



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR PLASMONS SUPERFICIAIS EM CORANTES

por

Maxwell Aragão Marques Nogueira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo (Orientador-UFPE)

Prof. Lúcio Hora Acioli (DF – UFPE)

Prof. Artur da Silva Gouveia Neto (DF - UFRPE)

Recife - PE, Brasil
Janeiro - 2007

**Fluorescência induzida por plasmons superficiais em corantes/
Maxwell Aragão Marques Nogueira – Recife : O Autor, 2007.
ix 58 folhas : il. fig.**

**Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN. Departamento de Física, 2007.**

Inclui bibliografia.

1. Óptica. 2. Plasmons superficiais. 3. Fluorescência. 4. Emissão estimulada. 5. Corantes fluorescentes. 6. Filmes finos metálicos. 7. Refletância. 8. Emissão laser direcional. 9. Amplificação de plasmons superficiais. 10. Configuração de Kretschmann-Raether. I. Título.



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (+55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (+55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Maxwell Aragão Marques Nogueira

FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR PLASMONS SUPERFICIAIS EM CORANTES

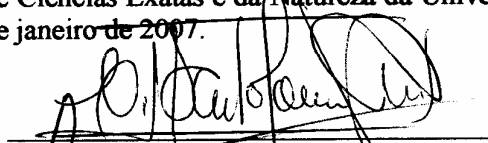
A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araújo (Presidente e Orientador), Lúcio Hora Acioli, ambos da Universidade Federal de Pernambuco e Artur da Silva Gouveia Neto, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, consideram o candidato:

() Aprovado com Distinção

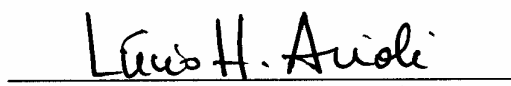
(X) Aprovado

() Reprovado

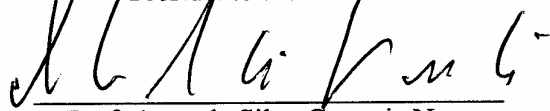
Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em vinte e nove de janeiro de 2007.



Prof. Cid Bartolomeu de Araújo
Presidente e Orientador



Prof. Lúcio Hora Acioli



Prof. Artur da Silva Gouveia Neto

RESUMO

Plasmons, oscilações coletivas de elétrons de condução, podem ter grande influência sobre as propriedades ópticas de micro e nanoestruturas metálicas, e são de grande interesse no desenvolvimento de dispositivos fotônicos. Neste trabalho, produzimos filmes finos metálicos pelo método de evaporação à baixa pressão e, em seguida, fizemos a sua caracterização por medidas de refletividade óptica. A partir daí, estudamos o comportamento da emissão espontânea (fluorescência) induzida por plasmons superficiais em interfaces metal-dielétrico. O sistema estudado era constituído por um corante dissolvido em uma matriz polimérica pura ou contendo nanopartículas de prata ou de rutila. A excitação de plasmons foi obtida pelo uso da técnica de reflexão total atenuada (Configuração de Kretschmann-Raether), e foram utilizadas medidas de luminescência na detecção de sinal de fluorescência induzida por plasmons superficiais. A intensidade da fluorescência e sua largura de linha foram analisadas em função da intensidade de luz incidente na amostra. Foi observado que, para altas intensidades, a forma de linha da luminescência era modificada, indicando a ocorrência de emissão estimulada, mas com baixa eficiência devido à baixa potência do laser utilizado.

Palavras-chaves: 1. Óptica. 2. Plasmons superficiais. 3. Fluorescência. 4. Emissão estimulada. 5. Corantes fluorescentes. 6. Filmes finos metálicos. 7. Refletância. 8. Emissão laser direcional. 9. Amplificação de plasmons superficiais. 10. Configuração de Kretschmann-Raether. I. Título

ABSTRACT

Plasmons, collective oscillations of conduction electrons, may have large influence on the optical properties of metallic microstructures and nanostructures, and can be exploited in photonic devices. In this work, we produce metallic thin films by the method of evaporation at low pressure and characterized them by optical reflectivity measurements. The films were used to study the behavior of spontaneous emission (fluorescence) induced by surface plasmons in metal-dielectric interfaces. The physical system consisted of a dye dissolved in a polymeric matrix (pure or containing Ag or TiO_2 nanoparticles). Surface plasmons were excited by using the attenuated total reflection method (Kretschmann-Raether configuration) and measurements were performed to detect the fluorescence induced by the surface plasmons excitation. The fluorescence intensity and its spectral linewidth were analyzed as a function of the laser intensity. Evidence of line shape changes was observed due to the laser intensity, but the effect was very small because of the low power available.

Keywords: 1. Optics. 2. Surface plasmons. 3. Fluorescence. 4. Stimulated emission. 5. Fluorescent dyes. 6. metallic thin films. 7. Reflectance. 8. Directional laser emission. 9. Surface plasmons amplification. 10. Kretschmann-Raether configuration. I. Title

Agradecimentos

Durante o período em que estive dedicado a esta dissertação, sempre houve manifestação de apoio. Logo, gostaria de agradecer aos manifestantes, citados abaixo, e com sinceridade. Agradeço

a Deus;

a minha mãe, pelo apoio incondicional, a quem não consigo poupar palavras, escritas ou faladas, tão restritas diante de tanto Amor;

a minha irmãzinha Diana, e aos meus irmãos Werneck e Jonathas, pelo afeto sempre muito caloroso e, como irmãos, pelo autêntico apoio;

a minha pequeninha Julinha, por ela existir;

a minha querida tia Tercília, minha mãe por um grande período...a quem dei muito trabalho!!!;

aos meus primos e tios, pela sempre contagiante alegria;

ao Professor Cid, por tudo que aprendi durante um ano e meio de convivência (pouco tempo, mas bem aproveitado) e, claro, pela atenção e paciência (como diria Milan Kundera, estes são os “kirsch” do professor). Aproveito para pedir desculpas pelas minhas falhas e pela impaciência em alguns momentos. Enfim, o que importa é o saldo líquido, que foi de aprendizado e construção;

aos professores deste departamento, especialmente aos professores Anderson, Leonardo, Sérgio Coutinho, Flávio Aguiar e Rios, pelas disciplinas por estes lecionadas;

ao prof. Lúcio, pela atenção e apoio aos meus propósitos na pesquisa;

aos funcionários do departamento, especialmente ao Marcos (eletrônica), Blênio (oficina de óptica) e Severino (oficina mecânica);

ao prof. Sasaki, pelos ensinamentos e pela amizade;

aos amigos conquistados em Recife: Keren, Tâmara, Zenoel, Mariana, Nina, Tiago, Sâmela, Paty, Belinha, Fernanda, Ima, Renatinha, Bárbara (bárbara)...com o auxílio das pedras, circunstância bem natural!;

aos amigos Juvando, Silvando e Girão, pelo apoio e amizade;

aos colegas de departamento, especialmente ao Gersin, Crevin, Betin, Toin, Miguelellll, Rairo, Fredson, os gaúcho, Laura, Juliana (êta!!!), Augusto, Renê, Priscila e Karlinha;

aos companheiros de moradia, pelas briguinhas (pra desopilar um pouco!), pela cerveja, pra reatar a convivência politicamente correta...valeu Vladimir, Glendo, Valderlan, Euclides, Plínio, Vítor, e por que não o Reno? (Sei que morou pouco, e sei que morou muito!!);

Enfim, aos que estiveram mais próximos de mim durante este período: Luís Arturo, a quem agradeço pela ajuda, muitas vezes de caráter essencial, e pela disponibilidade e responsabilidade profissional; Ernesto (metido a Che Guevara, visssssse!), pelo companheirismo; ao Marcos (Nick...tem nada a ver, mas “pode me chamar de Nick”), pela ajuda com as amostras; ao Edílson, pelas explicações; ao Marcos (iniciação), pelo companheirismo; enfim, às beldades: Tâmara, Denise e Milena, por florirem o laboratório.

Maxwell Aragão, janeiro de 2007

Dedico esta dissertação à memória de meu amado pai

Jorge Marcos Nogueira.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	INTRODUÇÃO	2
2	PLASMONS SUPERFICIAIS	4
2.1	“PLASMON SUPERFICIAL” E “POLARITON PLASMON SUPERFICIAL”	5
2.2	REFLEXÃO DE FRESNEL E PLASMONS SUPERFICIAIS	7
2.3	O MÉTODO DA REFLEXÃO TOTAL ATENUADA	9
2.4	EFEITOS ASSOCIADOS À EXCITAÇÃO DE PLASMONS SUPERFICIAIS	10
2.4.1	A VARIAÇÃO DE REFLETÂNCIA	11
2.4.2	O ENGRANDECIMENTO DO CAMPO INCIDENTE	15
3	EMISSÕES ESPONTÂNEA E ESTIMULADA INDUZIDAS POR PLASMONS SUPERFICIAIS EM CORANTES	18
3.1	PROPRIEDADES DE CORANTES FLUORESCENTES	19
3.2	FLUORESCÊNCIA DIRECIONAL INDUZIDA POR PLASMONS SUPERFICIAIS	21
3.3	EMISSÃO LASER EXCITADA POR PLASMONS SUPERFICIAIS - EMISSÃO LASER DIRECIONAL EM MEIO DESORDENADO	22
3.4	EMISSÃO ESTIMULADA INDUZIDA POR PLASMONS SUPERFICIAIS - AMPLIFICAÇÃO DE PLASMONS SUPERFICIAIS	26
4	EXPERIMENTOS E RESULTADOS	34
4.1	CARACTERIZAÇÃO DE PLASMONS SUPERFICIAIS	35
4.1.1	PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS METÁLICOS	35
4.1.2	CARACTERIZAÇÃO DE PLASMONS SUPERFICIAIS POR EXCITAÇÃO EM 632.8 NM	38
4.1.3	CARACTERIZAÇÃO DE PLASMONS SUPERFICIAIS POR EXCITAÇÃO EM 532 NM	40

4.1.4	CONCLUSÕES	41
4.2	EMIÇÃO ESPONTÂNEA INDUZIDA POR PLASMONS SUPERFICIAIS	41
4.2.1	EMIÇÃO ESPONTÂNEA INDUZIDA POR PLASMONS SUPERFICIAIS (REGIME CONTÍNUO)	43
4.2.2	EMIÇÃO ESPONTÂNEA INDUZIDA POR PLASMONS SUPERFICIAIS (REGIME PULSADO)	46
4.3	EXPERIÊNCIA COMPLEMENTAR	48
4.4	CONCLUSÕES	51
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	52
5.1	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	53
	BIBLIOGRAFIA	55

Capítulo 1

Introdução

1 Introdução

Em 1704, Newton observou a reflexão total atenuada na face de um prisma refletindo totalmente quando em contato com uma lente convexa; embora, nesta época, ainda fosse desconhecido o conceito de campo, foram descobertos os campos eletromagnéticos evanescentes (ou campos próximos) [1]. Desde então, e evoluindo até as equações de Maxwell (séc. XIX), a luz finalmente foi entendida como uma forma de onda (eletromagnética), e estudos de sua interação com a matéria passaram a ser explicados através do Eletromagnetismo Clássico. Um efeito que veio a ser explicado foi o da interação que ocorre entre superfícies metálicas e campo eletromagnético, no qual, com o uso de ondas evanescentes, pode-se excitar oscilações da densidade superficial de cargas em um metal, sendo estas conhecidas como oscilações de plasmons superficiais.

Com o advento do século XX, novos estudos envolvendo ondas eletromagnéticas superficiais vieram à tona. Em 1936, Fano sugeriu que ondas eletromagnéticas superficiais eram responsáveis pelas anomalias no espectro de difração contínuo de grades metálicas (anomalias de Wood) [2-3]. Em 1957, Ritchie mostrou, teoricamente, a existência de excitações de plasmons superficiais em uma superfície metálica [4]. Em 1958, Ferrell apontou, teoricamente, que ondas eletromagnéticas em superfícies metálicas estão ligadas ao acoplamento de radiação eletromagnética aos plasmons superficiais. Logo, obteve, pela primeira vez, a relação de dispersão para ondas eletromagnéticas em superfícies metálicas [5]. Otto, em 1969, idealizou o método de reflexão total atenuada para o acoplamento de ondas eletromagnéticas em *bulk*, em frequências ópticas [6]. Kretschmann e Raether modificaram a geometria de Otto no mesmo ano, propondo uma configuração geométrica que atualmente é largamente utilizada [7]. Nos anos que se seguiram, o forte interesse em torno da pesquisa sobre plasmons superficiais levou a numerosas publicações. Depois, houve o enfraquecimento do período. Desde a invenção das técnicas de sonda de varredura, durante os anos 1980, muitas abordagens para investigação sobre plasmons superficiais tornaram-se conhecidas; no entanto, foi somente pelos anos noventa do século passado que investigações sistemáticas levaram a uma renascença das pesquisas sobre plasmons superficiais.

Nesta dissertação, estudamos o comportamento da emissão de fluorescência induzida por plasmons superficiais em soluções de corantes, contendo ou não partículas espalhadoras. Além disto, montamos um aparato experimental visando detecção de sinal de amplificação de plasmons superficiais por emissão estimulada de radiação.

Apresentamos, no capítulo 2, alguns fundamentos teóricos de plasmons superficiais, sua interação com o campo eletromagnético e os efeitos desta interação.

No capítulo 3, estudamos emissões espontânea e estimulada induzidas por plasmons superficiais, baseando-se em alguns trabalhos de publicação recente. Aqui, descrevemos fluorescência direcional e, em seguida, apresentamos tópicos sobre emissão laser direcional, e sobre amplificação de plasmons superficiais.

No capítulo 4, apresentamos os experimentos e resultados obtidos, envolvendo excitação de plasmons superficiais e fluorescência induzida por plasmons superficiais em corantes. Como última etapa, propomos um aparato experimental visando a detecção de amplificação de plasmons superficiais, também com o uso de corantes.

No capítulo 5, concluímos a dissertação fazendo um sumário de nossos resultados, e apresentamos perspectivas de novos trabalhos envolvendo plasmons superficiais.

Capítulo 2

Plasmons superficiais

2 Plasmons Superficiais

Neste capítulo, descrevemos plasmons superficiais. Aqui, a partir de uma abordagem clássica, apresentamos fundamentos teóricos de plasmons superficiais, interação de plasmons superficiais com o campo eletromagnético, e efeitos associados a esta interação.

2.1 “Plasmon superficial” e “polariton plasmon superficial”

Por gás de Fermi de elétrons livres denominamos um gás de elétrons livres sujeitos ao princípio da exclusão de Pauli. Como consequência disto, pode-se afirmar que um elétron de condução sofre espalhamento somente devido a outros elétrons de condução. A distribuição de Fermi-Dirac fornece a probabilidade de que um estado de energia ϵ seja ocupado em um gás de elétrons em equilíbrio térmico por meio da equação:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}, \quad (1)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura e μ , o potencial químico, é uma função da temperatura a ser escolhida de modo que o número total de partículas no sistema não varie. Um meio, contendo elétrons e um ou mais tipos de íons, denomina-se plasma ou fluido condutor. Deste modo, podemos modelar metais como um plasma, sendo os elétrons de sua banda de condução as cargas móveis negativas formadores de um gás de elétrons, e os núcleos dos átomos do metal e elétrons de sua banda de valência formadores de íons positivos e fixos [8-9].

O deslocamento de um elétron com massa m e carga q de uma distância x a partir de sua posição de equilíbrio média é dado por:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m \eta \frac{dx}{dt} + m \omega_0^2 = q E_0 \cos(\omega t), \quad (2)$$

onde η é a constante de amortecimento e $E_0 \cos(\omega t)$ é o campo aplicado. A frequência natural de um oscilador harmônico, ω_0 , é um resultado da força restauradora devido às

cargas na vizinhança. Para elétrons movendo-se livremente, como em metais, este termo é omitido. Logo, (2) pode ser escrita (em notação complexa) como:

$$\frac{d^2 \tilde{x}}{dt^2} + \eta \frac{d\tilde{x}}{dt} = \frac{q}{m} E_0 \exp[-i(\omega t)]. \quad (3)$$

Da equação (3), inferimos que o movimento de elétrons e, portanto, as constantes ópticas dependem da frequência ω do campo aplicado. Pela solução desta equação, podemos encontrar a polarização induzida pelo campo aplicado. A partir desta polarização, obtemos a constante dielétrica do gás de elétrons livres:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \eta^2} + \frac{i\omega_p^2 \eta}{\omega(\omega^2 + \eta^2)}, \quad (4)$$

onde ω_p é frequência de plasma dos elétrons. Na condição de $\varepsilon(\omega)$ tornar-se imaginário, ocorre deslocamento de fase entre os campos incidente e induzido no meio, o que induz à atenuação do campo. Se a constante de decaimento $\eta \ll \omega$, não há defasagem entre as fases dos campos e

$$(SI) \quad \varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = 1 - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m \omega^2}, \quad (5)$$

onde n é o número de elétrons por unidade de volume, $-e$ é a carga elementar do elétron, e ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo; o espalhamento de elétrons não é considerado neste caso [8-9-10]. Logo, a partir deste modelo, admite-se que os elétrons sejam acelerados pelos campos elétricos, com tendência à separação do *background* de cargas positivas. Assim, estabelecem-se intensas forças eletrostáticas restauradoras provocadas pela separação de cargas, e ocorrem oscilações coletivas na densidade de cargas, denominadas oscilações de plasma. Um modo (*quantum*) desta oscilação é denominado plasmon. A partir deste conceito, vem como extensão o termo “plasmon superficial”, que está relacionado a ondas eletromagnéticas que se propagam ao longo de superfícies metálicas ou sobre filmes metálicos, tal que seus campos eletromagnéticos decaem exponencialmente no espaço perpendicular à superfície e têm máxima intensidade nesta, como é característico de ondas superficiais [11].

O deslocamento elétrico é dado por:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \vec{E}, \quad (6)$$

onde $\vec{E}$ representa o campo elétrico que se propaga em um dado meio e $\vec{P}$ é a polarização do meio devido à presença deste campo elétrico. A partir disto, e com o uso da relação de dispersão para plasmons superficiais, a ser apresentada posteriormente, pode-se concluir que estes são excitados somente quando $\varepsilon(\omega)$ é negativa. Neste caso, a polarização elétrica está a 180° fora de fase com relação ao campo elétrico $\vec{E}$. Se o meio considerado absorver luz na frequência ω_R , somente a excitação do meio com frequência acima de ω_R produzirá uma contribuição negativa para a polarização elétrica, que pode ser muito grande. Neste caso, a onda eletromagnética pode ser descrita como um modo acoplado, consistindo do campo eletromagnético (plasmon superficial) e da excitação elementar (fóton), levando à ressonância em ω_R . Tais ondas eletromagnéticas são algumas vezes referidas como polaritons; daí o termo “polaritons plasmon superficial” (“*surface plasmon polaritons*”), que seria uma forma mais rigorosa de referir-se ao fenômeno [12]. Pode-se modelar classicamente estas oscilações e suas conseqüências a partir da análise da interação de um gás de elétrons com ondas eletromagnéticas, onde a constante dielétrica é a grandeza que conecta o meio material ao campo eletromagnético.

2.2 Reflexão de Fresnel e plasmons superficiais

Pela solução da equação de onda eletromagnética, pode-se chegar à relação de dispersão para ondas eletromagnéticas. No entanto, esta relação pode ser simplesmente deduzida do coeficiente de reflexão, sobre um meio 2, para luz p-polarizada propagando-se em um meio 1 (fig 1):

$$r_{12p} = \frac{n_2 \cos \alpha - n_1 \cos \beta}{n_2 \cos \alpha + n_1 \cos \beta} = \left| \frac{\tan(\alpha - \beta)}{\tan(\alpha + \beta)} \right|^2, \quad (7)$$

onde n_1 e n_2 são os índices de refração dos meios 1 e 2, respectivamente, e α e β são os respectivos ângulos de incidência e de refração [13]. Ou seja, se $\alpha - \beta = \pi/2$, a equação

(7) diverge, e este fato corresponde a uma ressonância: uma onda eletromagnética pode ser excitada nas proximidades da interface refletora sem qualquer intensidade óptica incidente, limitando-se isto à absorção metálica não-nula. No entanto, esta ressonância, no caso de uma interface metal-isolante, é o plasmon superficial. A relação de dispersão correspondente é obtida de:

$$\alpha - \beta = \pi / 2$$

$$\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{sen} \alpha / \operatorname{sen} \beta = -\sqrt{\varepsilon}$$

$$k_x^2 + k_z^2 = \omega^2 / c^2,$$

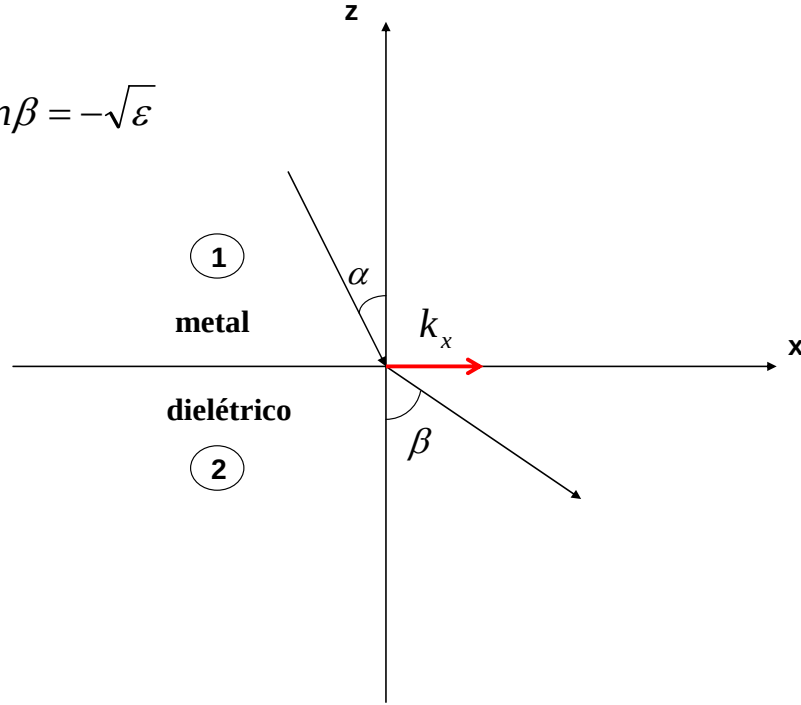


Figura 1.

onde k_x e k_z são as componentes do vetor de onda paralela e perpendicular à superfície, respectivamente, e ε a constante dielétrica relativa do meio 2 com relação ao meio 1. Pela solução da equação (2), encontramos a relação de dispersão para plasmons superficiais:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Para um metal, ε é menor que zero nas frequências dadas na equação (6) e, portanto, k_z é imaginário puro para k_x real. Os campos correspondentes à ressonância estão, portanto, confinados à interface [14].

2.3 O método da reflexão total atenuada

O modo de propagação de plasmons mais comumente estudado é ao longo de uma interface plana entre um metal e um dielétrico. O campo de plasmons decai exponencialmente na direção normal à interface, sendo tal decaimento tanto para o interior do metal quanto para o interior de meio dielétrico, com diferentes comprimentos de decaimento (fig. 2).

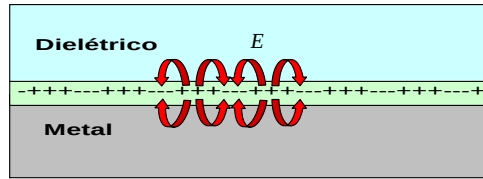


Fig. 2 As cargas e o campo eletromagnético de plasmons superficiais propagam-se sobre uma superfície. A onda eletromagnética acoplada possui um campo oscilante que induz uma oscilação de carga elétrica no metal. A densidade de carga no metal produz um campo elétrico E oposto ao da onda eletromagnética acoplada.

Eis um exemplo de arranjo utilizado na configuração da reflexão total atenuada (configuração de Kretschmann-Raether) para excitação de plasmons superficiais (*surface plasmons*, *SPs*) pela luz [11]: um filme metálico que é contornado pelo ar, de um lado, e por um substrato de vidro do outro (Fig. 3). Plasmons superficiais podem ser excitados pela luz incidente no vidro em um ângulo específico $\theta = \theta_{sp}$ dado por:

$$\theta_{sp} = \arcsen \left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1}} n^{-1} \right), \quad (9)$$

sendo n o índice de refração do substrato que suporta o filme metálico; para ângulos distintos de θ_{sp} , SPs acoplam fracamente na interface metal-ar. Para uma dada energia do fóton, com *momentum* igual ao do plasmon em k_x (vetor de onda na superfície plana), é estabelecido um ângulo $\theta = \theta_{sp}$ da luz incidente. Agora, simultaneamente, o plasmon superficial sofre perdas radiativa e não-radiativa, e, portanto, o decaimento é rápido. Os plasmons superficiais na interface metal-vidro, portanto, acoplam fracamente na interface metal-ar para ângulos distintos de θ_{sp} .

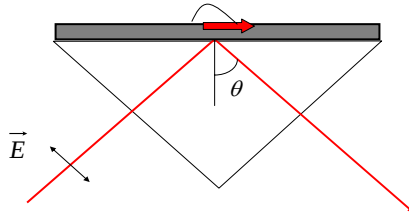


Fig. 3 Configuração de Kretschmann-Raether. Um filme fino é contornado pelo ar, de um lado, e por um prisma de vidro do outro. Para uma dada energia do fóton, o *momentum* equivalente ao do plasmon em k_x é estabelecido ajustando-se o ângulo θ de incidência, para um prisma com índice de refração n .

2.4 Efeitos associados à excitação de plasmons superficiais

A excitação de plasmons superficiais, usando reflexão interna total atenuada, acarreta uma série de efeitos ópticos observáveis, dentre os quais destacam-se a variação de refletância e o engrandecimento do campo elétrico incidente na interface metal-dielétrico.

2.4.1 A variação de refletância

A drástica queda na intensidade do feixe refletido em filmes metálicos (a princípio, foi utilizado o alumínio), com o uso da reflexão interna total, foi inicialmente observada por Turbador; no entanto, ele não atribuiu este fenômeno à ressonância de plasmon superficial. Posteriormente, Otto conseguiu excitar plasmons superficiais em filmes de prata, com o uso do método da reflexão total atenuada. Agarwal descreveu estas ondas como polaritons superficiais. Logo depois, Simon et al. apresentaram um trabalho teórico-experimental sobre a excitação de plasmons por ondas evanescentes, estabelecendo a dependência deste efeito com as espessuras dos filmes utilizados para estudá-lo [16].

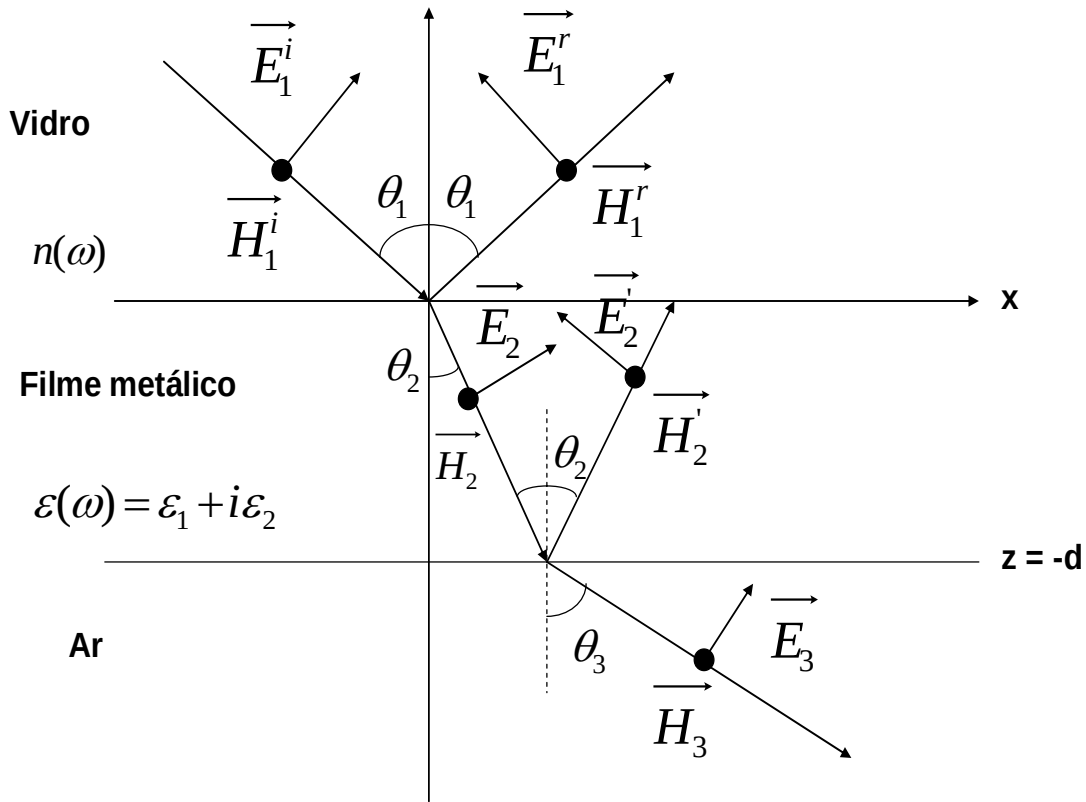


Fig. 4 Geometria da reflexão total atenuada para um filme fino metálico entre um prisma de vidro e o ar. Aqui, os meios 1, 2 e 3 correspondem a, respectivamente, vidro, filme e ar [16].

Consideremos o seguinte problema: uma onda eletromagnética, propagando-se em um prisma de vidro (meio 1), incide sobre um filme fino metálico (meio 2), na face hipotenusa do prisma, em um ângulo maior que o crítico para a reflexão interna total. A geometria que possibilita a reflexão total atenuada é mostrada na Fig. 4. Consideramos que a onda eletromagnética está p-polarizada e descrita por ondas planas monocromáticas. No vidro, temos ondas propagantes incidente e refletida dadas, respectivamente, por:

$$\vec{E}_i = \vec{E}_1^i \exp[i(\omega/c)n(x \sin \theta_1 - z \cos \theta_1)] \quad (10)$$

e

$$\vec{E}_r = \vec{E}_1^r \exp[i(\omega/c)n(x \sin \theta_1 + z \cos \theta_1)]. \quad (11)$$

No filme fino, descrevemos o campo elétrico total como uma superposição das duas ondas exponencialmente decrescentes:

$$\vec{E}_m = \vec{E}_2 \exp[i(\omega/c)nx \sin \theta_1] \exp(k_z z) + \vec{E}_2' \exp[i(\omega/c)nx \sin \theta_1] \exp(-k_z z) \quad (12)$$

A onda transmitida no vácuo (meio 3), também evanescente, é:

$$\vec{E}_t = \vec{E}_3 \exp[i(\omega/c)nx \sin \theta_1] \exp[k_z' z], \quad (13)$$

onde n é o índice de refração do vidro, ε é a constante dielétrica do metal e θ_1 é o ângulo de incidência na interface vidro-metal. A frequência ω destas oscilações longitudinais é obtida a partir da relação de dispersão em (8). Tais oscilações, que desaparecem quando $z \rightarrow \infty$, têm seu máximo na superfície $z = -d$, típico de ondas superficiais. Em (12) e (13), temos que:

$$\varepsilon \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 = k_x^2 + k_z^2, \quad (14)$$

$$\varepsilon' \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 = k_x^2 + k_z'^2, \quad (15)$$

onde sabemos, por outro lado, que o módulo do vetor de onda $\vec{k}$ está relacionado à constante dielétrica pela relação de dispersão $|\vec{k}| = \frac{\omega}{c} \varepsilon$. Em (16), $\varepsilon' = 1$, visto que o meio 3 é o ar. Portanto, a partir de (8), (14) e (15), obtemos:

$$k_z = -i \frac{\omega}{c} (\varepsilon - n^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2}, \quad (16)$$

$$k_z' = i \frac{\omega}{c} (1 - n^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2}, \quad (17)$$

onde k_z e k_z' estão associados ao decaimento exponencial do campo elétrico na direção z , nos meios 2 e 3, respectivamente.

Pela aplicação das condições de contorno de continuidade das componentes tangencial do campo elétrico e normal do deslocamento elétrico, nas interfaces prisma-metal e metal-ar, relacionamos as amplitudes E_1^r, E_2, E_2', E_3 com a amplitude do campo incidente $\vec{E}_1^i$. Logo, obtemos:

$$E_2 = E_1^i \frac{t_{12}}{1 + r_{12} r_{23} \exp(-2k_z d)}, \quad (18)$$

$$E_2' = E_1^i \frac{t_{12} r_{23} \exp(-2k_z d)}{1 + r_{12} r_{23} \exp(-2k_z d)},$$

$$E_3 = E_1^i \frac{t_{12} t_{23} \exp(-k_z d)}{1 + r_{12} r_{23} \exp(-2k_z d)} (1 - r_{12} r_{23} \exp(-2k_z d)), \quad (19)$$

$$E_1^r = E_1^i \frac{r_{12} + r_{23} \exp(-2k_z d)}{1 + r_{12} r_{23} \exp(-2k_z d)}.$$

Os termos r_{ij} e t_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) são os coeficientes de Fresnel para transmissão e reflexão, respectivamente, considerando-se polarização paralela, e os índices 12 e 23 correspondem às interfaces prisma-metal e metal-ar, respectivamente. Suas expressões são:

$$r_{12} = \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} \cos \theta_1 - n \cos \theta_2}{\varepsilon^{\frac{1}{2}} \cos \theta_1 + n \cos \theta_2}, \quad (20)$$

$$r_{23} = \frac{\cos \theta_2 - \varepsilon^{\frac{1}{2}} \cos \theta_3}{\cos \theta_2 + \varepsilon^{\frac{1}{2}} \cos \theta_3}, \quad (21)$$

$$t_{12} = \frac{2n \cos \theta_1}{\varepsilon^{\frac{1}{2}} \cos \theta_1 + n \cos \theta_2}, \quad (22)$$

$$t_{23} = \frac{2\varepsilon^{\frac{1}{2}} \cos \theta_2}{\cos \theta_2 + \varepsilon^{\frac{1}{2}} \cos \theta_3}. \quad (23)$$

Tratando-se de um sistema do tipo dielétrico-metal-dielétrico, ou seja, uma vez que admitimos os meios 1 e 3 como não-condutores, a refletância é dada por:

$$R = rr^* = \left| \frac{r_{12} + r_{23} \exp(-2\kappa d)}{1 + r_{12} r_{23} \exp(-2\kappa d)} \right|^2, \quad (24)$$

onde

$$r = \frac{r_{12} + r_{23} \exp(i\beta)}{1 + r_{12} r_{23} \exp(i\beta)} \quad (25)$$

é o coeficiente de reflexão da amplitude resultante obtido, por superposição, a partir dos coeficientes de Fresnel para cada interface, juntamente com o desvio de fase

$\beta = 2d \frac{\omega}{c} (n_2 \cos \theta_2)$ em uma ida e volta através da camada [13-17].

Verifica-se que R apresenta um valor mínimo para $\theta = \theta_{sp}$ (fig. 5). Conforme vimos na seção 2.2, a divergência do coeficiente de reflexão de Fresnel na interface metal-dielétrico, neste caso r_{23} , está associada à ressonância de plasmons. Uma outra interpretação que pode ser dada para isto é que $\theta = \theta_{sp}$ implica em $E_2 \equiv 0$, ou seja, no metal temos apenas um campo com decaimento exponencial da interface metal-ar para a interface metal-prisma [18].

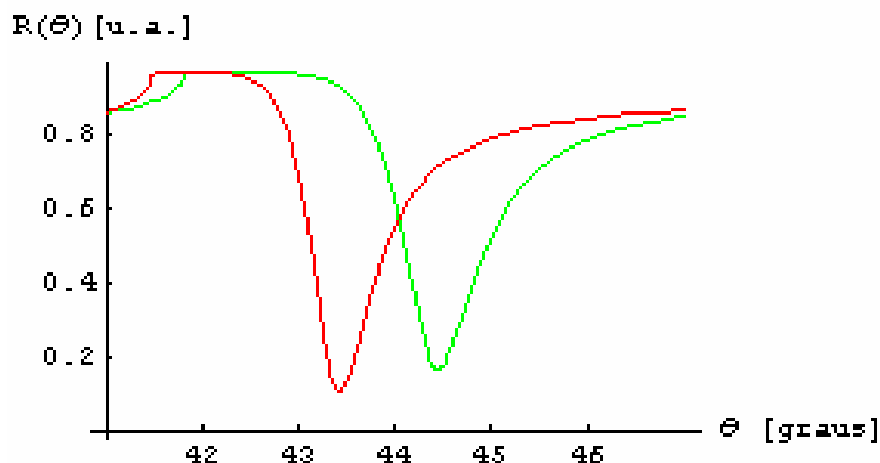


Fig. 5. Curvas de refletância em função de θ_2 , para espessuras, em torno de 50 nm, de filmes de prata em diferentes comprimentos de onda. As linhas vermelha e verde, indicam, respectivamente, 632,8 nm e 532 nm.

Para filmes de espessura em torno de 25 nm, a curva de refletância gerada apresenta, em relação a um filme de espessura 50 nm (fig. 5), um aumento da largura-à-meia-altura e uma diminuição da taxa de queda da refletância. Este comportamento é explicado pelo aumento de luz retroespalhada na interface metal-ar, ou seja, devido à ocorrência de aumento do decaimento radiativo devido à ressonância de plasmons nesta interface (ver fig. 4). Para filmes com espessura acima de 50 nm, o campo evanescente da onda incidente, devido à absorção, acopla-se menos ao campo de plasmon superficial. A largura-à-meia-altura da curva de refletância aproxima-se de um valor constante, mas o valor absoluto decresce [11].

2.4.2 O engrandecimento do campo incidente

Um outro importante efeito que ocorre, quando excitamos plasmons superficiais usando ondas evanescentes, é o engrandecimento na intensidade do campo que atravessa o filme metálico [6]. Kano et al. [19] demonstraram o uso deste efeito para se obter um aumento na intensidade de fluorescência em corantes e compostos orgânicos excitando-os

por plasmons superficiais. Assim como a refletância, este efeito é utilizado para se detectar a excitação de plasmons superficiais.

Se a refletância R tem valor mínimo, a intensidade do campo eletromagnético atinge seu máximo na superfície $z = -d$. Tomando por base a figura 4, o valor do engrandecimento do campo incidente é dado por:

$$\frac{I_3}{I_i} = |t|^2 = \frac{t_{12}t_{23}\exp(k_z d)}{1 + r_{12}r_{23}\exp(2k_z d)}, \quad (26)$$

onde t representa o coeficiente de transmissão de Fresnel para um sistema de três meios, considerando polarização paralela [11-13]. Usando as equações (18) e (19), também podemos chegar às intensidades do campo nos meios 1 e 2:

$$(a) \quad \frac{I_1}{I_i} = 1 + \left| \frac{E_1^r}{E_1^i} \right|^2, \quad (27)$$

$$(b) \quad \frac{I_2}{I_i} = \left| \frac{E_2^r}{E_1^i} \exp(\kappa z) \right|^2 \quad (28)$$

A figura 6 ilustra o comportamento da intensidade transmitida em função da distância à interface metal-prisma, sendo notável o engrandecimento, por um fator de 300, do campo elétrico transmitido em relação ao campo elétrico incidente. Para esta curva teórica, o comprimento de onda da luz incidente é de 800 nm, o prisma tem índice de refração 1,51, e o filme de prata espessura de 50 nm e constante dielétrica $\varepsilon = -29,7 + i$.

Conforme veremos no próximo capítulo, o engrandecimento do campo elétrico incidente, juntamente com o efeito (ainda a ser estudado nesta dissertação) de fluorescência direcional, ambos devido à ressonância de plasmons superficiais, são de fundamental importância no desenvolvimento de alguns trabalhos de publicação recente.

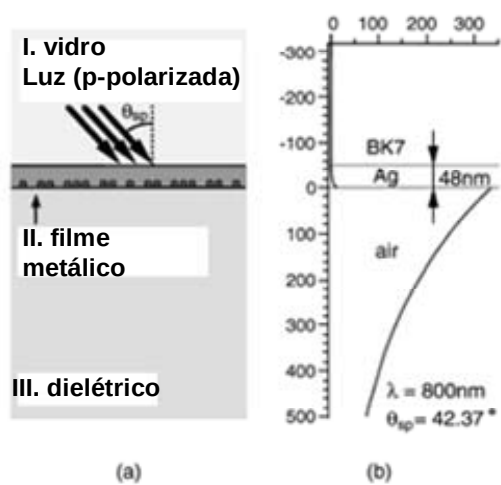


Fig. 6 (a) Configuração óptica para excitação de ressonância de plasmon superficial. (b) resultado calculado da distribuição de campo elétrico (Adaptada de [19]).

Capítulo 3

**Emissões espontânea e estimulada
induzidas por plasmons superficiais
em corantes**

3 Emissões espontânea e estimulada induzidas por plasmons superficiais em corantes

Apresentamos, neste capítulo, uma introdução às propriedades de corantes fluorescentes e, em seguida, discorremos sobre efeitos induzidos por ressonância de plasmons superficiais em corantes. Dentre estes, destacam-se a emissão laser induzida por plasmons superficiais e o efeito de emissão estimulada induzida por plasmons superficiais.

3.1 Propriedades de corantes fluorescentes

Corantes são compostos orgânicos que podem relaxar radiativamente após excitação óptica, emitindo nas regiões do visível ou infravermelho. Estes compostos absorvem fortemente na região do visível, devido a uma transição do estado eletrônico fundamental S_0 ao primeiro estado singlete excitado S_1 , cujo tempo de vida é da ordem de nanosegundos; o processo inverso produz fluorescência. Bombeando opticamente uma solução de corante, normalmente pode-se atingir alguns subníveis vibracionais mais altos do estado S_1 , mas o tempo de relaxação aos subníveis vibracionais mais baixos deste estado é da ordem de poucos picosegundos. Uma rápida relaxação também é observada em subníveis vibracionais do estado S_0 . Logo, é possível descrever um corante por um sistema de quatro níveis, podendo-se, assim, atingir a inversão de população.

No uso de lasers de corante, somente as transições radiativas do nível S_1 são desejadas. No entanto, ocorrem processos de perda que competem com a fluorescência do corante. Processos não-radiativos incluem a relaxação ao estado fundamental e a transição aos estados tripletos (fig. 7).

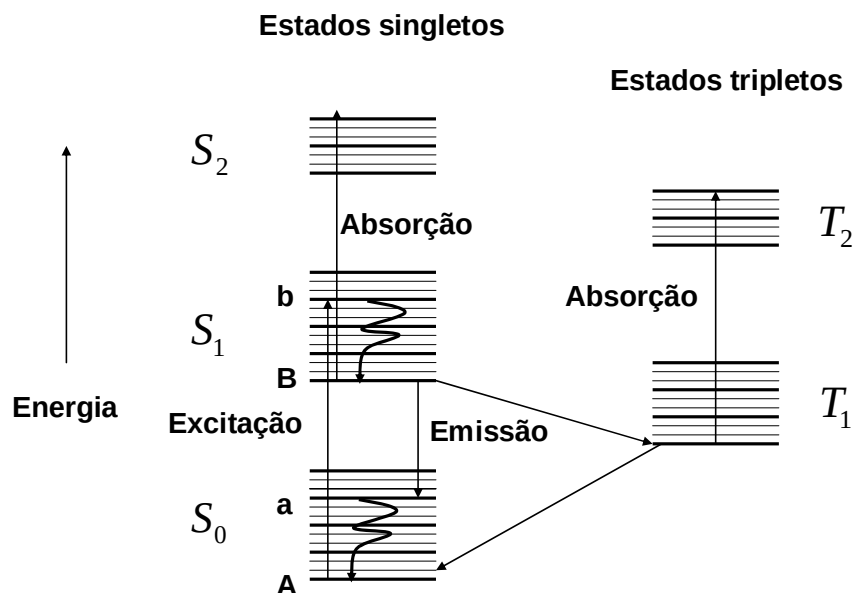


Fig. 7 Diagrama esquemático dos níveis de energia de um corante orgânico. Os níveis vibracionais são representados pelas linhas mais espessas, e as menos espessas representam os níveis rotacionais. As transições $S_1 \rightarrow T_1$ e $T_1 \rightarrow T_2$ são transições pouco prováveis.

A relaxação de moléculas de corante do singlete aos estados tripletos pode levar a uma perda significativa. Os estados tripletos possuem tempo de vida da ordem de microsegundos (ou maiores), e devem portanto tornar-se populados em torno deste tempo, mesmo se as taxas de transição do singlete aos tripletos forem pequenas. Como consequência, somente uma fração de moléculas da solução de corante contribui para a emissão de fluorescência devido ao decaimento de S_1 a S_0 . A princípio, a transição a um estado tripleto é proibida, tendo a probabilidade de ocorrência muito baixa. Devido a esta proibição, o decaimento do tripleto ao estado fundamental tem um tempo de vida muito longo, transformando o primeiro em uma armadilha para moléculas excitadas. Como a transição entre os tripletos T_1 e T_2 é permitida, sua probabilidade de ocorrência é muito alta

e, se essa energia coincidir com a da emissão laser, uma acumulação de moléculas em T_1 aumentará as perdas e em algum valor crítico destruirá a oscilação laser.

3.2 Fluorescência direcional induzida por plasmons superficiais

Conforme vimos no capítulo anterior, devido às condições de excitação e às condições de contorno impostas pelo arranjo geométrico, verifica-se o efeito de engrandecimento do campo incidente. A partir deste fato, e baseando-se em Benner et al. [20], Alencar [17] propôs um estudo da fluorescência usando plasmons superficiais que, conforme veremos na próxima seção, conduziu ao experimento da excitação de emissão laser usando plasmons superficiais.

Usando plasmons superficiais, através da configuração de Kretschmann-Raether, Alencar excitou fluorescência em um corante, e percebeu que a intensidade desta apresenta uma distribuição angular centrada no ângulo de acoplamento de plasmons, para o comprimento de onda da fluorescência na interface prisma-filme metálico (fig. 8).

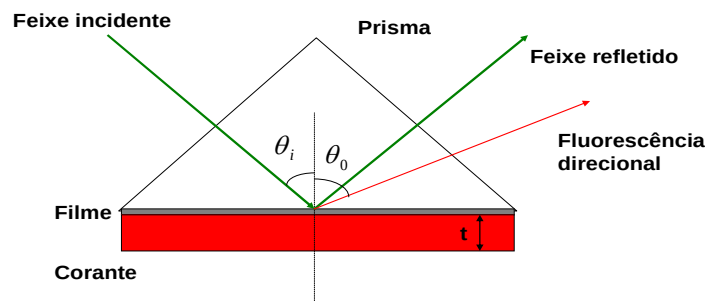


Fig.8 Excitação de fluorescência em corante por ondas evanescentes.

A intensidade de fluorescência é explicada por um modelo simples, no qual a consideramos proporcional à intensidade de luz transmitida do prisma ao corante e à intensidade de fluorescência que é transmitida do corante ao prisma. Logo, a intensidade de fluorescência é dada por:

$$I_F(\theta_i, \theta_0) \propto |T(\theta_i)|^2 |T(\theta_0)|^2, \quad (29)$$

onde os termos de transmissão são dados por:

$$|T(\theta)| = \left| \frac{t_{12}t_{23}e^{-kd}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2kd}} \right|. \quad (30)$$

Os parâmetros t_{ij} e r_{ij} são os coeficientes de Fresnel, já apresentados anteriormente em (20), (21), (22) e (23), e os ângulos θ_0 e θ_1 estão relacionados ao sinal de fluorescência transmitido do corante ao prisma, e ao sinal transmitido do prisma ao corante, respectivamente. Neste caso, devido à presença de corante, o ângulo de plasmon muda, de acordo com (8), e satisfaz à seguinte relação:

$$\theta_{pf} = \arcsen\left(\frac{\varepsilon n_f^2}{\varepsilon + n_f^2}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (31)$$

onde $\varepsilon_1 = \varepsilon$ é a constante dielétrica do metal e n_f é o índice de refração da solução de corante, obtido da constante dielétrica $\varepsilon_2 = n_f^2$.

Logo, para o ângulo θ_{pf} , temos emissão de fluorescência direcional, ou seja, a máxima emissão de fluorescência em torno do ângulo de ressonância.

3.3 Emissão laser excitada por plasmons superficiais – Emissão laser direcional em meio desordenado

As propriedades radiativas de um sistema molecular ou atômico devem ser alteradas significativamente na presença de espalhamento óptico coerente [21]. Consideramos meio desordenado, ou fortemente espalhador, aquele que possui partículas capazes de espalhar fótons, estando tais partículas distribuídas aleatoriamente neste meio. Devido a esta característica, fótons gerados neste meio mudam sua direção de propagação sem alterar sua frequência. A trajetória descrita por estes fótons é bastante complexa, sendo equivalente a percursos fechados que não permitem a tais fótons retornarem aos seus estados originais. Este meio pode então ser modelado como uma cavidade óptica onde um campo eletromagnético não possui ressonância espacial. Podemos dizer que o processo de

realimentação desta cavidade é não-ressonante, isto é, apenas parte da energia retorna ao sistema.

Baseando-se no trabalho realizado por Alencar [17], nesta seção apresentamos um novo modo de geração de emissão laser, com o uso de meios altamente espalhadores. Um alto grau de direcionalidade é obtido devido à excitação de plasmons superficiais em um filme de prata. A energia eletromagnética acoplada aos plasmons superficiais é transferida a um disco polimérico contendo Rodamina e nanoesferas de rutila (TiO_2) colocado em contato com o filme. A fluorescência produzida no disco, acoplada externamente por meio de um prisma, apresenta características de um laser com alta direcionalidade.

O experimento de Alencar foi realizado com a amostra de um disco plano do polímero Polimetil Metacrilato (PMMA) dopado com Rodamina 610 (Rodamina B) e esferas de TiO_2 de 250 nm de diâmetro. A fonte de bombeamento utilizada foi o segundo harmônico do laser de Nd:YAG com pulsos de 10 ns a uma taxa de repetição de 5 Hz. Inicialmente, um filme de prata, com espessura de ~ 50 nm, foi depositado sobre uma das superfícies de um prisma de vidro SF_6 , por meio de que se obteve um fator de crescimento de 135 para o campo eletromagnético na interface prata-ar sob excitação de plasmons superficiais. Para caracterizar o sistema, a refletância na interface prisma-filme foi monitorada como função do ângulo entre a direção do laser de bombeamento e a referida interface, tendo sido detectada uma redução de 89% na refletância para um ângulo de incidência de $\theta_i = 35,4^\circ$, devido à excitação de plasmons superficiais na interface prata-ar (fig. 9). A fig. 10 ilustra o comportamento da intensidade da emissão laser como função da fluência de bombeamento para o aparato experimental com $\theta_i = 67,9^\circ$. Uma redução em cinco vezes do limiar laser foi observada para o aparato de plasmons superficiais com relação a um aparato em que se utilizou onda propagante, esquematizado na referência [22], claramente demonstrando a vantagem no uso de plasmons. Ainda na fig. 10, temos ilustrado o comportamento da largura de linha como uma função da fluência do laser de bombeamento relativo aos aparatos SP (*surface plasmon*) e o de onda propagante PW (*propagating-wave*).

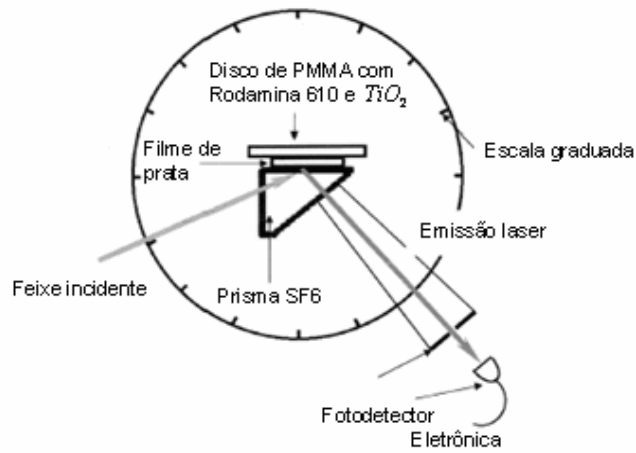


Fig. 9 Aparato experimental [20].

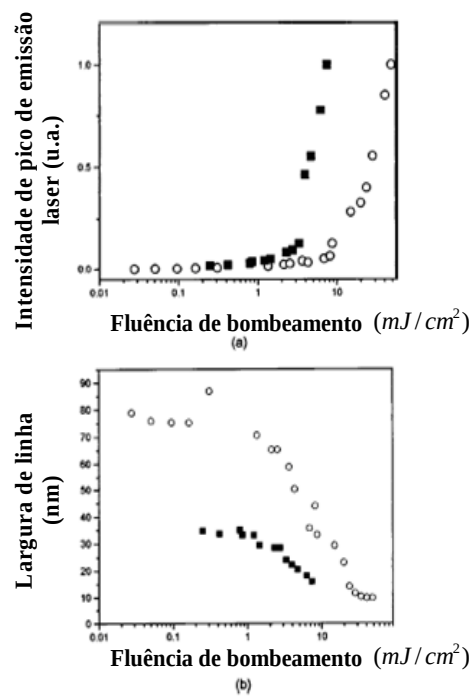


Fig. 10 a) Emissão normalizada no comprimento de onda de pico como uma função da fluência de bombeamento. b) Comportamento da intensidade versus largura de linha. Dois diferentes métodos de excitação são utilizados: um esquema PW de excitação (círculos abertos) e excitação de plasmons superficiais (quadrados sólidos) [20].

Além da intensidade da emissão laser, sua distribuição espacial também foi sensível ao ângulo de incidência do feixe do laser de bombeamento. Com este feixe se propagando ao longo da direção em que é máxima a excitação de plasmons, a emissão laser está concentrada em torno de uma direção que faz $63,3^\circ$ com a normal à interface. A fig. 11 mostra a distribuição angular da emissão laser para uma intensidade de excitação de $4,6 \text{ mJ/cm}^2$. Na mesma figura, são também mostrados os resultados obtidos com o aparato PW. O pequeno intervalo angular do feixe emitido é claramente observado, e a medida de abertura angular do cone de emissão laser é de $\sim 9^\circ$, enquanto a emissão relativa ao aparato PW é distribuída em torno de $\sim 80^\circ$ para cada lado da direção normal à interface.

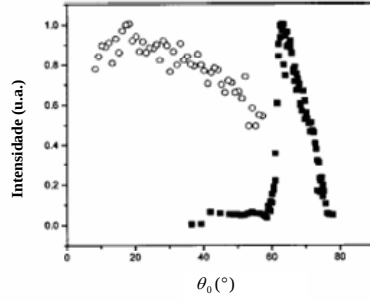


Fig 11 Distribuição angular da emissão laser. Os círculos abertos correspondem à excitação pelo uso do esquema PW. Quadrados sólidos correspondem ao esquema SP [20].

A partir das equações (29), (30) e (31), podemos calcular o ângulo $\theta_0 = \theta_M$ correspondente à direção de máxima emissão laser, bem como a abertura angular do feixe de laser ($\Delta\theta$). Os resultados obtidos foram $\theta_M = 63,3^\circ$ e $\Delta\theta = 3^\circ$, que podem ser comparados com $63,3^\circ$ e 9° , respectivamente, como é mostrado na fig. 11. A concordância entre resultados teóricos e experimentais é razoável, e a discrepância na abertura angular é atribuída ao modelo utilizado, que não inclui contribuições de espalhamento da amostra de corante.

Em suma, Alencar demonstrou o aumento na intensidade de emissão laser direcional, modelada, em primeira aproximação, seguindo os procedimentos de [19] e [20],

e deixando uma lacuna para mais aplicações que possam ser identificadas como emissão laser baseadas em meio de ganho aleatório.

3.4 Emissão estimulada induzida por plasmons superficiais – Amplificação de plasmons superficiais

Conforme visto anteriormente, os plasmons superficiais são usados em amplificação de campo e, para suplementar a informação, inclusive ao serem excitados em nanopartículas metálicas ou em partes rugosas de micropartículas metálicas, quando eles são enormemente aumentados devido a ressonâncias [23]. Estes campos locais exibem grandes flutuações espaciais e concentração de energia em volumes de dimensões nanométricas, levando a uma grande amplificação das respostas ópticas.

O fenômeno mencionado acima é baseado na excitação de campos locais em uma nanoestrutura por um campo óptico externo ressonante. O inconveniente é, em particular, que somente uma pequena fração da energia do campo de excitação pode ser concentrada em um campo local da nanopartícula. Pela existência de sinal plasmônico em nanoestruturas metálicas funcionais, o intenso decaimento dos campos de plasmon, devido à dissipação e decaimento de radiação, deve ser obstruído. A amplificação de plasmons, análoga à amplificação de fótons em um laser, poderia ser a solução para este problema. Recentemente, Bergman e Stockman sugeriram, em um trabalho teórico, um mecanismo que eles denominaram SPASER (“Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation”) [24]. Em tal mecanismo, uma estrutura metálica, suporte da ressonância de plasmon, age como ressonador. Várias questões permanecem sem resposta, tais como qual o método de bombeamento eficiente, que material poderia ser e que tipo de ressonador de alta qualidade sobre a nanoescala poderia ser usado para a amplificação de plasmons.

Um primeiro passo para a realização do SPASER foi dado por J. Seidel et al [25], que demonstraram a emissão estimulada de plasmons superficiais na interface entre um filme fino contínuo e um líquido contendo moléculas de corante. Bombeamentos ópticos criaram uma inversão de população nas moléculas que, por sua vez, transportaram energia para o campo de plasmon por emissão estimulada.

O experimento é baseado na conhecida configuração de Kretschmann-Raether, na qual um filme metálico é depositado num prisma de vidro (fig. 12). Conforme já visto, a curva de refletância exibe um mínimo relativo ao ângulo de plasmon, além de largura e profundidade que dependem do grau de decaimento sofrido pelo SP. A redução de decaimento causada pela presença de um meio amplificador na superfície do filme (solução etílica de rodamina 101 ou de cresil-violeta), portanto, resulta em uma modificação característica da curva de refletância, o que representa uma assinatura da amplificação de plasmons superficiais.

O corante é bombeado opticamente por um laser de corante operando em $\lambda_p = 580\text{nm}$. O campo evanescente devido à ressonância de plasmons, que é aumentado com relação ao campo incidente, assegura bombeamento eficiente por meio de uma camada tendo uma espessura da ordem de 100 nm [26]. Conforme ilustrado na fig. 12, os feixes de bombeamento e o sonda ($\lambda_e = 632,8\text{ nm}$) incidem no prisma por faces opostas e excitam o plasmon a ser amplificado. O feixe de bombeamento é focalizado com cintura de $w_p = 130\text{ }\mu\text{m}$, enquanto o feixe sonda é focalizado com cintura de $60\text{ }\mu\text{m}$, e fica completamente superposto pelo feixe de bombeamento. Uma célula, através da qual a solução de corante circula, é posta em contacto com o lado do prisma em que se encontra depositado o filme; a contínua renovação da solução na interface é necessária pelo fato de a circulação ajudar a reduzir o aquecimento causado pela absorção de luz do feixe de bombeamento no filme e no corante. Pela rotação do prisma por meio de um goniômetro, o ângulo de incidência do feixe sonda é variado, enquanto um fotodiodo detecta a luz refletida, e a curva de refletância é registrada. Um filtro de corte é usado para prevenir a chegada do feixe de bombeamento ao detector. O feixe de bombeamento incide no prisma com a polarização preservada, por meio de uma fibra monomodo conectada ao goniômetro, tal que seu ângulo de incidência é sempre o mesmo. Para proporcionar um bombeamento mais eficiente, este ângulo é fixado de modo a ocorrer a mínima refletância possível (condição da ressonância de plasmons). O eixo de rotação é posto independente do plano de simetria, de modo que o feixe sonda permanece estacionário sobre o filme durante a rotação e, portanto, a superposição com o feixe de bombeamento é preservada.

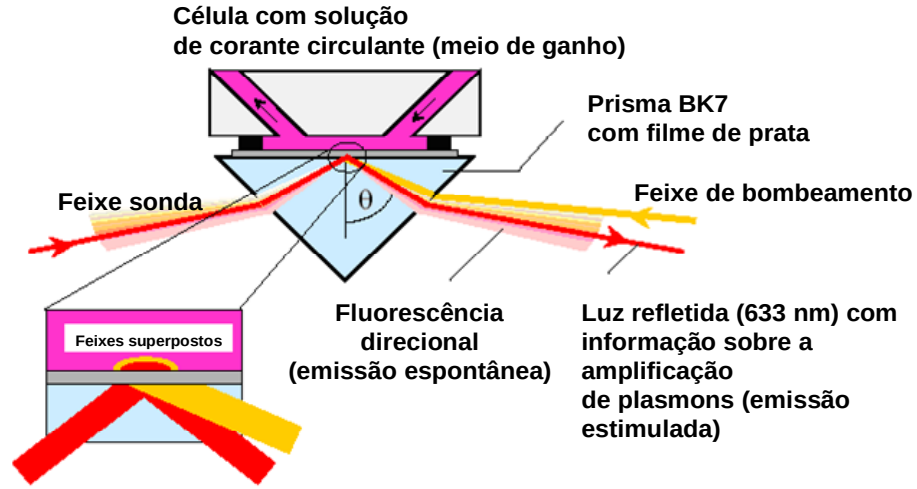


Fig 12 Método de reflexão total atenuada para amplificação de SPs. Moléculas de corante, opticamente excitadas pelo campo de plasmons de bombeamento, transportam coerentemente sua energia para o campo de plasmons sonda por emissão estimulada, portanto produzindo amplificação. A assinatura pode ser encontrada no feixe sonda refletido (veja texto). Por via do decaimento espontâneo, temos a emissão de luz visível, do plasmon acoplado direcional, como um cone de luz contendo todas as cores do espectro de emissão corante [25].

O corante é tratado como um sistema de quatro níveis (fig. 13). Por bombeamento óptico, a transição 0-1 transfere população para o nível 2. A população do nível 2, no estado estacionário, é determinada em função da taxa de bombeamento $k_p = \varepsilon_0 n \lambda_p \sigma_p |E_p|^2 / (2h)$ e da taxa de decaimento espontâneo k_s : $N_2 = N k_p / (k_p + k_s)$. Aqui, $n=1,36$ é o índice de refração do solvente, h é a constante de Planck e $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} C / (Vm)$. A intensidade do campo de plasmon $|E_p|^2$ é aumentada, em relação à intensidade $|E_i|^2$ de campo incidente no prisma, por um fator $v \approx 35$, conforme cálculo baseado no sistema vidro-metal-solução de corante. N denota a densidade de

moléculas na solução líquida, enquanto N_2 é a densidade de moléculas no estado 2. Com o estado 2 possuindo tempo de vida típico de 3 ns, temos que $k_s = 3,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ e, então, $N_2 = 3 \times 10^{-3} N$. A transição 3-2 é, portanto, caracterizada pela inversão de população, e assegura ganho em sua frequência de transição. Nesta frequência, a solução de corante apresenta a parte imaginária da constante dielétrica dada por:

$$\varepsilon_d'' = \frac{n\lambda_e}{2\pi}(N_3 - N_2)\sigma_e, \quad (32)$$

onde λ_e é o comprimento de onda da emissão no vácuo, σ_e a secção transversal de emissão do corante, e $N_3 \approx 0$ e N_2 denotam a densidade de moléculas nos estados 3 e 2, respectivamente. A inversão de população, N_3 menor que N_2 , torna ε_d'' negativa, indicando mais ganho que absorção. Em uma concentração $N = 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, com $\lambda_e = 632.8 \text{ nm}$ e $\sigma_e = 3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, obtém-se $\varepsilon_d'' = -9 \times 10^{-6}$ [25].

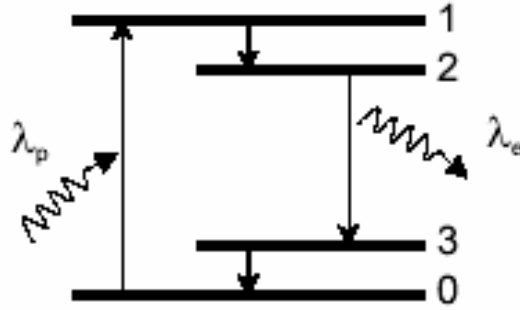


Fig. 13 Diagrama simplificado do nível de energia das moléculas corantes.

O SP é caracterizado pelo decaimento exponencial $e^{-\eta x}$ de sua intensidade ao longo da direção de propagação. A constante de decaimento η contém contribuições devido à dissipação no metal (η_m) e à perda radiativa (η_r). A partir da relação de dispersão (8), considerando ω como real e $\varepsilon_2 = \varepsilon_d'$, e ainda considerando que $\varepsilon_1'' < |\varepsilon_1'|$, obtemos o complexo $k_x = k_x' + ik_x''$, onde:

$$k_x'' \equiv \eta_m = \frac{2\pi}{\lambda_e} \frac{\varepsilon_m''}{(\varepsilon_m')^2} \left(\frac{\varepsilon_m' \varepsilon_d'}{\varepsilon_m' + \varepsilon_d'} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (33)$$

é o decaimento intrínseco, e ε_m' e ε_m'' denotam as partes real e imaginária, respectivamente, da constante dielétrica do metal, enquanto ε_d' é a parte real da constante dielétrica da solução de corante (dada, aproximadamente, pelo quadrado do índice de refração do solvente: $\varepsilon_d' \approx n^2$). Com os dados acima e a constante dielétrica da prata ($\varepsilon_m' = -18$, $\varepsilon_m'' = 0,7$), obtemos $\eta_m = 6,3 \times 10^4$. Para a espessura de filme usada neste experimento, o decaimento radiativo η_r é da mesma ordem de magnitude. O ganho garantido pela solução corante reduz o decaimento por uma quantidade, análoga à eq. (33), dada por:

$$\eta_d = \frac{2\pi}{\lambda_e} \frac{\varepsilon_d''}{(\varepsilon_d')^2} \left(\frac{\varepsilon_m' \varepsilon_d'}{\varepsilon_m' + \varepsilon_d'} \right)^{3/2}. \quad (34)$$

Neste caso, isto resulta em $-80m^{-1}$, o que significa que o decaimento é fracamente reduzido. Portanto, uma modificação muito pequena da refletância é esperada [11-12].

Devido ao fraco efeito de emissão estimulada a ser detectado, um sistema sensível de detecção de fase é utilizado. O laser de bombeamento é modulado, por meio de um modulador eletro-óptico, a uma frequência de 27 MHz, e um amplificador lock-in mede a modulação correspondente, conforme detectada por um fotodiodo. A principal parte deste sinal provém da emissão espontânea das moléculas de corante, que conduz à excitação de plasmons no filme de prata, cujo decaimento radiativo gera emissão de fluorescência direcional. Esta luz fica concentrada em um cone, em torno do feixe de bombeamento (fig. 12). Para discriminar a pequena quantidade de sinal produzida por emissão estimulada frente ao *background* de fluorescência, o feixe sonda é modulado mecanicamente a 23 Hz, o que produz uma pequena modulação na saída do amplificador lock-in. Um segundo amplificador lock-in, cujo sinal de saída representa a refletância relativa à ressonância de plasmons excitada pelo feixe sonda, é utilizado na detecção desta modulação.

A escolha da frequência de bombeamento é devida à necessidade de suprimir dois tipos de *background*:

i) o aquecimento produzido pelo feixe de bombeamento modulado gera variação periódica das constantes ópticas dos materiais aquecidos. Devido à volatilidade do etanol, o índice de refração da solução de corante é o principal a ser modulado. Este efeito gera variação de refletância [fig. 14].

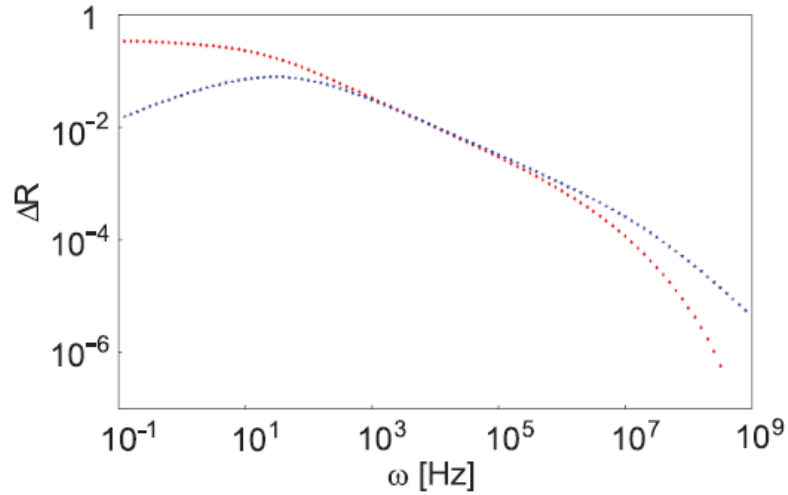


Fig. 14 Cálculo da variação de refletância devido a efeitos térmicos. As partes em fase (vermelho) e fora de fase (azul), com relação à modulação, são mostradas [12].

ii) a transferência de moléculas excitadas ao estado tripleto com o tempo de vida da ordem de microsegundos. O bombeamento óptico periódico produz modulação de populações nos estados tripleto e fundamental. Isto deve contribuir para a mudança de constante dielétrica da solução de corante, e portanto é fonte de *background*.

As figuras 15 (a) e 15 (b) mostram as curvas da variação de refletância ΔR obtidas com o uso de dois corantes, Rodamina 101 e Cresil-violeta, para várias espessuras de filme. Este sinal pode ser descrito teoricamente de acordo com o que se segue: a variação da população ΔN_2 , relativa ao nível 2, leva à variação $\Delta \varepsilon_d''$ da parte imaginária de ε_d , conforme descrito pela eq. (32). Do mesmo modo, se o estado fundamental produz alguma absorção em λ_e , a igualdade $\Delta N_0 = -\Delta N_2$ deve contribuir para $\Delta \varepsilon_d''$. Este é um efeito pequeno para o cresil-violeta, no entanto desprezível para a rodamina 101. O mais importante é que ΔN_0 e ΔN_2 produzem uma mudança $\Delta \varepsilon_d'$ na parte real de ε_d , o que

modifica a forma da curva de refletância. Para estimar esta contribuição, Seidel et al. calcularam o espectro de $\Delta\epsilon_d''$ utilizando os já conhecidos espectros de fluorescência e absorção dos corantes, e fizeram uma transformação de Kramers-Kronig para a obtenção de $\Delta\epsilon_d'$ no comprimento de onda de emissão [12]. Disto, resultou que $\Delta\epsilon_d' / \Delta\epsilon_d'' = 0,39$ para o cresil-violeta e $\Delta\epsilon_d' / \Delta\epsilon_d'' = 1,65$ para a rodamina 101. Em ambos os casos, o efeito de emissão estimulada é acompanhado por um deslocamento angular da curva de refletância de acordo com $\Delta\epsilon_d'$. A forma do sinal, no entanto, depende da taxa $\Delta\epsilon_d' / \Delta\epsilon_d''$, que é diferente para os dois corantes. As curvas teóricas de diferença de refletância calculadas com estes números estão representadas nas figuras 15 c e 15 d.

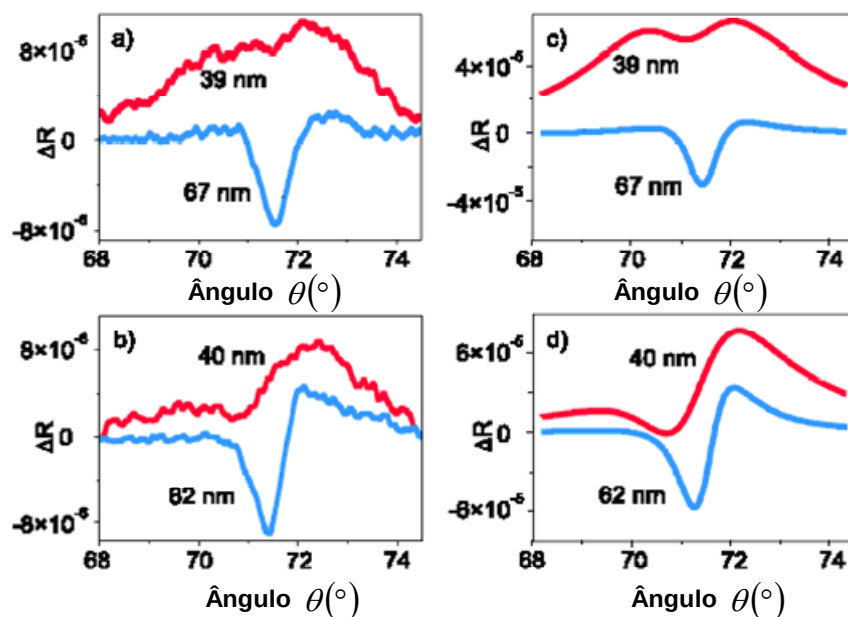


Fig 15 Curvas de variação de refletância garantindo a emissão estimulada de plasmons superficiais para diferentes espessuras de filmes metálicos e corantes; (a) e (b) são experimentais e (c) e (d) teóricas. (a) e (c) referem-se ao cresil-violeta, (b) e (d) resultam da rodamina 101. A espessura do respectivo filme (medida com microscópio de força atômica) é indicada para cada curva. A densidade de moléculas de corante foi de $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [12].

Para um filme de espessura 40 nm, a variação de refletância induzida pelo meio amplificador é positiva. Neste caso, a emissão estimulada de SPs leva a um crescimento na emissão de luz incidente no feixe sonda devido ao decaimento radiativo de SPs. Para as espessuras maiores de filme, em torno de 65 nm, a redução de decaimento causada pela emissão estimulada de SP manifesta-se como uma forma de linha mais complicada, com partes positiva e negativa.

Logo, as curvas experimentais mostram estar de bom acordo com a teoria. Em todos os casos, a absorção extra, ao invés de ganho, levaria, distintamente, a diferentes formas de sinal. Portanto, as observações experimentais asseguram a evidência clara da emissão estimulada de SPs.

Em resumo, Seidel et al. realizaram a primeira observação experimental da emissão estimulada de plasmons superficiais, usando moléculas de corante orgânicas bombeadas opticamente [12-25]. Para futuras aplicações, maiores níveis de ganho são necessários. Para isso, materiais e métodos de bombeamento mais eficientes devem ser desenvolvidos; incluindo, por exemplo, o aumento no efeito de campo local em nanoestruturas adequadas e o bombeamento em *quantum dots*. Isto deve levar ao desenvolvimento de melhores mecanismos em plasmônica e a eficientes emissores de luz, o que assegura um grande potencial para aplicações em nano-ótica.

Capítulo 4

Experimentos e Resultados

4 Experimentos e Resultados

Em seções anteriores, apresentamos fundamentos de plasmons superficiais e descrevemos efeitos associados à excitação óptica destes. A seguir, expomos e discutimos os experimentos e resultados obtidos, que, por sua vez, servem como base à efetivação de experimentos em torno do estudo da indução de emissões espontânea e estimulada por plasmons superficiais, objetivo final desta dissertação.

4.1 Caracterização de plasmons superficiais

Na seção 2.3, descrevemos o método da reflexão total atenuada na configuração de Kretschmann-Raether,. Posteriormente, apresentamos o efeito da variação de refletância, que pode ser usado para a caracterização de plasmons superficiais.

Nesta seção, descrevemos o comportamento da curva de refletância de um sistema constituído por três meios, prisma-metal-dielétrico, caracterizando, assim, o acoplamento de plasmons superficiais. Inicialmente, preparamos os filmes finos metálicos (aqui, optamos pela prata por razões a serem esclarecidas posteriormente) e, em seguida, caracterizamos o acoplamento utilizando duas fontes de radiação LASER: Nd:YAG ($\lambda = 532$ nm) e He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm), designando-se por λ os respectivos comprimentos de onda de excitação.

4.1.1 Preparação de filmes finos metálicos

A preparação de filmes finos metálicos é extremamente importante para estudos em diversas áreas, destacando-se os voltados para as áreas de materiais e óptica. Existe, ainda, o grande interesse tecnológico, especialmente na produção de dispositivos micro-eletrônicos. Um dos métodos mais utilizados na produção de filmes finos metálicos é o de evaporação metálica à baixa pressão, que adotamos neste trabalho.

Na utilização do referido método utilizamos um aparato experimental descrito da seguinte forma: na parte superior de uma campânula posicionamos nosso substrato, e na

parte inferior posicionamos o material a ser evaporado em um “cadinho” conectado a eletrodos. Então, reduzimos a pressão e aplicamos uma corrente elétrica ao “cadinho” através dos eletrodos. Devido ao efeito Joule, a temperatura do material a ser evaporado é aumentada; e, devido à baixa pressão, o processo de evaporação é facilitado. Assim, parte do que é evaporado deposita-se sobre o substrato tomando a forma de filme. Um esquema simplificado do equipamento é ilustrado na Fig. 16.

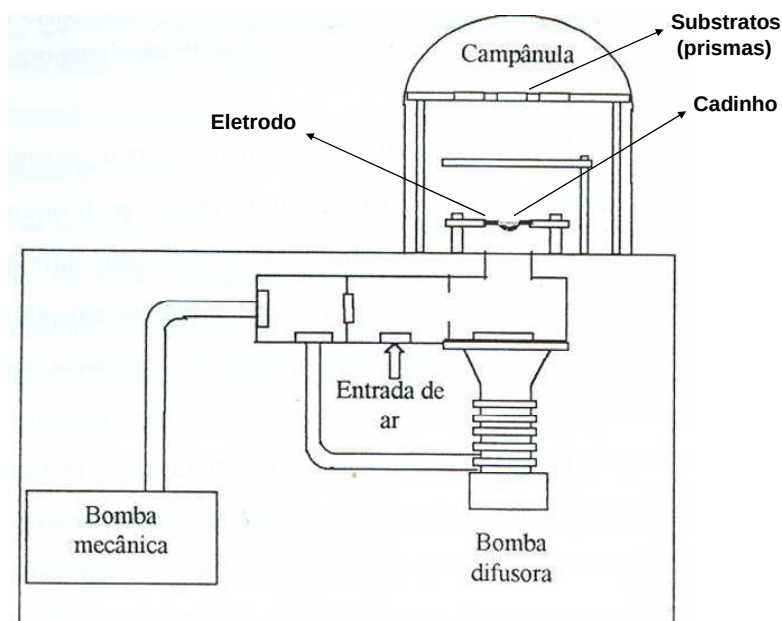


Fig. 16 Esquema simplificado do sistema de evaporação

A parte inicial do experimento está voltada à limpeza da campânula, pelo motivo evidente de que necessitamos de uma baixa pressão e de um ambiente livre de contaminantes ao substrato e ao metal. Assim, o equipamento deve passar por um processo de evacuação prévia, normalmente executado a partir do dia anterior à evaporação e dividido em torno de duas ou três seções de quatro horas de duração.

Antes dos substratos, prismas de vidro BK7 ou SF6, serem levados ao equipamento, devem passar por um processo de rigorosa limpeza (especialmente a face hipotenusa, na qual será depositada a prata). A limpeza dos substratos tem sua importância, visto que defeitos superficiais ou a aderência de partículas podem levar ao espalhamento de plasmons

superficiais. Para o substrato de vidro BK7, o procedimento consiste da seguinte seqüência: imergimos a amostra em um béquer, contendo solução aquosa 1:1 de ácido clorídrico, por um período de cinco minutos sob agitação por ultra-som; logo a seguir, retiramos a amostra deste recipiente e a imergimos em outro com água deionizada por um idêntico período sob agitação por ultra-som; posteriormente, imergimos a amostra, pelo mesmo período, em solução de TCE (triclouro-etileno); em seguida, novamente, recolocamos a amostra por cinco minutos sob água deionizada, sempre sob agitação por ultra-som. Posteriormente, repetimos a mesma operação por mais duas vezes, utilizando acetona e metanol, respectivamente. O processo finda com a secagem da amostra mediante a utilização de jatos de nitrogênio. Para o substrato de vidro SF6, o procedimento de limpeza é idêntico, a menos da utilização de solução aquosa de HCl, que pode levar à deterioração superficial.

A escolha da prata, como metal a ser utilizado em nossos experimentos, deve-se às suas vantajosas propriedades elétricas. Um parâmetro relevante, para ocorrência da ressonância de plasmons superficiais, é a razão $\varepsilon_1/\varepsilon_2$, cujo valor, em torno de 32 (para $\lambda = 532$ nm) e 34 (para $\lambda = 632,8$ nm), concernente à prata, é extremamente adequado para obtermos uma acentuada variação de refletância nas regiões do visível e infravermelho próximo [19]; um segundo parâmetro, é o efeito do engrandecimento do campo transmitido, também acentuado em ambas as regiões [16].

Em geral, orientação cristalográfica, reconstrução superficial e condições de deposição são parâmetros de grande importância no crescimento de filmes de prata sobre materiais cristalinos. Para substratos amorfos, tais como o vidro, a prata é um material que pode levar à formação de ilhas e, conseqüentemente, à rugosidade superficial. Este é, especialmente, o caso válido para baixas taxas de evaporação, porque os átomos têm bastante tempo para arranjar-se sobre a superfície [12]. Inicialmente, foram evaporados filmes a uma taxa de evaporação de 2 Å/s, mas, a uma taxa em torno de 4 Å/s, observamos que os filmes crescidos, caracterizados por refletância, apresentaram curvas mais próximas da teórica em comparação aos de taxa mais baixa.

Com a finalidade de alcançarmos as baixas pressões necessárias ao experimento, a evaporadora dispõe de um sistema de bombas acopladas. Com este sistema, podemos alcançar pressões da ordem de 10^{-7} torr. No topo da campânula, há um sensor piezoelétrico responsável pela medição de espessura dos filmes crescidos. A uma pressão da ordem de

10^{-6} torr, do que resulta uma taxa de evaporação de 4 Å por segundo, obtivemos filmes de prata com espessuras de ~ 50 nm, depositados na face hipotenusa de nossos prismas.

4.1.2 Caracterização de plasmons superficiais por excitação em 632.8 nm

Para a excitação de plasmons superficiais, inicialmente utilizamos um laser de He-Ne, cujo comprimento de onda é $\lambda = 632,8$ nm. A amostra consistia de um prisma de vidro BK7, cujo índice de refração vale $n = 1,514$, e de um filme fino de prata de espessura 50 nm, cuja constante dielétrica vale $\varepsilon = -16.1 + 0,5i$ [27], sendo ambos, n e ε , válidos para $\lambda = 632,8$ nm. Utilizamos o ar na integração do sistema de três meios prisma-filme-dielétrico.

O experimento pode ser descrito da seguinte forma. O feixe incidente, modulado mecanicamente com a utilização de um *chopper*, atinge, inicialmente, uma das faces (a menos da que possui o filme depositado) do prisma. Para a devida polarização do laser, utilizamos um polarizador do tipo Glan-Thompson. O prisma é posicionado sobre uma plataforma rotatória conectada a um motor de passo. Com a rotação da plataforma, varia-se o ângulo de incidência em ambas as faces, a externa e a interna (que possui o filme depositado, e que normalmente é a hipotenusa). O feixe refletido é então coletado por um fotodetector, situado sobre uma plataforma adjacente e fixada em relação à rotatória, que converte o sinal óptico em elétrico. O sinal elétrico, enfim, é enviado a um osciloscópio digital, a partir do qual obtemos os dados suficientes para a caracterização de plasmons superficiais na interface prata-ar. A figura 17 ilustra o aparato experimental utilizado.

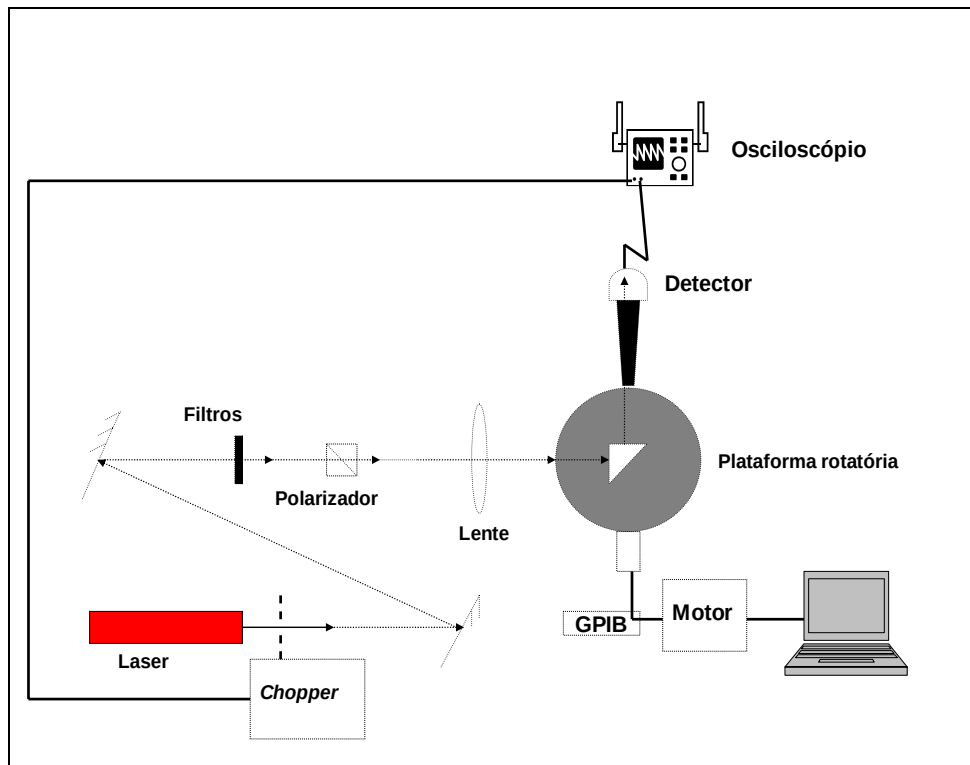


Fig. 17 Aparato experimental para a caracterização de plasmons superficiais.

A partir deste aparato, é possível identificarmos, pela variação de refletância com o ângulo de incidência na interface prata-ar, para uma determinada espessura de filme, o ângulo de acoplamento de plasmons (ver (20), (21) e (24)). Dos dados obtidos, pudemos comparar as curvas teórica e experimental, conforme mostra a figura 18.

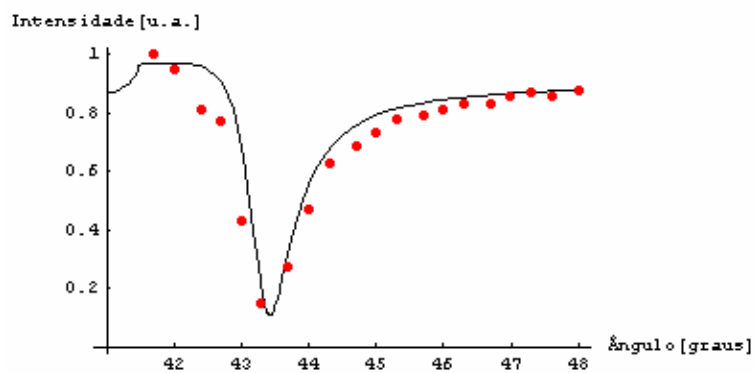


Fig.18 Curvas teórica (contínua) e resultados experimentais (pontos) da refletância em função de θ_2 , para um filme de prata com espessura em torno de 50 nm, e $\lambda = 632,8$ nm.

4.1.3 Caracterização de plasmons superficiais por excitação em 532 nm

Para o mesmo aparato utilizado anteriormente, fizemos a caracterização de plasmons com a excitação em $\lambda = 532$ nm, usando um laser contínuo de Nd: YAG. A constante dielétrica da prata, para esse comprimento de onda, é $\varepsilon = -10.3 + 0.3i$ [27]. Usamos prismas de vidro BK7, cujo índice de refração para 532 nm é $n = 1,518$. A figura 19 ilustra os dados obtidos em concordância com a curva teórica.

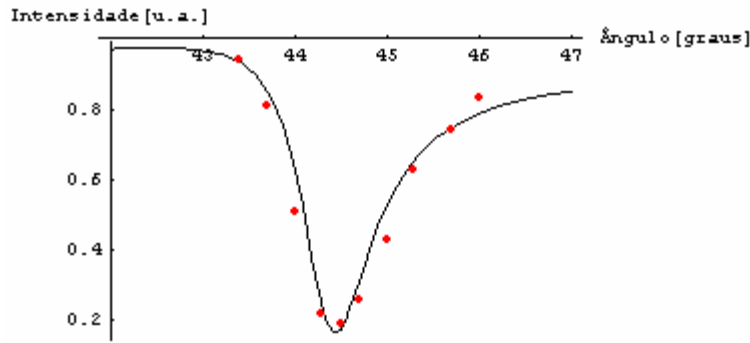


Fig.19 Curvas teórica (contínua) e resultados experimentais (pontos) da refletância em função de θ_2 , para um filme de prata com espessura em torno de 50 nm, e $\lambda = 532$ nm.

De acordo com Raether [11], para um dado comprimento de onda λ existe uma espessura de filme mínima para que a refletância atinja um valor mínimo em uma dada posição angular. Logo, desde que a espessura mínima depende da constante dielétrica, e esta última é dependente de λ , pode-se justificar, com o uso de (20), (21) e (24), o deslocamento na posição angular da curva de refletância verificado da comparação entre as figuras 18 e 19. Ainda a partir desta comparação, pode-se observar um alargamento da curva de refletância para a excitação em 532 nm em relação à excitação em 632,8 nm; comportamento previsto teoricamente, e que se deve, também, à dependência entre a constante dielétrica metálica e o comprimento de onda de excitação [11].

Aqui, observamos, novamente, a concordância entre dados teóricos e experimentais. Concluimos, assim, a caracterização de plasmons com a utilização de dois comprimentos de onda de excitação.

4.1.4 Conclusões

Preparamos filmes finos de prata, com espessuras de aproximadamente 50 nm, utilizando substratos (prismas BK7) de variadas dimensões e de geometrias triangulares. Posteriormente, com o uso da configuração de Kretschmann-Raether, obtivemos os resultados da caracterização dos filmes em boa concordância com as curvas teóricas, e para os comprimentos de onda $\lambda = 532\text{nm}$ e $\lambda = 632,8\text{nm}$. Fazendo uma comparação entre os resultados obtidos, pudemos observar mudança na posição angular e alargamento da curva de refletância para a excitação em 532 nm em relação à excitação em 632,8 nm, comportamento previsto teoricamente, e que se deve à dependência entre a constante dielétrica metálica e o comprimento de onda de excitação.

4.2 Emissão espontânea induzida por plasmons superficiais

De acordo com o que foi visto nas seções 3.3 e 3.4, pode-se inferir que o efeito de engrandecimento da intensidade de campo indica uma possível aplicação do uso de plasmons na obtenção de sinais de fluorescência mais intensos com a utilização de lasers de baixa potência. Além disto, vimos que, sem a necessidade da utilização de fendas ou qualquer elemento externo, Alencar [17] obteve, por excitação de plasmons superficiais com laser em regime pulsado, emissão laser direcional. Em nosso trabalho, estudamos, com o uso de lasers em regimes contínuo e pulsado, o comportamento da emissão espontânea induzida por plasmons superficiais em corantes.

As amostras estudadas foram preparadas no Laboratório de Óptica não-linear, por Antônio Marcos B. Silva.

Realizamos experimentos usando discos poliméricos de POF (Poliéster Orto-ftálico, de índice de refração 1,438) contendo como corantes Rodamina 640 perclorada (Rodamina 101) ou Rodamina B (Rodamina 610), ambas com concentração da ordem de 10^{-3} mol/l ;

contudo, para o último caso, a matriz polimérica pode apresentar, como componentes adicionais, partículas de prata com concentração da ordem de 10^{-3} mol/l, ou partículas de rutila (TiO_2) com 250 nm de diâmetro e concentração de 10^{11} partículas/ cm^3 . Excitamos fluorescência usando lasers de Nd:YAG, ambos com comprimento de onda $\lambda = 532nm$, sendo um contínuo, com potência incidente de 7,5 mW, e o outro pulsado com largura de pulso de 80 ps e taxa de repetição de 417 Hz. No regime contínuo, fizemos um estudo da dependência da largura de linha e da intensidade de emissão com a ressonância de plasmons superficiais em filmes de prata. No regime pulsado, também estudamos o comportamento da largura de linha da emissão de fluorescência com a utilização de plasmons, e fizemos uma analogia da emissão entre corantes contendo partículas de rutila e corantes contendo partículas de prata como respectivos meios espalhadores.

A imagem da figura 20-a foi obtida com o uso de um microscópio eletrônico de transmissão (TEM), a partir de uma amostra de concentração $6,93 \times 10^{-4}$ mol/L de nanopartículas crescidas por tratamento térmico a 80 °C por 96 horas. Com a contagem de 1000 partículas a partir de várias imagens obtidas para a mesma amostra, foi obtido o histograma mostrado na Fig. 20-b com um diâmetro médio de $17 \text{ nm} \pm 9 \text{ nm}$.

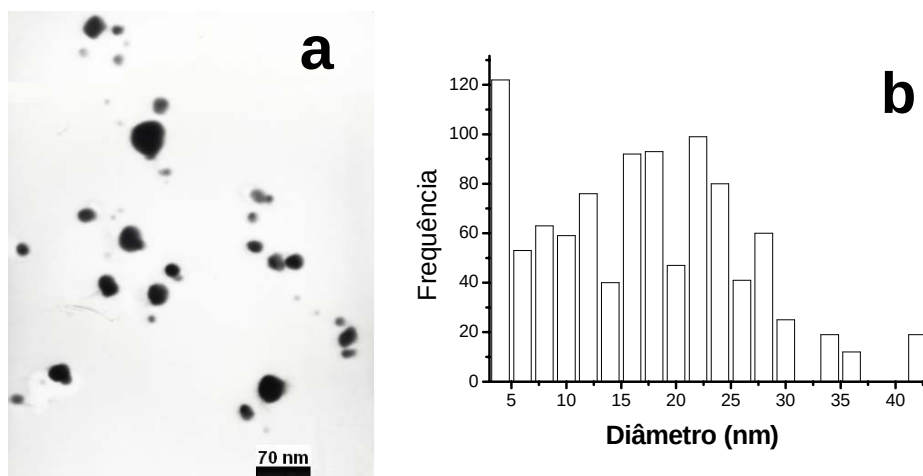


Fig. 20 Figs. a e b– obtida por microscopia eletrônica de transmissão de partículas de prata, e seu respectivo histograma.

4.2.1 Emissão espontânea induzida por plasmons superficiais (regime contínuo)

Nos experimentos realizados por Alencar, foi efetuada a excitação da emissão laser utilizando plasmons superficiais em filmes de prata. No entanto, o meio de ganho utilizado, solução polimérica de Rodamina 640 perclorada, continha nanopartículas de rutila em sua composição. Aqui, inicialmente, faremos um estudo do comportamento da emissão de fluorescência em corantes contendo partículas de prata como espalhadores. Entretanto, vale enfatizar o diferencial de que esta fluorescência é de caráter não-direcional, ou seja, a sua coleção é feita diretamente do corante, ao invés de acoplada tal como em Alencar [17].

Nesta seção, mostraremos a dependência da largura de linha e da intensidade de emissão de fluorescência com a ressonância de plasmons superficiais, e sob o uso do feixe de excitação de plasmons em regime contínuo.

Apresentamos na figura 21 o aparato experimental utilizado. Um laser de Nd:YAG incide sobre uma das faces do prisma de SF₆, de modo que a face na qual está depositado o filme de prata (de espessura 50 nm) esteja em contato com o disco de POF. Este sistema, SF₆-Ag-POF, está postado sobre uma plataforma rotatória, e calibrada, que se move manualmente. O ângulo de incidência, correspondente à ressonância de plasmons vale $\theta_1 = 62^\circ$ (ver fig. 4); e o sinal de fluorescência é coletado através de uma fibra multimodo, e analisado em um espectrômetro Ocean Optics modelo USB 2000 controlado por computador. A intensidade incidente é de $0,75W/cm^2$, e um filtro de corte é usado para evitar a chegada de feixe de excitação ao detector.

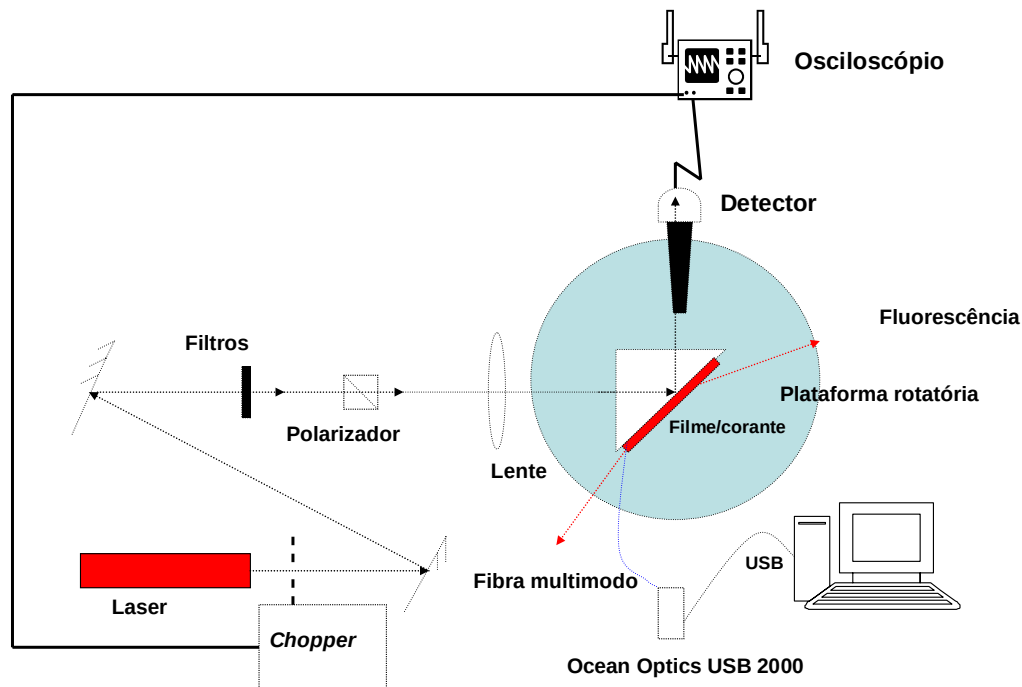


Fig. 21 Aparato experimental utilizado nas medidas de fluorescência induzida por plasmons superficiais.

Obtivemos, para a configuração ilustrada acima, os resultados apresentados nas figs. 22 e 23. Na fig. 22, notamos a amplificação de sinal devido à ressonância de plasmons superficiais (RPS) que, conforme vimos no capítulo 2, deve-se ao engrandecimento do campo na interface filme-dielétrico (corante, neste caso), em relação ao campo incidente. Observa-se que não ocorre deslocamento do pico de emissão, independentemente da ocorrência de ressonância de plasmons. Observa-se, também, a ocorrência de intensidades mais altas na ausência de meios espalhadores, indicando uma redução na eficiência de acoplamento de plasmons.

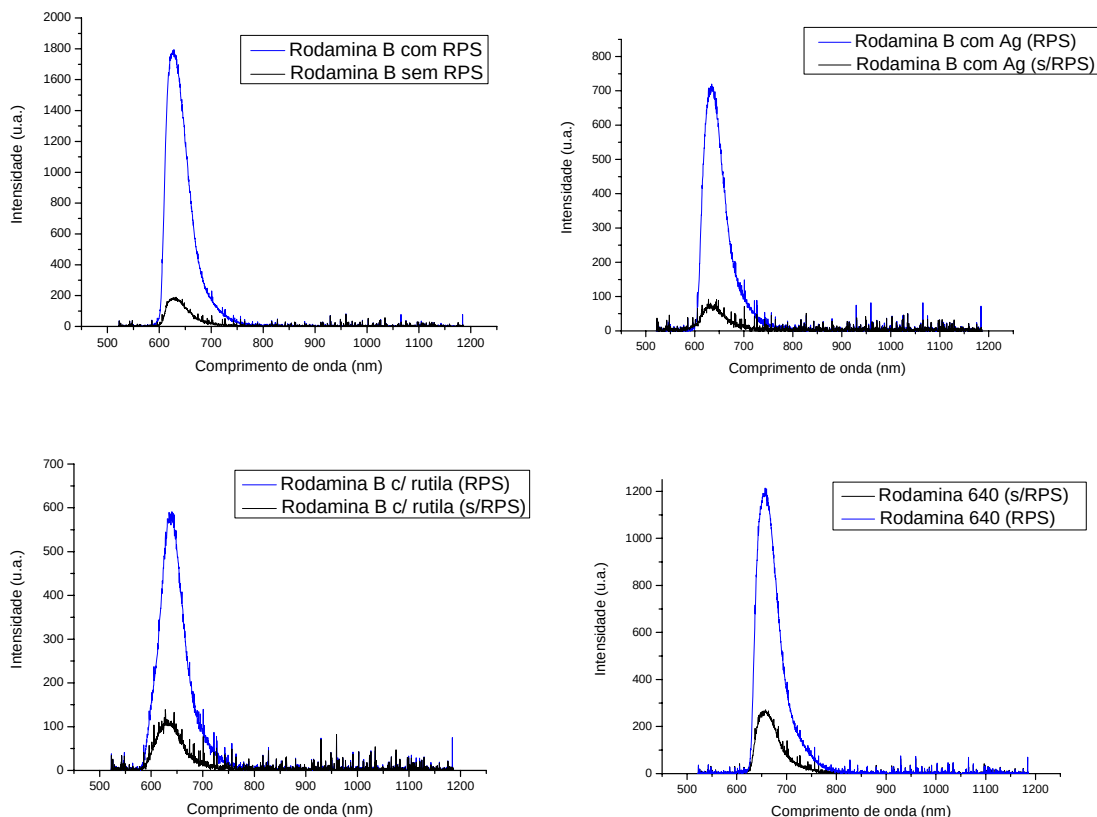


Fig. 22 Resultado experimental da intensidade de fluorescência com e sem o uso da ressonância de plasmons superficiais, para variadas amostras de corante.

Na fig. 23, observamos o deslocamento do pico de emissão de fluorescência entre as soluções poliméricas de Rodamina B e de Rodamina 640. Certamente, isto se deve, somente, à excitação de diferentes níveis de energia, sem sofrer influência do meio espalhador utilizado, cujas concentrações são idênticas nos quatro casos ilustrados, e da ocorrência de ressonância de plasmons superficiais, responsável somente pela amplificação da emissão e cujo ângulo de acoplamento não varia entre as soluções de corante.

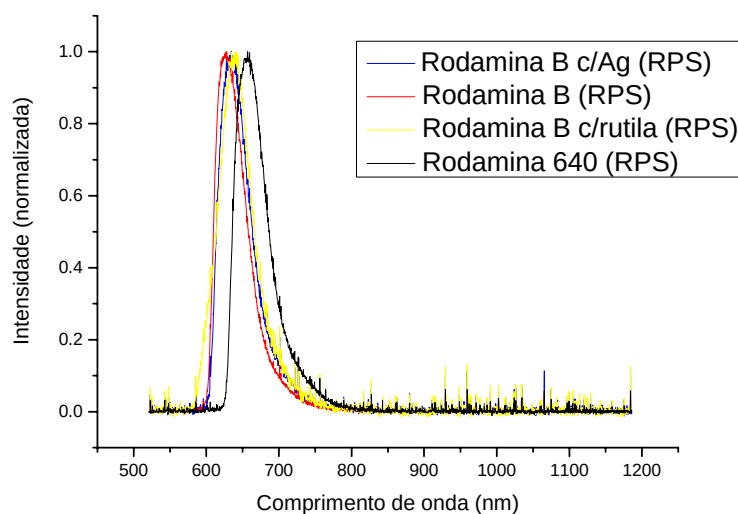


Fig. 23 Resultado experimental do comportamento da linha de emissão de fluorescência, com o uso da ressonância de plasmons, mostrando um deslocamento do pico de emissão para variadas amostras de corante.

4.2.2 Emissão espontânea induzida por plasmons superficiais (regime pulsado)

Nesta seção, estudamos o comportamento da largura de linha de emissão de fluorescência com a utilização de plasmons, e sob o uso do feixe de excitação em regime pulsado. Aqui, faremos uma comparação da emissão de fluorescência entre corantes contendo nanopartículas de rutila e corantes contendo nanopartículas de prata como respectivos meios espalhadores.

O aparato experimental usado nesta experiência é idêntico ao da seção anterior, exceto pelo uso do laser pulsado. O ângulo de excitação é o mesmo, já que usamos $\lambda = 532nm$, e a fluência de bombeamento é de $20\mu J / cm^2$.

Obtivemos, para esta configuração, os resultados apresentados nas figs. 24 e 25. Conforme ocorreu no regime contínuo, aqui também notamos um deslocamento do pico de emissão de fluorescência entre as soluções poliméricas de Rodamina B e de Rodamina 640, que, de acordo com a seção anterior, corresponde à excitação de diferentes níveis de energia, independentemente da ocorrência de RPS e do espalhador utilizado (fig. 24).

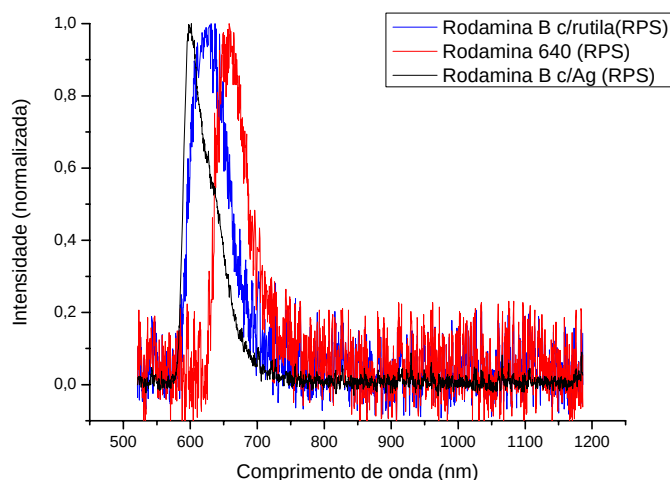


Fig. 24 Resultado experimental do comportamento da linha de emissão de fluorescência, com o uso da ressonância de plasmons, mostrando um deslocamento do pico de emissão para variadas amostras de corante.

Na fig. 25, notamos uma diferença nas larguras de linha de emissão entre as amostras de Rodamina B contendo prata e rutila, cujos valores são 52 nm e 65 nm, respectivamente. Aqui, ambas, prata e rutila, são partículas capazes de espalhar fótons, entretanto a primeira é um metal e a segunda um dielétrico; como estas estão distribuídas aleatoriamente em solução de corante, podemos modelar esta última como uma cavidade óptica, aonde somente as partículas (metálicas) de prata têm a propriedade de amplificar o campo elétrico incidente devido a efeitos de campo local, o que leva ao estreitamento na linha de emissão entre os dois corantes. Ou seja, observa-se que, para altas intensidades, a forma de linha da luminescência é modificada, indicando a ocorrência de emissão estimulada, mas com baixa eficiência devido à baixa potência do laser utilizado. Logo, um aumento na fluência de bombeamento deve levar à ocorrência da emissão laser de Rodamina B com prata e, inclusive, em um limiar menor se comparado ao do corante Rodamina B com rutila.

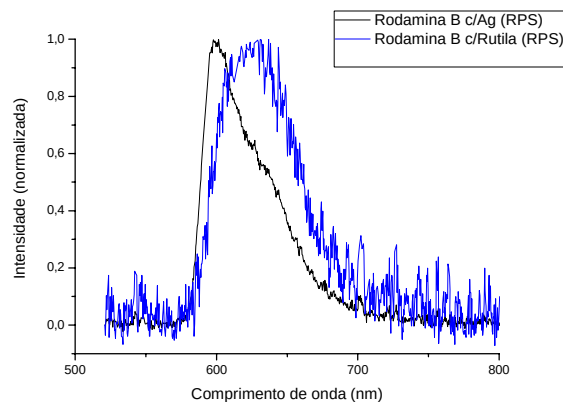


Fig. 25 Resultado experimental do comportamento da linha de emissão de fluorescência, com o uso da ressonância de plasmons, mostrando uma diferença nas larguras de linha de emissão entre as amostras de Rodamina B contendo prata e rutila.

4.3 Experiência complementar

Conforme visto na seção 3.5, a emissão estimulada de plasmons superficiais, baseada no bombeamento óptico de moléculas corantes, foi realizada. Para tal, foi utilizado o método da reflexão total atenuada (Configuração de Kretschmann-Raether) em feixes contra-propagantes. A clara evidência do processo é comprovada pela boa concordância das observações experimentais com a análise teórica. Apresentamos, aqui, um experimento análogo ao realizado por Seidel et al. [12], onde usamos, como corantes, Rodamina B (ou Rodamina 640) dissolvida em uma matriz polimérica de POF (Poliéster Orto-ftálico) a uma concentração de 10^{-3} mol/l .

O corante é excitado por um laser de Nd:YAG (contínuo) de comprimento de onda $\lambda = 532 \text{ nm}$. Para acoplar o feixe de bombeamento nas moléculas corantes próximas ao filme (de prata), deve ocorrer excitação de plasmon na superfície metálica. A amplitude do campo elétrico deste plasmon, que é aumentada com relação ao campo incidente, assegura bombeamento eficiente através de uma camada com espessura da ordem de 100 nm [12].

Apresentamos, na fig 26, o aparato experimental utilizado. O feixe de bombeamento e o feixe sonda de um laser de He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) excitam o plasmon a ser amplificado

através de faces opostas do prisma de acoplamento. Os feixes sonda e de bombeamento são focalizados de modo a apresentarem cinturas de $8,5\ \mu m$ e $30\ \mu m$, respectivamente; aqui, a área de bombeamento fica totalmente superposta à ocupada pelo feixe sonda.

A matriz polimérica contendo corante é colocada em contato com a face do prisma na qual se encontra depositado o filme (face hipotenusa), e a potência de bombeamento incidente na interface prisma-filme é de 5,0 mW, o suficiente para evitar manchas térmicas no filme. O sistema prisma-filme-corante é posto sobre uma montagem rotatória calibrada fixa em relação a uma plataforma rotatória (não-calibrada), de maneira que, quando girada esta última, o ângulo de plasmon relativo ao comprimento de onda do sonda é determinado; aqui, vale notar que o laser sonda é posto externamente à plataforma. No entanto, o laser de bombeamento é colocado sobre a plataforma, sendo o seu respectivo ângulo de plasmon determinado (e constante em relação à mesma) com o uso da montagem rotatória. Um filtro de corte é usado para evitar a chegada de feixe de bombeamento ao detector.

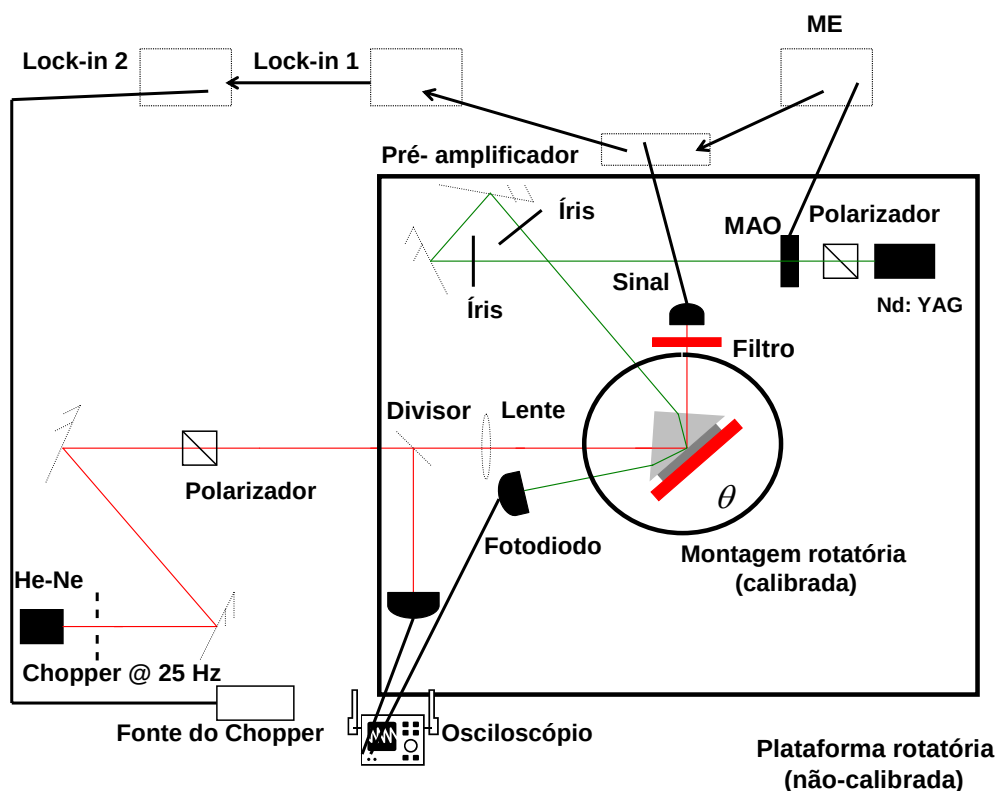


Fig. 26 Aparato experimental utilizado para obtenção de emissão estimulada de plasmons superficiais.

ME- modulador eletrônico (*drive*); MAO- modulador acústico-óptico.

Devido ao fraco efeito de emissão estimulada a ser detectado, um sistema sensível de detecção de fase é utilizado. O laser de bombeamento é modulado, por meio de um modulador acústico óptico (MAO) associado a um ME (modulador eletrônico ou *driver*), a uma frequência de 20 MHz, enquanto o amplificador lock-in 1 (SR 844, Stanford Research Systems) mede a correspondente modulação conforme detectada pelo fotodiodo (sinal). A principal parte deste sinal provém da emissão espontânea das moléculas de corante, que conduz à excitação de plasmons no filme de prata, cujo decaimento radiativo gera emissão de fluorescência direcional. Para discriminar a pequena quantidade de sinal produzida por emissão estimulada frente ao *background* de fluorescência, o feixe sonda é modulado mecanicamente a 20 Hz, o que produz uma pequena modulação na saída do amplificador lock-in 1. Um segundo amplificador lock-in (SR 530, Stanford Research Systems), cujo sinal de saída representa a refletância relativa à ressonância de plasmons excitada pelo feixe sonda, é utilizado na detecção desta modulação.

A emissão estimulada de plasmons superficiais, contudo, não foi detectada. Pode-se apontar a baixa queda de refletância como principal fator responsável pela perda de sinal. Para o sistema prisma-filme-Rodamina esta queda era em torno de 60%, enquanto no sistema de referência prisma-filme-ar resultava em torno de 90%. Ou seja, uma alta taxa de decaimento levaria à máxima absorção de luz pelo filme de prata (50 nm), o que findaria em excitação de plasmons na interface filme-Rodamina. Isto induziria à excitação das moléculas corantes.

Outras razões que devem ter contribuído, secundariamente, para a perda de sinal são as seguintes [12]:

- Uma fração das moléculas corantes é aprisionada no estado tripleto, portanto não contribuindo para o sinal.
- Adicionalmente, as moléculas corantes mais próximas da superfície metálica estão sujeitas a um crescimento da taxa de decaimento devido à perda de energia radiativa para o metal. Isto reduz fortemente o número de moléculas no nível 2, em uma camada de aproximadamente 20 nm de espessura.

- A população de moléculas em estados singletos de ordem mais alta deve ocorrer, levando a um decrescimento da população do nível 2 do corante. Não existem dados experimentais disponíveis para os corantes em uso, entretanto, o efeito deve contribuir significativamente para a perda de sinal, como ocorre em outros corantes orgânicos.

4.4 Conclusões

Esta etapa do trabalho pode ser resumida nos seguintes pontos:

- Estudamos o comportamento da emissão espontânea induzida por plasmons superficiais em corantes.
- No estudo do comportamento da largura de linha de emissão de fluorescência induzida por plasmons superficiais (regime contínuo), observamos o efeito de amplificação de sinal, devido ao engrandecimento do campo incidente, utilizando diferentes soluções poliméricas de corante; notamos, ainda, entre distintos corantes, um deslocamento do pico de emissão de fluorescência. Vale enfatizar que esta fluorescência é de caráter não-direcional.
- No estudo do comportamento da emissão de fluorescência induzida por plasmons superficiais (regime pulsado), observamos, conforme visto em regime contínuo, um deslocamento do pico de emissão de fluorescência (não-direcional) entre diferentes corantes; e, diferentemente do que foi visto em regime contínuo, pudemos observar uma redução na largura de linha de emissão entre duas amostras de corante dopadas com diferentes meios espalhadores.
- Implementamos um experimento para obtenção de emissão estimulada de plasmons superficiais, com a utilização de soluções poliméricas de corante. No entanto, o sinal de amplificação não foi detectado e, em relação a isto, apontamos um grupo de fatores que possam ter levado à perda de sinal.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

5.1 Conclusões e perspectivas

Neste trabalho, estudamos o processo de excitação de plasmons superficiais por ondas evanescentes. Apresentamos alguns fundamentos e efeitos clássicos relacionados à ressonância de plasmons superficiais. Em seguida, apresentamos um tópico introdutório sobre emissões espontânea e estimulada induzidas por plasmons superficiais. Finalizamos a dissertação com a exposição de experimentos, resultados obtidos, e discussões em torno destes.

Dentre os fundamentos, conceituamos plasmon superficial e polaritons de plasmon superficial; e associamos a relação de dispersão para ondas eletromagnéticas ao coeficiente de reflexão de Fresnel, deduzindo a relação de dispersão para plasmons superficiais. Posteriormente, apresentamos o método da reflexão total atenuada (configuração de Kretschmann-Raether), e os efeitos de variação de refletância e de engrandecimento do campo incidente.

De modo introdutório, apresentamos um tópico sobre propriedades de corantes fluorescentes e, logo a seguir, descrevemos os efeitos de fluorescência direcional induzida por plasmons superficiais. Relacionados à indução de plasmons por emissão estimulada de radiação, descrevemos os efeitos de emissão laser direcional em meio desordenado, e o de amplificação de plasmons superficiais por emissão estimulada de radiação (SPASER).

Através de medidas de refletância, caracterizamos a excitação de plasmons superficiais em filmes de prata. Nossos resultados apresentaram boa concordância com o modelo descrito.

Em regime contínuo, estudamos a dependência da largura de linha e da intensidade de emissão de fluorescência com a ressonância de plasmons superficiais. Observamos, assim, a amplificação do sinal de emissão, e o deslocamento do pico de emissão de fluorescência (não-direcional) entre distintas soluções poliméricas de corante.

Em regime pulsado, observamos, também, o deslocamento do pico de emissão de fluorescência (não-direcional) entre amostras de corante distintas. Como diferencial entre os dois regimes, notamos, aqui, o estreitamento de linha de emissão entre corantes de mesmo tipo (Rodamina B), mas com diferentes meios espalhadores (rutila ou prata).

Visando obter o efeito de emissão estimulada de plasmons superficiais, implementamos um experimento cujo aparato experimental possui um sensível sistema de detecção de fase. Devido, principalmente, à baixa taxa de decaimento da refletância, houve o comprometimento da ressonância de plasmons na interface filme-corante; e isto levou, juntamente com alguns fatores de ordem secundária, à perda do sinal de amplificação.

Como futuro experimento relacionado à excitação de plasmons superficiais, podemos citar (como continuidade ao apresentado neste trabalho) o de emissão de fluorescência por indução de plasmons superficiais em corantes dopados com prata (regime pulsado); entretanto, com a utilização de fluências de bombeamento crescentes, de modo a se poder fazer um estudo do comportamento da linha de emissão.

Com a utilização de sistemas do tipo prisma-prata-corante, que apresentem uma ressonância de “boa qualidade” (alta queda percentual na refletância), torna-se possível a consecução do efeito de amplificação de plasmons superficiais por emissão estimulada de radiação. Este experimento seria um outro candidato em potencial, mesmo porque teria o mérito de confirmação do referido efeito, que foi observado uma única vez [24].

Baseando-se no que foi apresentado neste trabalho, percebe-se que, para futuras aplicações, maiores níveis de ganho são necessários. Para isso, materiais e métodos de bombeamento mais eficientes devem ser desenvolvidos, incluindo, por exemplo, o aumento no efeito de campo local em nanoestruturas adequadas. Isto deve levar ao desenvolvimento de melhores mecanismos em plasmônica e a eficientes emissores de luz, o que assegura um grande potencial para aplicações em nano-ótica.

Bibliografia

Bibliografia

- [1] I. Newton, *Opticks* (Smith & Walford, London, 1704).
- [2] U. Fano, *Some theoretical considerations on anomalous diffraction gratings*, Phys. Rev. **50**, 573 (1936).
- [3] U. Fano, *On the anomalous diffraction gratings. II*, Phys. Rev. **51**, 288 (1937).
- [4] R. H. Ritchie, *Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films*, Phys. Rev. **106**, 874 (1957).
- [5] R. A. Ferrell, *Predicted radiation of plasma oscillations in metal films*, Phys. Rev. **111**, 1214 (1958).
- [6] A. Otto, *A new method for exciting nonradiative surface plasma oscillations*, Phys. Stat. Sol. **26**, K99 (1968).
- [7] E. Kretschmann, H. Raether, *Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light*, Z. Naturforsch. **23a**, 2135 (1968).
- [8] C. Kittel, *Introduction to Solid States Physics*, (Wiley, N. Y., 1996).
- [9] D. Jackson, *Eletrodinâmica Clássica*, (Guanabara Dois, RJ, 1983).
- [10] J. R. Lakowicz, *Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission*, Anal. Biochem. **337**, 171 (2005).
- [11] H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings* (*Springer Tracts in Modern Physics* **111**, Springer, Berlin, 1988).

- [12] J. Seidel, *Propagation, Scattering and Amplification of Surfaces Plasmons in Thin Silver Films*, Tese de Doutorado, Institut für Angewandte Physik, TU Dresden, 2005.
- [13] J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy, *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*, (Campus, RJ, 1991).
- [14] M. Cardona, *Fresnel reflection and surfaces plasmons*, Am. J. Phys. **39**, 1277 (1971).
- [15] T. Turbadar, *Complete absorption of light by thin metal films*, Proc. Phys. Soc. London **73**, 40 (1959).
- [16] H. J. Simon, D. E. Mitchell e J. G. Watson, *Surface plasmons in silver films – a novel undergraduate experiment*, Am. J. Phys. **43**, 630 (1975).
- [17] M. A. R. C. Alencar, *Emissão laser direcional em meios desordenados*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco (2000).
- [18] G. S. Agarwal, *New method in the theory of surface polaritons*, Phys. Rev. B **8**, 4768 (1973).
- [19] H. Kano e S. Kawata, *Two photon excited fluorescence enhanced by a surface plasmon*, Opt. Lett. **21**, 1848 (1996).
- [20] R. E. Benner, R. Dornhaus e R. K. Chang, *Angular emission profiles of dye molecules excited by surface plasmons waves at a metal surface*, Opt. Commun. **30**, 145 (1979).
- [21] N.M. Lawandy, R.M. Balachandran, A.S.L. Gomes e E. Sauvain; *Laser action in strongly scattering media*, Nature **368**, 436 (1994).

- [22] R. M. Balachandran, D. P. Pacheco e N. M. Lawandy, *Laser action in a polymeric gain media containing scattering particles*, App. Opt. **35**, 640 (1996).
- [23] V. M. Shalaev e M. I. Stockman, *Optical properties of fractal clusters (Susceptibility, Surface enhanced Raman scattering by impurities)*, Sov. Phys. JETP **65**, 287 (1987).
- [24] D. J. Bergman e M. I. Stockman, *Surface Plasmon amplification by stimulated emission of radiation: quantum generator of coherent surface plasmons*, Phys. Rev. Lett. **90**, 027402 (2003).
- [25] J. Seidel, S. Grafström e L. Eng, *Stimulated emission of surface plasmons at the interface between a silver film and an optically pumped dye solution*, Phys. Rev. Lett. **94** (2005).
- [26] J. R. Lakowicz, *Radiative decay engineering 3. Surface Plasmon-coupled directional emission*, Anal. Biochem. **324**, 153 (2004).
- [27] *Handbook of Optics*, Optical Society of America (McGraw-Hill, N.Y., 1978).