
A_4_7 = matrix_u(n, r2, k3, hankel)
A_4_8 = matrix_u(n, r2, k2, bessel)
A_4_9 = matrix_u(n, r2, k2, hankel)
A_4_10 = np.zeros((2,2))
B_4_1 = np.zeros((2,2))

A_5_1 = np.zeros((2,2))
A_5_2 = np.zeros((2,2))
A_5_3 = np.zeros((2,2))
A_5_4 = np.zeros((2,2))
A_5_5 = np.zeros((2,2))
A_5_6 = np.zeros((2,2))
A_5_7 = np.zeros((2,2))
A_5_8 = matrix_u(n, r1, k2, bessel)
A_5_9 = matrix_u(n, r1, k2, hankel)
A_5_10 = matrix_u(n, r1, k1, bessel)
B_5_1 = np.zeros((2,2))

```

```
#####
```



```
#####

A_6_1 = matrix_t(n, r5, k0, hankel, 1)
A_6_2 = matrix_t(n, r5, k5, bessel, m_5)
A_6_3 = matrix_t(n, r5, k5, hankel, m_5)
A_6_4 = np.zeros((2,2))
A_6_5 = np.zeros((2,2))
A_6_6 = np.zeros((2,2))
A_6_7 = np.zeros((2,2))
A_6_8 = np.zeros((2,2))
A_6_9 = np.zeros((2,2))
A_6_10 = np.zeros((2,2))
B_6_1 = matrix_t(n, r5, k0, bessel, 1)

A_7_1 = np.zeros((2,2))
A_7_2 = matrix_t(n, r4, k5, bessel, m_5)
A_7_3 = matrix_t(n, r4, k5, hankel, m_5)
A_7_4 = matrix_t(n, r4, k4, bessel, m_4)
A_7_5 = matrix_t(n, r4, k4, hankel, m_4)
A_7_6 = np.zeros((2,2))
A_7_7 = np.zeros((2,2))
A_7_8 = np.zeros((2,2))
A_7_9 = np.zeros((2,2))
A_7_10 = np.zeros((2,2))
B_7_1 = np.zeros((2,2))

A_8_1 = np.zeros((2,2))
A_8_2 = np.zeros((2,2))
A_8_3 = np.zeros((2,2))
A_8_4 = matrix_t(n, r3, k4, bessel, m_4)
A_8_5 = matrix_t(n, r3, k4, hankel, m_4)
A_8_6 = matrix_t(n, r3, k3, bessel, m_3)
A_8_7 = matrix_t(n, r3, k3, hankel, m_3)
A_8_8 = np.zeros((2,2))
A_8_9 = np.zeros((2,2))
A_8_10 = np.zeros((2,2))
B_8_1 = np.zeros((2,2))
```

```

A_9_1 = np.zeros((2,2))
A_9_2 = np.zeros((2,2))
A_9_3 = np.zeros((2,2))
A_9_4 = np.zeros((2,2))
A_9_5 = np.zeros((2,2))
A_9_6 = matrix_t(n, r2, k3, bessel, m_3)
A_9_7 = matrix_t(n, r2, k3, hankel, m_3)
A_9_8 = matrix_t(n, r2, k2, bessel, m_2)
A_9_9 = matrix_t(n, r2, k2, hankel, m_2)
A_9_10 = np.zeros((2,2))
B_9_1 = np.zeros((2,2))

A_10_1 = np.zeros((2,2))
A_10_2 = np.zeros((2,2))
A_10_3 = np.zeros((2,2))
A_10_4 = np.zeros((2,2))
A_10_5 = np.zeros((2,2))
A_10_6 = np.zeros((2,2))
A_10_7 = np.zeros((2,2))
A_10_8 = matrix_t(n, r1, k2, bessel, m_2)
A_10_9 = matrix_t(n, r1, k2, hankel, m_2)
A_10_10 = matrix_t(n, r1, k1, bessel, m_1)
B_10_1 = np.zeros((2,2))

#####

F1 = np.hstack([A_1_1, -A_1_2, -A_1_3, A_1_4, A_1_5, A_1_6, A_1_7, A_1_8, A_1_9, A_1_10])
F2 = np.hstack([A_2_1, A_2_2, A_2_3, -A_2_4, -A_2_5, A_2_6, A_2_7, A_2_8, A_2_9, A_2_10])
F3 = np.hstack([A_3_1, A_3_2, A_3_3, A_3_4, A_3_5, -A_3_6, -A_3_7, A_3_8, A_3_9, A_3_10])
F4 = np.hstack([A_4_1, A_4_2, A_4_3, A_4_4, A_4_5, A_4_6, A_4_7, -A_4_8, -A_4_9, A_4_10])
F5 = np.hstack([A_5_1, A_5_2, A_5_3, A_5_4, A_5_5, A_5_6, A_5_7, A_5_8, A_5_9, -A_5_10])
F6 = np.hstack([A_6_1, -A_6_2, -A_6_3, A_6_4, A_6_5, A_6_6, A_6_7, A_6_8, A_6_9, A_6_10])
F7 = np.hstack([A_7_1, A_7_2, A_7_3, -A_7_4, -A_7_5, A_7_6, A_7_7, A_7_8, A_7_9, A_7_10])
F8 = np.hstack([A_8_1, A_8_2, A_8_3, A_8_4, A_8_5, -A_8_6, -A_8_7, A_8_8, A_8_9, A_8_10])
F9 = np.hstack([A_9_1, A_9_2, A_9_3, A_9_4, A_9_5, A_9_6, A_9_7, -A_9_8, -A_9_9, A_9_10])
F10 = np.hstack([A_10_1, A_10_2, A_10_3, A_10_4, A_10_5, A_10_6, A_10_7, A_10_8, A_10_9, -A_10_10])

```

```

A = np.vstack([F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7, F8, F9, F10])
B = np.vstack([-B_1_1, B_2_1, B_3_1, B_4_1, B_5_1, -B_6_1, B_7_1, B_8_1, B_9_1, B_10_1])

M_S = scipy.linalg.solve(A, B) # Matrix Solution incluindo T e Z

File1.write("{:e}\t\t{:e}\n".format(lamd, np.absolute(M_S[0, 0]))) # [lamd, D_T_T]
File2.write("{:e}\t\t{:e}\n".format(lamd, np.absolute(M_S[1, 1]))) # [lamd, D_P_P]

Qscat_n = 2*(1/(k0*rS)**2)*(2*n+1)*(np.absolute(M_S[0, 0])**2 + np.absolute(M_S[1, 1])**2)
Qext_n = -2*(1/(k0*rS)**2)*(2*n+1)*(M_S[0, 0].real + M_S[1, 1].real)
Qabs_n = Qext_n - Qscat_n

File5.write("{:e}\t\t{:e}\n".format(lamd, Qscat_n)) # [lamd, Q_scatt_{}]
File6.write("{:e}\t\t{:e}\n".format(lamd, Qext_n)) # [lamd, Q_ext_{}]
File7.write("{:e}\t\t{:e}\n".format(lamd, Qabs_n)) # [lamd, Q_ext_{}]

ab.append(Qabs_n) # lista para Qabs_n
ex.append(Qext_n) # lista para Qext_n
co.append(Qscat_n) # lista para Qscat_n
la.append(lamd) # lista para lamd

b[:, n] = co # Matriz coluna (trasnpuesta da lista Qscat_n) para cada "n"
c[:, n] = ex # Matriz coluna (trasnpuesta da lista Qext_n) para cada "n"
d[:, n] = ab # Matriz coluna (trasnpuesta da lista Qabs_n) para cada "n"

Qscat_total = b.sum(axis=1) # Lista da soma Qscat_1 + Qscat_2 + ...
Qext_total = c.sum(axis=1) # Lista da soma Qext_1 + Qext_2 + ...
Qabs_total = d.sum(axis=1) # Lista da soma Qabs_1 + Qabs_2 + ...

np.savetxt('Qscat_total.dat', np.c_[la, Qscat_total], fmt='%5e', delimiter = ' ')
np.savetxt('Qext_total.dat', np.c_[la, Qext_total], fmt='%5e', delimiter = ' ')
np.savetxt('Qabs_total.dat', np.c_[la, Qabs_total], fmt='%5e', delimiter = ' ')

File1.close()
File2.close()

File5.close()
File6.close()
File7.close()

```