Localized Surface Plasmon Resonance

(L-SPR)

- J.C. Maxwell

E.M. (1873)

$$\begin{cases} \bar{\nabla} \cdot \bar{D} = \rho_F \\ \bar{\nabla} \times \bar{E} = -\dfrac{\partial \bar{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \bar{B} = 0 \\ \bar{\nabla} \times \bar{H} = \bar{J}_F + \dfrac{\partial \bar{D}}{\partial t} \end{cases}$$

- G. Mie

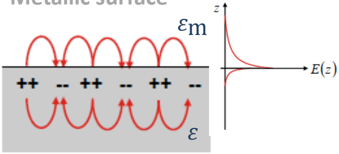
Exact E.M. solution for spherical NPs (1908)

Extended SPR (Plasmon-Polaritons)

- Metal/Dielectric Interface
- Fields are waves traveling parallel to the interface
- Exponential decay perpendicularly (skin depth δ)
- Special conditions for excitation (prism- or lattice-coupling)
- bulk dielectric function $\varepsilon(\omega)$

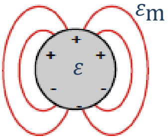
Metallic surface

$$\varepsilon_1 = -\varepsilon_m$$



$$\omega_{SPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon_m}}$$

Metallic NP



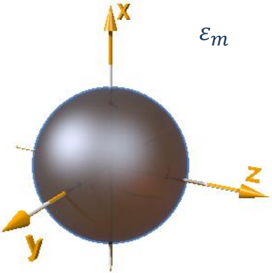
$$\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$$

$$\omega_{SPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+2\varepsilon_m}}$$

1. **L-SPR Physics**
    - Spherical NPs
    - Size-dependent dielectric function
2. **Isolated NPs: L-SPR control**
    - Size
    - Shape
    - Dielectric coupling with the environment
    - Core-shell
3. **Interacting NPs: hot-spot field engineering**
    - Multimers
    - 2D arrays

1. L-SPR Physics

Spherical NPs

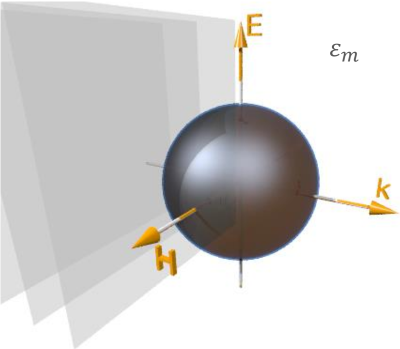


ε_m

R

$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon(\omega) \in \mathbb{C}$

$\varepsilon_m = \varepsilon_m(\omega) \in \mathbb{R}$

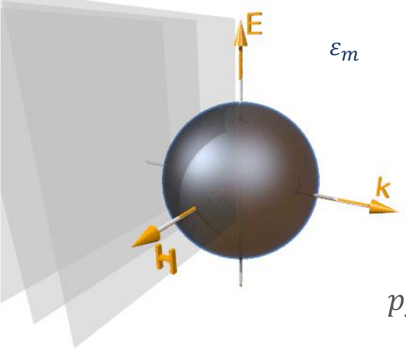


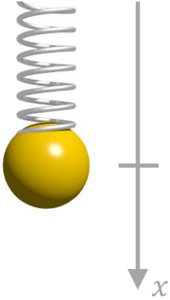
ε_m

R

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon(\omega) \in \mathbb{C}$$

$$\varepsilon_m = \varepsilon_m(\omega) \in \mathbb{R}$$

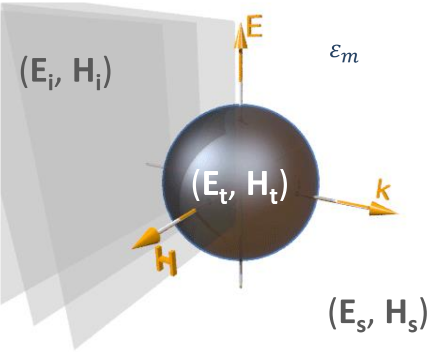




$$p_x(t) = -ex(t)$$

$$m\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + m\gamma\frac{\partial x}{\partial t} + kx = f(t) = f_0 e^{-i\omega t}$$

$$\omega = \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$ **resonance**



ε_m

(E$_s$, H$_s$)

$$\bar{E} = \bar{E}_0 e^{ik_z z} e^{-i\omega t}$$

$$\bar{p} = \epsilon_o \epsilon_m \alpha \bar{E}$$

E$_i$ incident field

E$_t$ transmitted field (r < R)

E$_s$ scattered field (r > R)

$$\bar{E}_{out}(\bar{r},t) = \bar{E}_i\,(\bar{r},t) + \bar{E}_s\,(\bar{r},t)$$

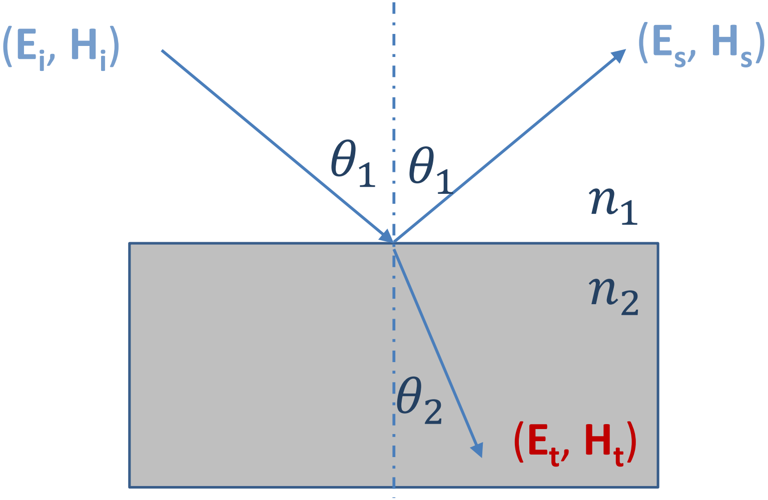
$$\bar{E}_{in}(\bar{r},t) = \bar{E}_t\,(\bar{r},t)$$

With the same frequency of the incoming field

$$\hat{u}_r \times (\bar{E}_i + \bar{E}_s) = \hat{u}_r \times \bar{E}_t$$
$$\hat{u}_r \times (\bar{H}_i + \bar{H}_s) = \hat{u}_r \times \bar{H}_t$$

Continuity of the parallel components of E, H fields (u$_r$ = radial versor)

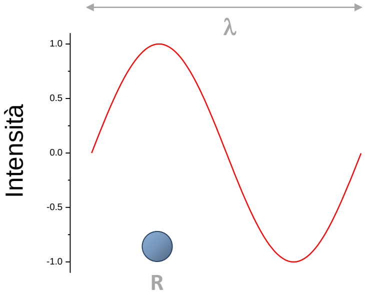
Snell Law



$$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2$$

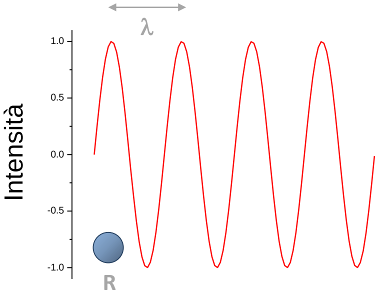
Dipolar approximation (R << λ)

Quasi-static regime (dipolar approximation)



R << λ

Dynamic regime (multipolar expansion)



R ~ λ

Mie Theory (G.Mie 1908)

Mie Theory

Gustav Mie (1869-1957)

Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen.
Annalen der Physik, Vierte Folge, Band 25, 1908, No. 3, p 377-445

1908. № 3.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 25.

1. ***Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen;***
von Gustav Mie.

1. Die mannigfachen Färbungen der Metalle im kolloidalen Zustand haben im Laufe der Zeiten recht verschiedenartige Deutungen erfahren. Früher neigte man sehr zu der Meinung, daß die betreffenden Metalle (besonders das Silber) in mehreren verschieden gefärbten Modifikationen aufträten. Später ist die Meinung aufgekommen, daß die Farben auf optischer Resonanz beruhten. Diese Meinung ist besonders eingehend von F. Ehrenhaft[1]) begründet worden. Endlich hat neuerdings J. C. Maxwell-Garnett[2]) nachgewiesen, daß sich die Farben von kolloidalen Metallen, wenn die suspendierten Partikelchen des Metalles sehr klein sind, aus der Theorie, die L. Lorenz[3]) für optisch inhomogene Medien entwickelt hat, einwandsfrei erklären lassen. Die Theorie ergibt für eine feine Metallsuspension, in denen die Dimensionen der Teilchen im Vergleich zur Wellenlänge und außerdem zu ihren gegenseitigen Entfernungen sehr klein sind, eine ganz bestimmte Absorptionskurve, die sich aus den optischen Konstanten des Metalles vorher berechnen läßt und demnach, obwohl sie durchaus verschieden von der Absorptionskurve des soliden Metalles verläuft, doch gar nichts mit Resonanz in dem Sinne, in dem dieses Wort von Ehrenhaft, Wood u. a. gebraucht wird, zu tun hat. So konnte Maxwell-Garnett unter anderem die rote Farbe vieler Goldlösungen, die Ehrenhaft als Resonanz-

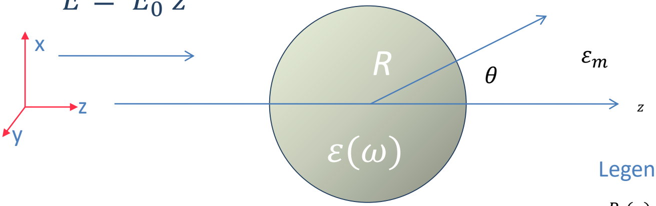
1) F. Ehrenhaft, Wiener Sitzungsber. IIa. 112. p. 181. 1903; 114. p. 1115. 1905.

2) J. C. Maxwell-Garnett, Phil. Trans. 203. p. 385. 1904; 205. p. 237. 1906. Für den Brechungsexponenten von Gelatine-Silberemulsionen wies auch F. Kirchner in seiner Leipziger Dissertation die Gültigkeit der Lorenzschen Formel nach (Ann. d. Phys. 13. p. 239. 1904).

3) L. Lorenz, Wied. Ann. 11. p. 70. 1880.

The simple case: quasi-static approximation

$$\bar{E} = E_0 \, \hat{z}$$



$$\begin{cases} \nabla^2 \Phi = 0 \\ \bar{E} = -\bar{\nabla}\Phi \end{cases}$$

$$\Phi(r,\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left[K_{1,l} \, r^l + K_{2,l} \, r^{-(l+1)} \right] \, P_l(\cos\theta)$$

$$\begin{cases} \Phi_{in}(r,\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left[A_l \, r^l \right] \, P_l(\cos\theta) \\ \Phi_{out}(r,\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left[B_l \, r^l + C_l \, r^{-(l+1)} \right] \, P_l(\cos\theta) \end{cases}$$

Legendre polynomials

$$P_0(x) = 1$$
$$P_1(x) = x$$
$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$$
$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$$
$$\dots$$
$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n}\left[(x^2-1)^n\right]$$
$$\int_{-1}^{1} P_n(x) P_m(x) \, dx = \frac{2}{2n+1} \delta_{nm}$$
$$(1 - x^2) \frac{d}{dx} P_n(x) = -nxP_n(x) + nP_{n-1}(x)$$

Dipolar approximation (R << λ)

$$\begin{cases} \Phi_{in}(r,\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l \; r^l] \;\; P_l(\cos\theta) \\ \Phi_{out}(r,\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left[B_l \; r^l + C_l \; r^{-(l+1)}\right] \;\; P_l(\cos\theta) \end{cases}$$

$A_l \quad B_l \quad C_l$ unkowns

Boundary conditions

1. Asymptotic behaviour

$$\Phi_{out} \xrightarrow[r\to\infty]{} -E_0 z = -E_0 r\cos\theta$$

$$\begin{cases} B_1 = -E_0 \\ B_l = 0 \quad \forall l \neq 1 \end{cases}$$

2. Continuity at R of the tangential component of E

$$-\frac{1}{R}\frac{\partial\Phi_{in}}{\partial\theta}\bigg|_{r=R} = -\frac{1}{R}\frac{\partial\Phi_{out}}{\partial\theta}\bigg|_{r=R}$$

3. Continuity at R of the radial component of D

$$-\varepsilon_0\varepsilon\frac{\partial\Phi_{in}}{\partial r}\bigg|_{r=R} = -\varepsilon_0\varepsilon_m\frac{\partial\Phi_{out}}{\partial r}\bigg|_{r=R}$$

$$A_l = C_l = 0 \quad \forall l \neq 1$$

Dipolar approximation (R << λ)

$$\begin{cases} \Phi_{in}(r,\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l\ r^l]\ \ P_l(\cos\theta) \\ \Phi_{out}(r,\theta) = -E_0 r P_1(\cos\theta) + \sum_{l=0}^{\infty} [C_l\ r^{-(l+1)}] P_l(\cos\theta) \end{cases}$$

$A_l \quad B_l \quad C_l$ unkowns

$l = 1$

$$\begin{cases} A_1 R = -E_0 R + \frac{C_1}{R^2} \\ \varepsilon A_1 = -\varepsilon_m \left(E_0 + 2\frac{\mathrm{C_l}}{\mathrm{R}^3} \right) \end{cases}$$

$$\begin{cases} A_1 = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 \\ C_1 = \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} R^3 E_0 \end{cases}$$

$l \neq 1$

$$\begin{cases} A_l R^l = \frac{C_l}{R^{l+1}} \\ \varepsilon l A_l R^{l-1} = -\varepsilon_m (\mathrm{l}+1) \frac{\mathrm{C_l}}{\mathrm{R^{l+2}}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} A_l = 0 \\ C_l = 0 \end{cases}$$

Dipolar approximation (R << λ)

$$\begin{cases} \Phi_{in}(r,\theta) = A_1 r P_1(\cos\theta) = -\dfrac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r\cos\theta \\ \Phi_{out}(r,\theta) = -E_0 r P_1(\cos\theta) + C_1 \dfrac{P_1(\cos\theta)}{r^2} = -E_0 r\cos\theta + \dfrac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 R^3 \dfrac{\cos\theta}{r^2} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \bar{p} \equiv 4\pi R^3 \varepsilon_0 \varepsilon_m \dfrac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \bar{E}_0 \\ \Phi_{out}(r,\theta) = -E_0 r\cos\theta + \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \dfrac{\bar{p}\cdot\bar{r}}{r^3} \end{cases}$$

Dipolar moment

$$\begin{cases} \bar{p} \equiv \alpha \varepsilon_0 \varepsilon_m \bar{E}_0 \\ \alpha = 4\pi R^3 \dfrac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \end{cases}$$

Polarizability

Dipolar approximation (R << λ)

$$\left\{\begin{array}{l} \bar{E}_{in} = \dfrac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}\bar{E}_0 = f_e\bar{E}_0 \\ \bar{E}_{out} = \bar{E}_0 + \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m}\dfrac{3\hat{r}(\bar{p}\cdot\hat{r}) - \bar{p}}{r^3} \\ \bar{p} \equiv 4\pi R^3 \dfrac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}\varepsilon_0\varepsilon_m\bar{E}_0 \end{array}\right.$$

Local field enhancement

$$\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m = 0$$

Resonance condition (Frölich)

$$\varepsilon_1 + i\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m = (\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m) + i\varepsilon_2 = 0$$

Dipolar approximation (R << λ)

$$\begin{cases} \bar{E}_{in} = \dfrac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}\bar{E}_0 = f_e\bar{E}_0 \\ \bar{E}_{out} = \bar{E}_0 + \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m}\dfrac{3\hat{r}(\bar{p}\cdot\hat{r}) - \bar{p}}{r^3} \end{cases}$$

Local field enhancement