

Nanofotônica: materiais, técnicas e aplicações

Glauco S. Maciel

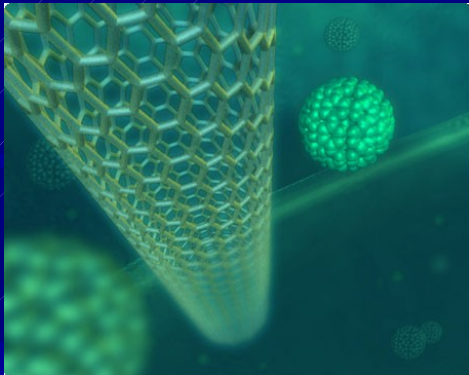
Departamento de Física – UFF

1º. Semestre de 2011

Nanotecnologia

É o estudo do controle da matéria em escala nanométrica ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)

Primeira vez que foi sugerida a manipulação da matéria em escala atômica foi em uma palestra dada por Richard Feynman na American Physical Society meeting na universidade americana Caltech em 29/12/1959 com o título de “There’s plenty of room at the bottom”.



Microscopia de alta resolução + manipulação através de nanomáquinas

The Scale of Things – Nanometers and More

Things Natural



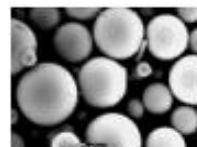
Dust mite
200 μm



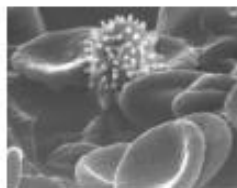
Human hair
~ 60-120 μm wide



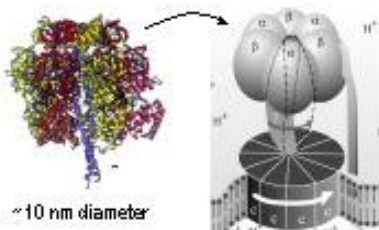
Ant
~ 5 mm



Fly ash
~ 10-20 μm

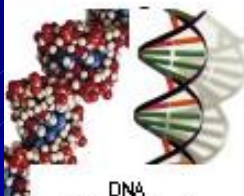


Red blood cells
with white cell
~ 2-5 μm

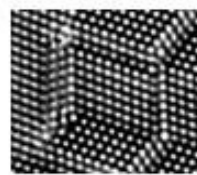


~ 10 nm diameter

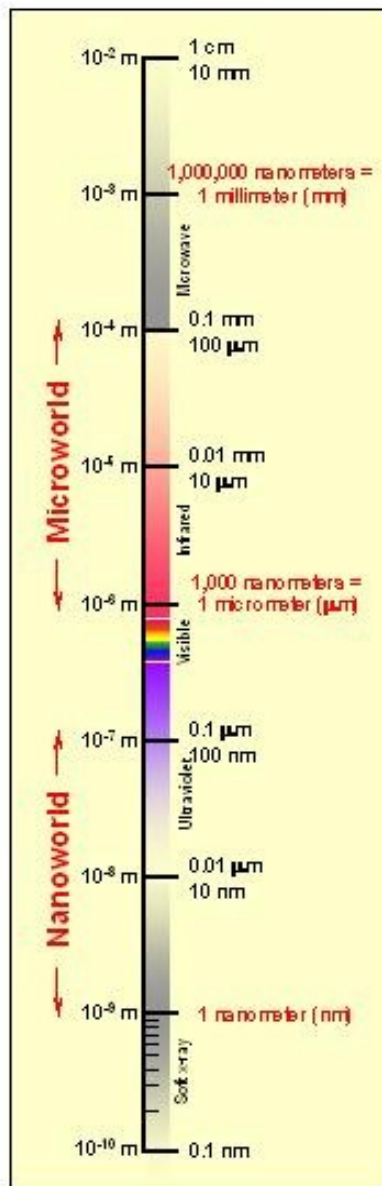
ATP synthase



DNA
~ 2-12 nm diameter



Atoms of silicon
spacing ~ tenths of nm



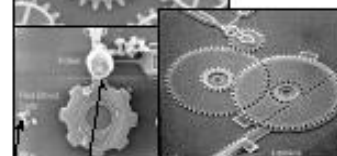
Things Manmade



Head of a pin
1-2 mm

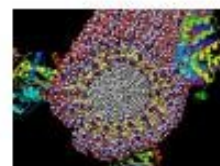


MicroElectroMechanical (MEMS) devices
10-100 μm wide

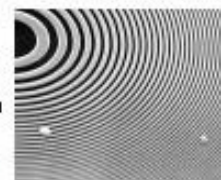


Pollen grain
Red blood cells

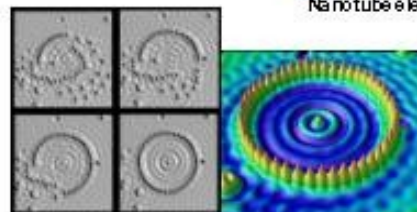
Zone plate x-ray "lens"
Outer ring spacing ~35 nm



Self-assembled,
Nature-inspired structure
Many 10s of nm

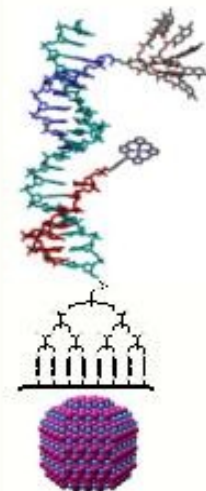


Nanotube electrode

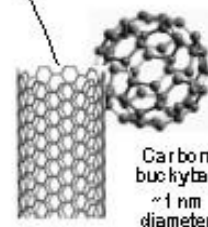


Quantum corral of 48 iron atoms on copper surface
positioned one at a time with an STM tip
Corral diameter 14 nm

The Challenge



*Fabricate and combine
nanoscale building
blocks to make useful
devices, e.g., a
photosynthetic reaction
center with integral
semiconductor storage.*



Carbon
buckyball
~ 1 nm
diameter

Carbon nanotube
~ 1.3 nm diameter

Nanotecnologia

Nanomateriais

Nanotubos de carbono
Nanopartículas

Nanomedicina

Nanotoxicologia
Nanosensores

Auto-montagem molecular

DNA “templates”
Montagem supramolecular
Montagem de monocamadas

Auto-montagem molecular

DNA “templates”
Montagem supramolecular
Montagem de monocamadas

Nanoeletrônica

Eletrônica molecular
Nanolitografia

Microscopia de varredura

Força atômica
Campo próximo

Nanotecnologia molecular

Nanorobótica



Observação de fenômenos de mecânica estatística e mecânica quântica

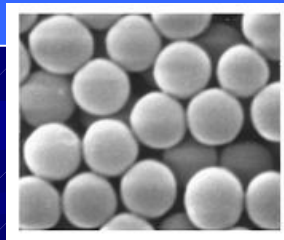
Nanofotônica: Estudo da interação da luz com a matéria em escala nanométrica

Ciências ópticas em nanoescala

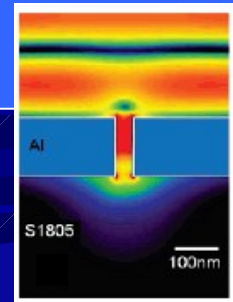
Confinamento
da
radiação



Confinamento
da
matéria



Nanofotolitografia



Pesquisa básica e aplicada multidisciplinar

■ Química

– Síntese

- Nanomateriais (nanopartículas inorgânicas e orgânicas)
- Nanoestruturas periódicas e não-periódicas (cristais fotônicos)
- Nanomodificação de superfícies (nanotemplates)

■ Física

- Fontes de fótons individuais para processamento de informação quântica
- Processos ópticos não-lineares em nanoescala
- Controle das interações entre elétrons, fótons e fônons em nanoescala

Pesquisa básica e aplicada multidisciplinar

■ Engenharia

- Nanofabricação

 - Lasers

 - Detetores e sensores

 - Lâmpadas e mostradores

 - Circuitos totalmente ópticos em nanoescala

■ Biologia e Medicina

- Imagem e diagnóstico

- Terapia por fotoativação

- Síntese de biomateriais

Nanomateriais

■ Inorgânicos

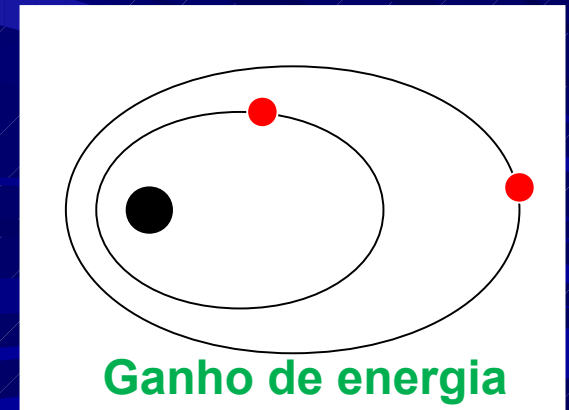
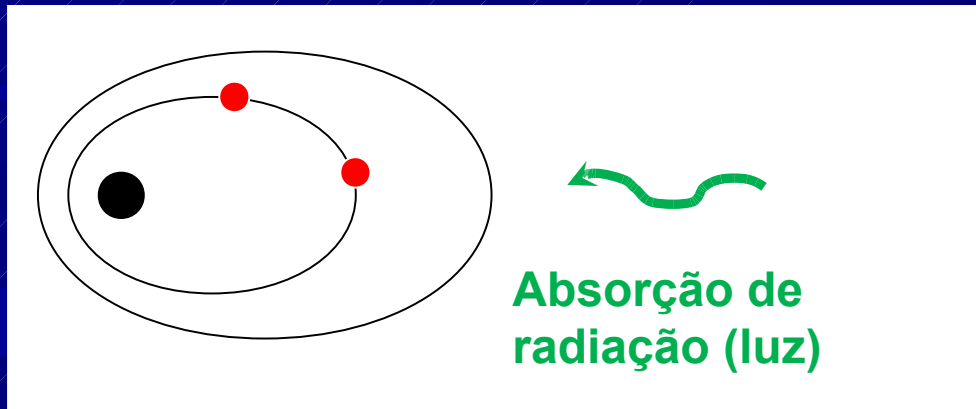
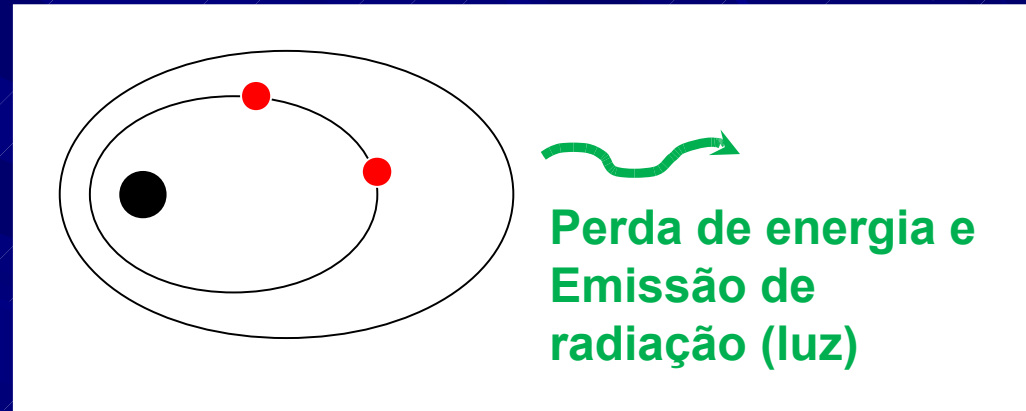
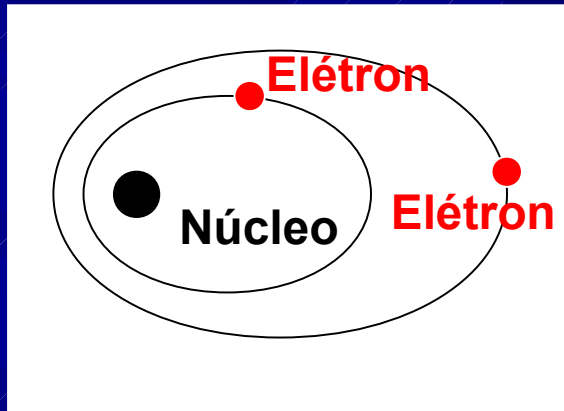
- Isolantes com dopagem
 - Dopantes luminescentes: Terras-raras
- Semicondutores
- Condutores (metais)

■ Orgânicos

- Não-biológicos
 - Estruturas supramoleculares
- Biológicos
 - Vírus

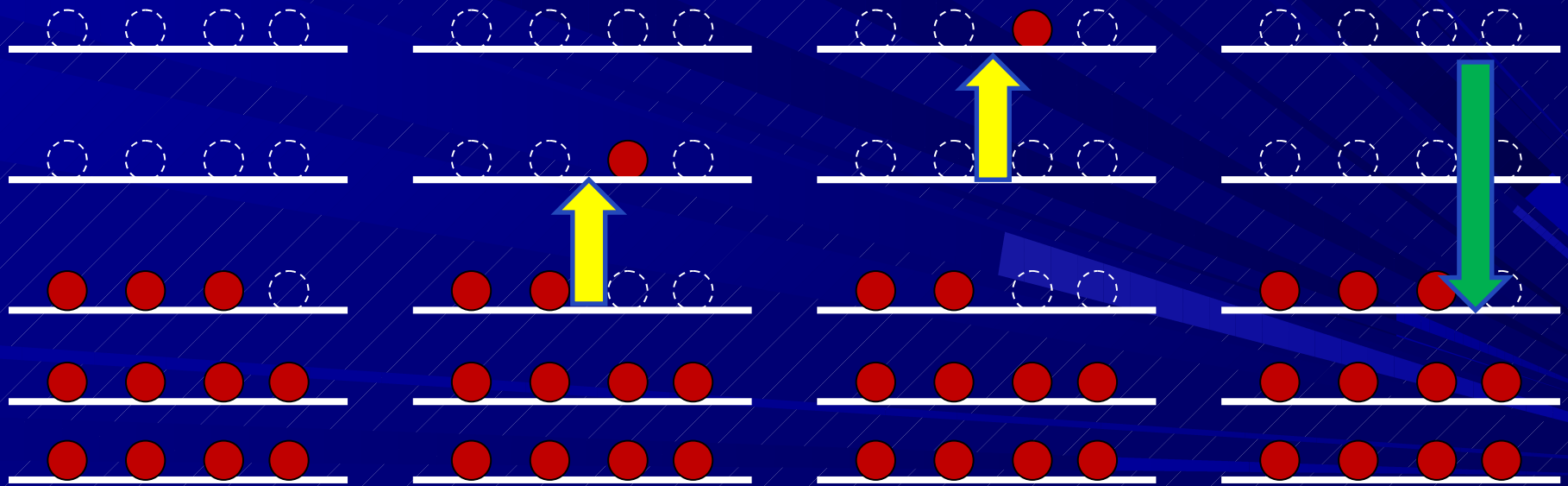
Modelo atômico de Bohr

- Elétrons em órbitas estacionárias em torno do núcleo; emissão/absorção de radiação

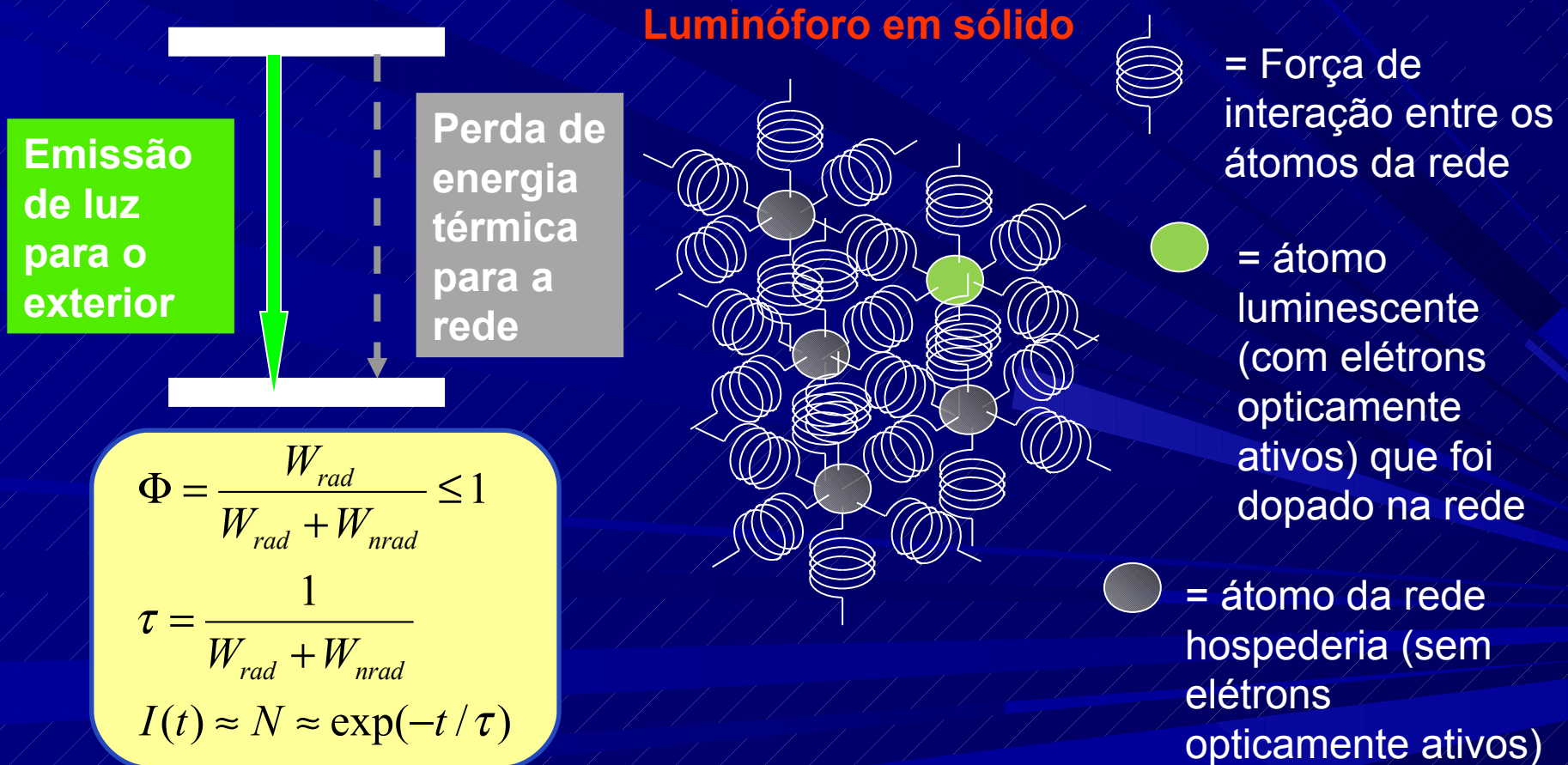


Os níveis de energia

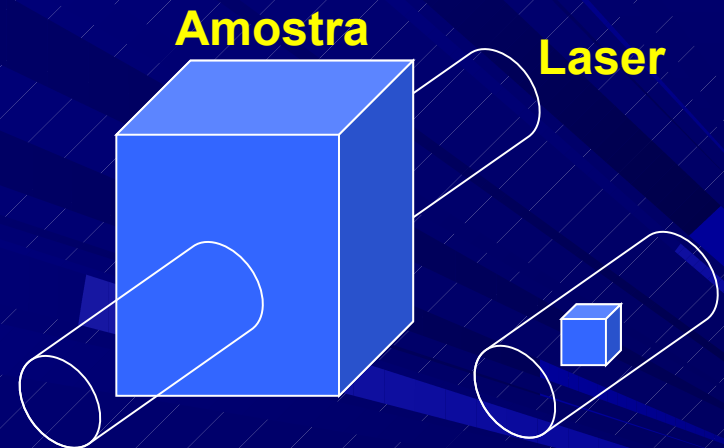
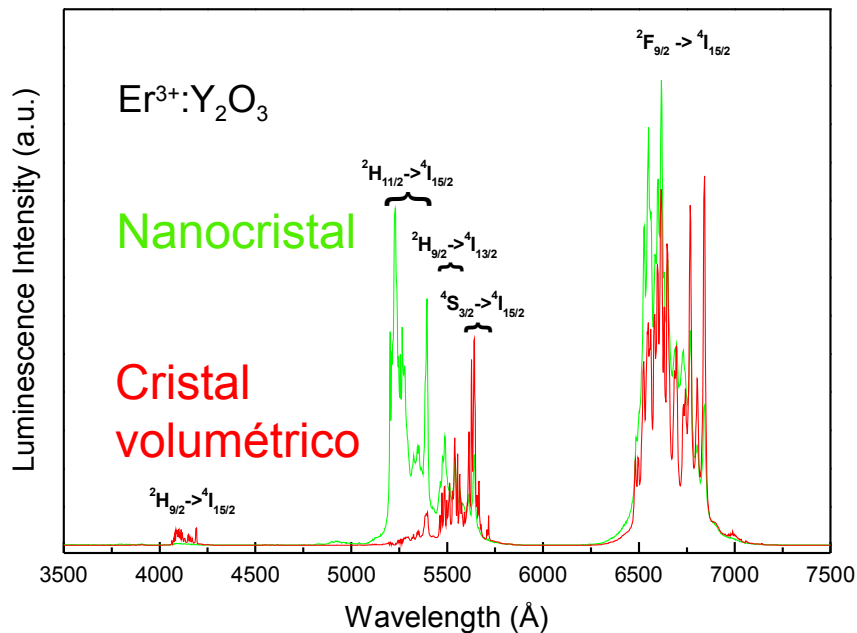
- Os elétrons opticamente ativos e a conversão de luz



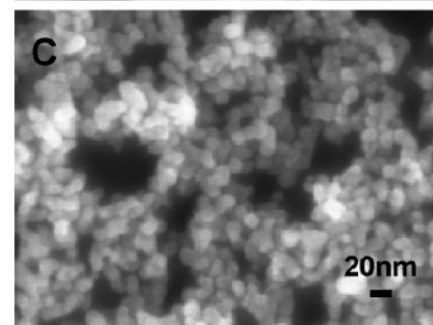
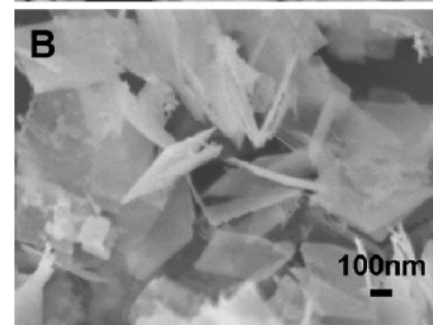
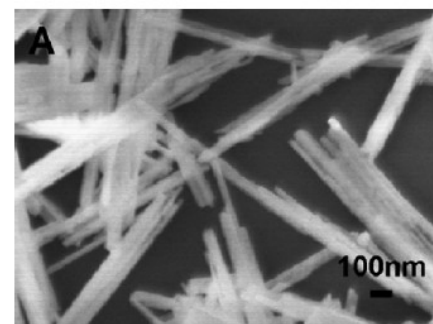
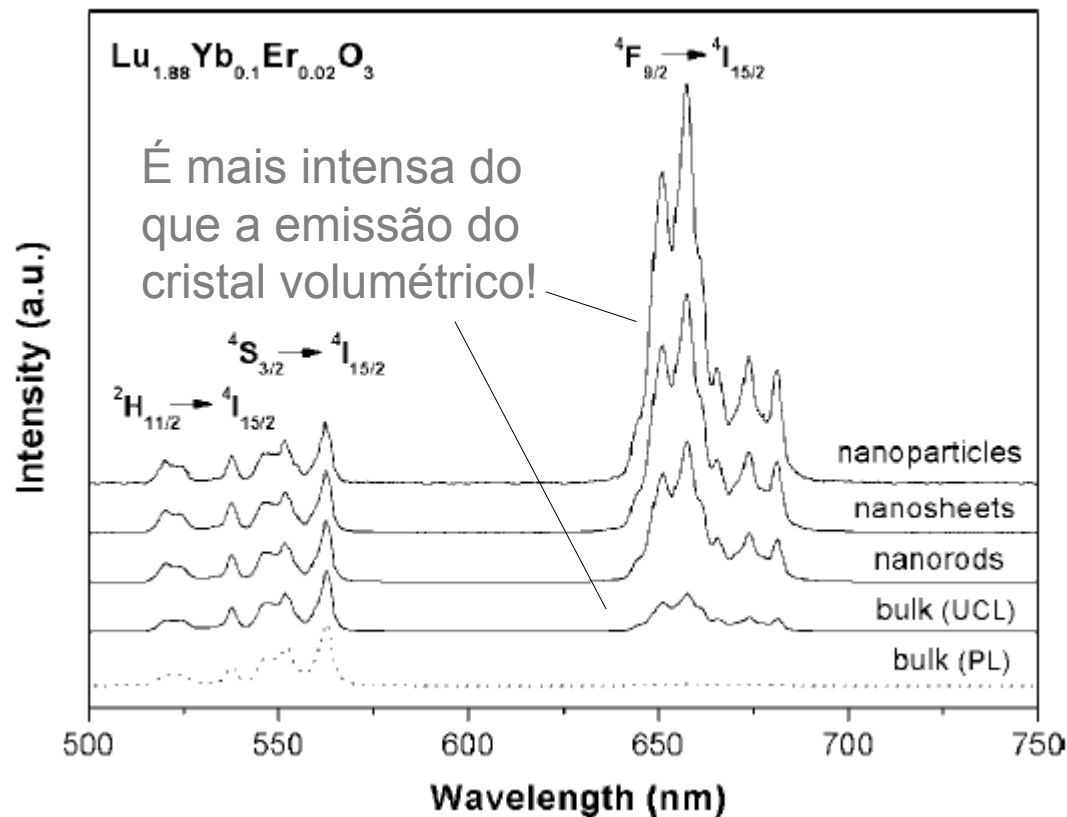
Emissão Radiativa X Emissão Não-radiativa



Cristal volumétrico X Nanocristal



Luminescência de nanocristais



Fonte: Li, et al., J. Phys. Chem. C, 2009, 113, pp 4413–4418

Luminescência característica dos terras-raras (TRs)

- Elétrons opticamente ativos são blindados

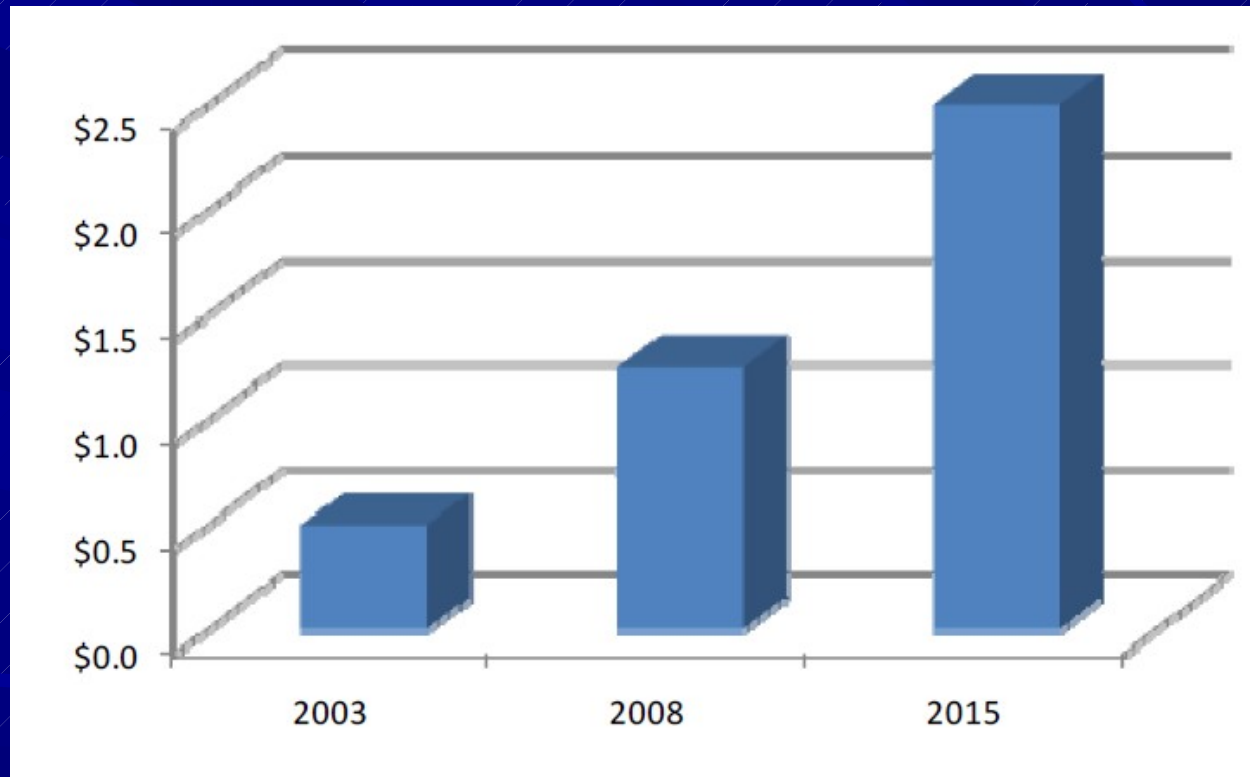


- Transições relevantes: $4f - 4f$

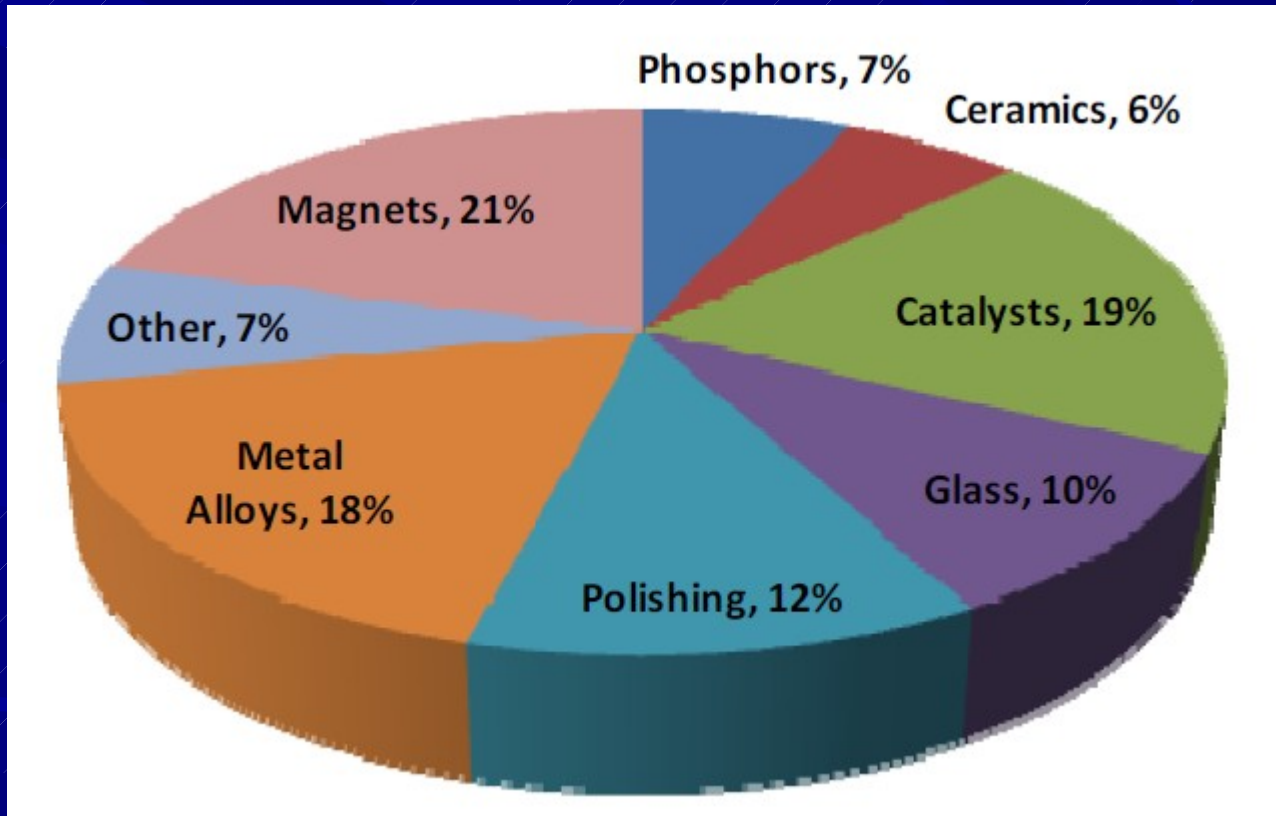
- Tempo de vida dos estados são longos* (até algumas dezenas de milissegundos).
- Largura espectral das bandas são estreitas*

*Comparando com corantes orgânicos e semicondutores de ponto quântico

Mercado mundial dos TRs (em bilhões de U\$)

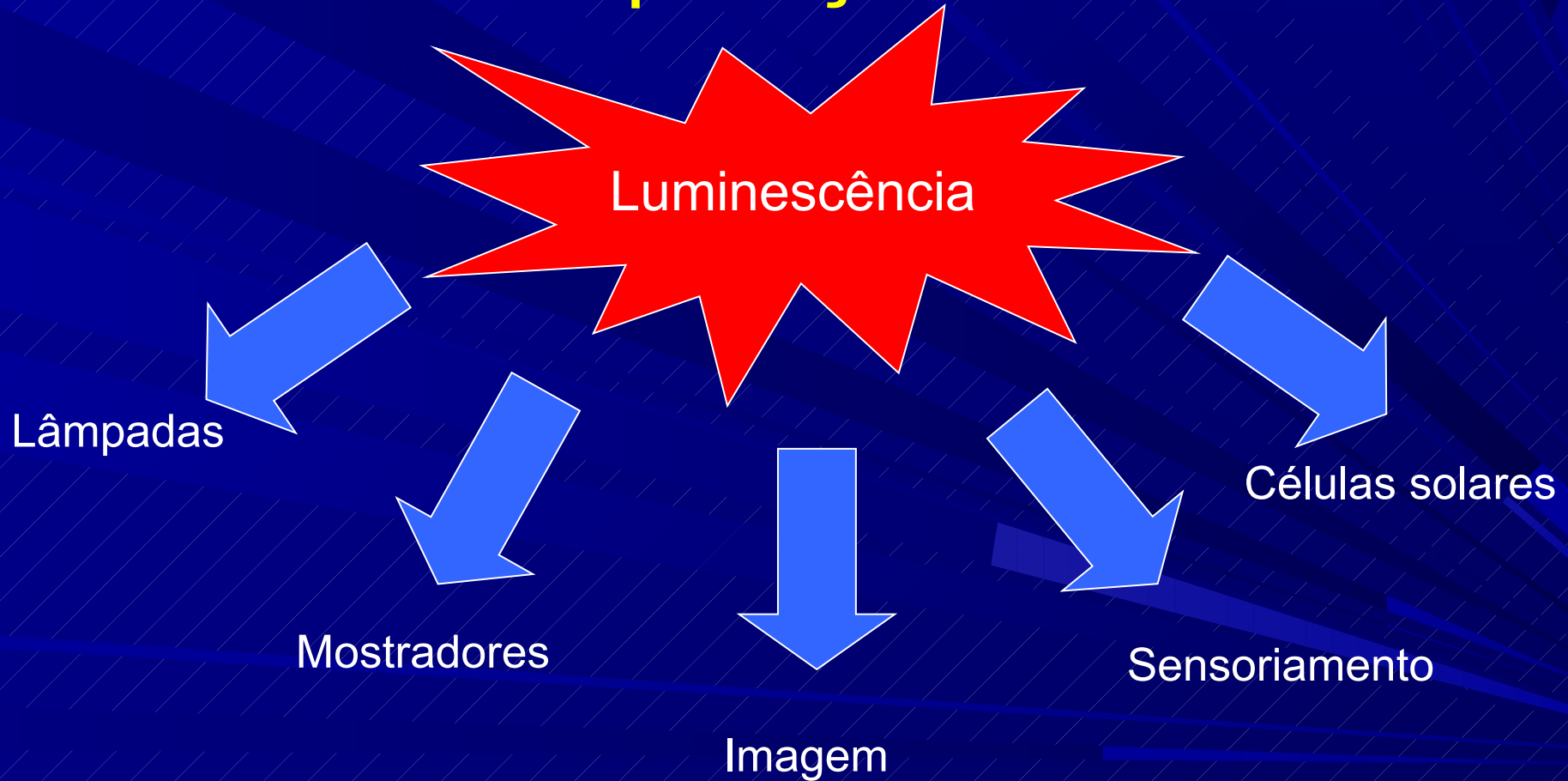


Mercado mundial dos TRs



Kingsnorth, Dudley J. Industrial Minerals Company of Australia. *The Rare Earths Market: Can Supply Meet Demand in 2014? Presentation at the 2009 SME Annual Meeting. Denver, CO. February 2009.*

Nanocristais com TRs: Aplicações



Lâmpadas

Tecnologia de iluminação artificial, mercado brasileiro

Teste em um casa típica com 20 pontos de iluminação (lâmpadas), 10 ligadas por um período médio de 6 h por dia durante 5 anos

	Incandescente	Fluorescente (compacta)	LED
Investimento	R\$ 60,00	R\$ 360,00	R\$ 2.800,00
Potência média	60 W	16 W	18 W
Consumo	6.480 kWh	1.728 kWh	864 kWh
Lâmpadas trocadas	110	20	Zero
Custo da conta de luz	R\$ 1.944,00	R\$ 518,40	R\$ 259,20
Custo de troca	R\$ 330,00	R\$ 360,00	Zero
TOTAL	R\$ 2.334,00	R\$ 1.230,40	R\$ 3.059,20

Lâmpadas brancas (NC com TRs)

■ Cor do fósforo

– Red

– Green

– Blue #1

– Blue #2

Fórmula química

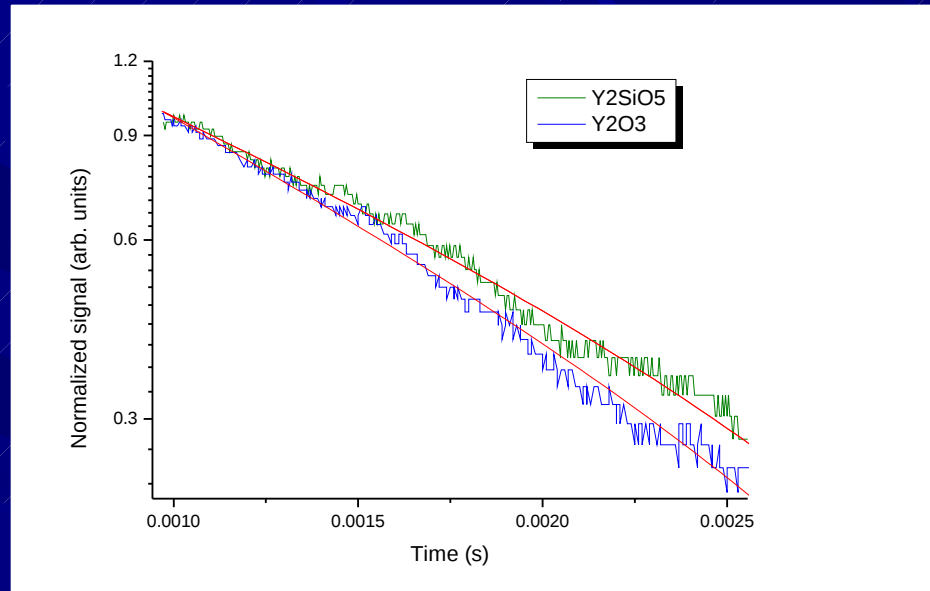


Optically induced white-light upconversion of YbAG nanopowders in vacuum

Wang, et al., Opt. Lett., 2010, 35, 3922-3924

Silicato de ítrio – uma alternativa

■ Tempo de vida da luminescência



Rakov, Amaral, Guimarães e Maciel
(J. Appl. Phys. 2010)

	Asymmetry ratio	Ω_2 (pm ²)	Ω_4 (pm ²)	τ (ms)	A_R (s ⁻¹)	A_{NR} (s ⁻¹)	η_{QE}
Y ₂ SiO ₅	2.71	2.41	1.53	2.1	233.5	242.7	0.49
Y ₂ O ₃	3.88	2.71	0.76	1.46	256.52	428.4	0.38

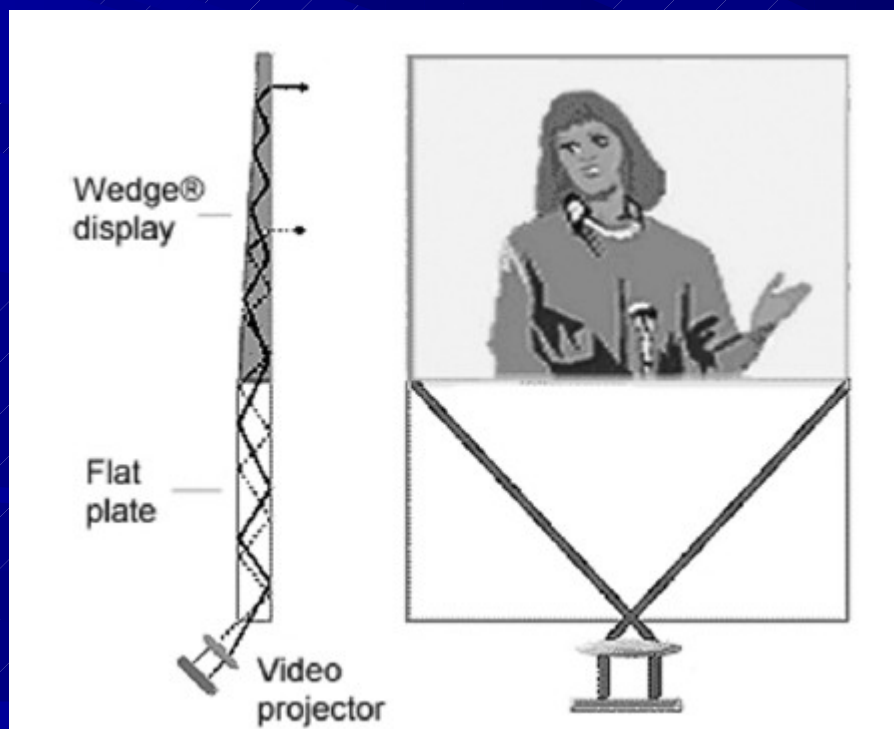
Mostradores

CAE de TRs em NCs para imagem em tela plana

Um laser infravermelho é varrido (direct writing) ou projetado (projection display) numa tela na qual os nanocristais são depositados como filme. A CAE para o visível forma uma imagem colorida. Na tela

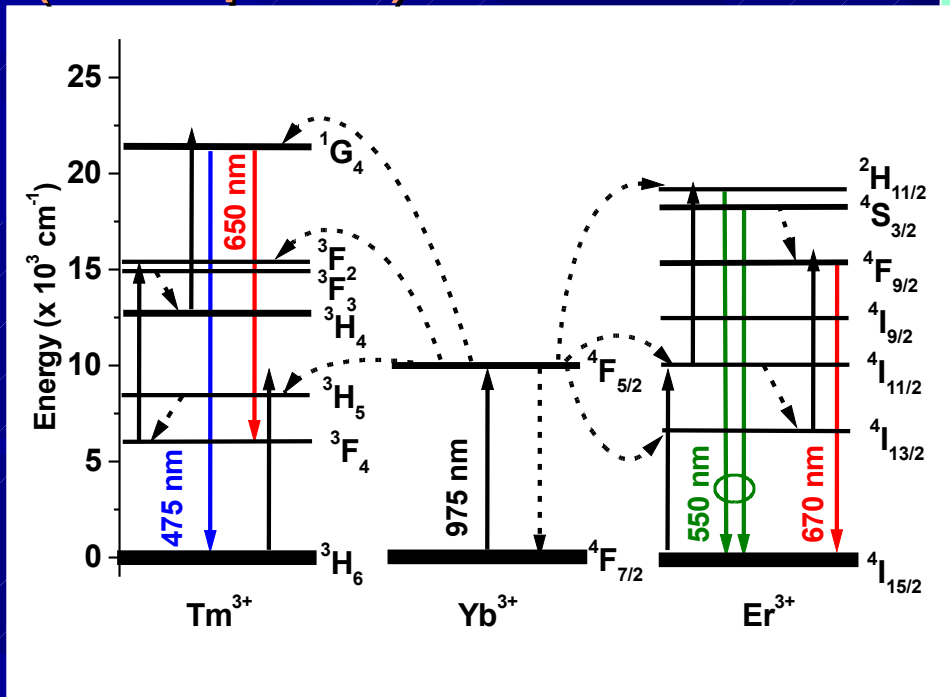
■ Vantagens

- O observador não enxerga o laser de excitação
- A tecnologia de CAE não requer alta tensão nem vácuo
- Não existe deterioração da tela, como nas tvs de plasma

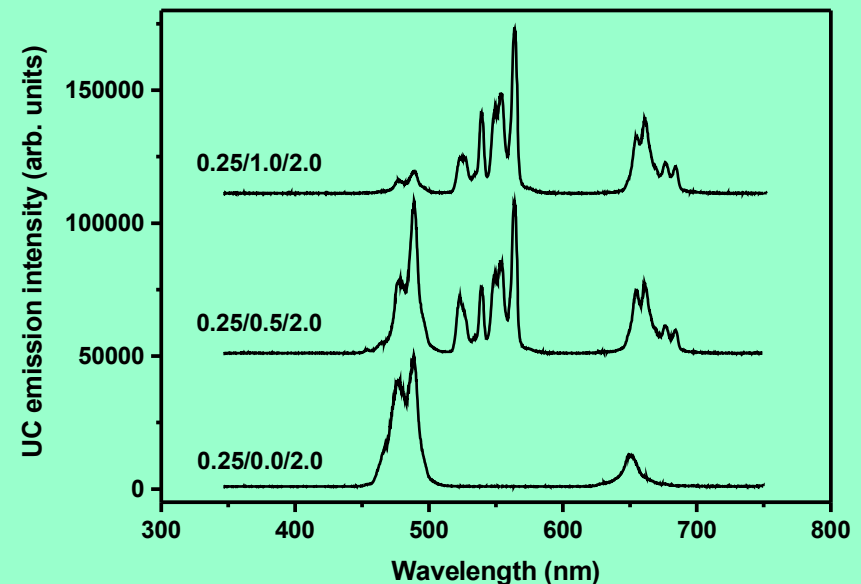


TRs em NCs de silicato de ítrio

■ Diagrama de CAE (tri-dopado)



■ Espectro de emissão de CAE

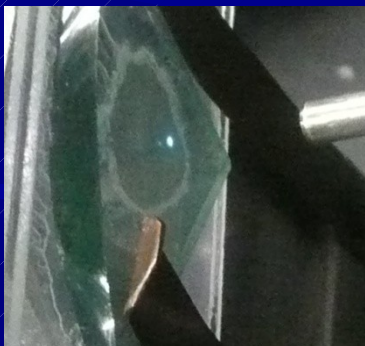


Variações de cor

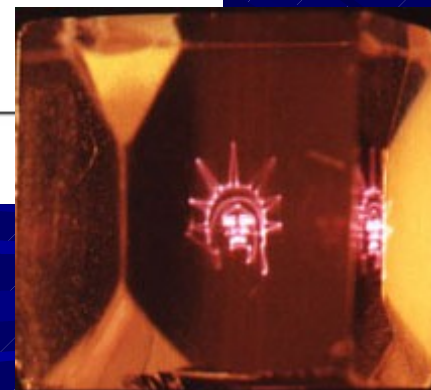
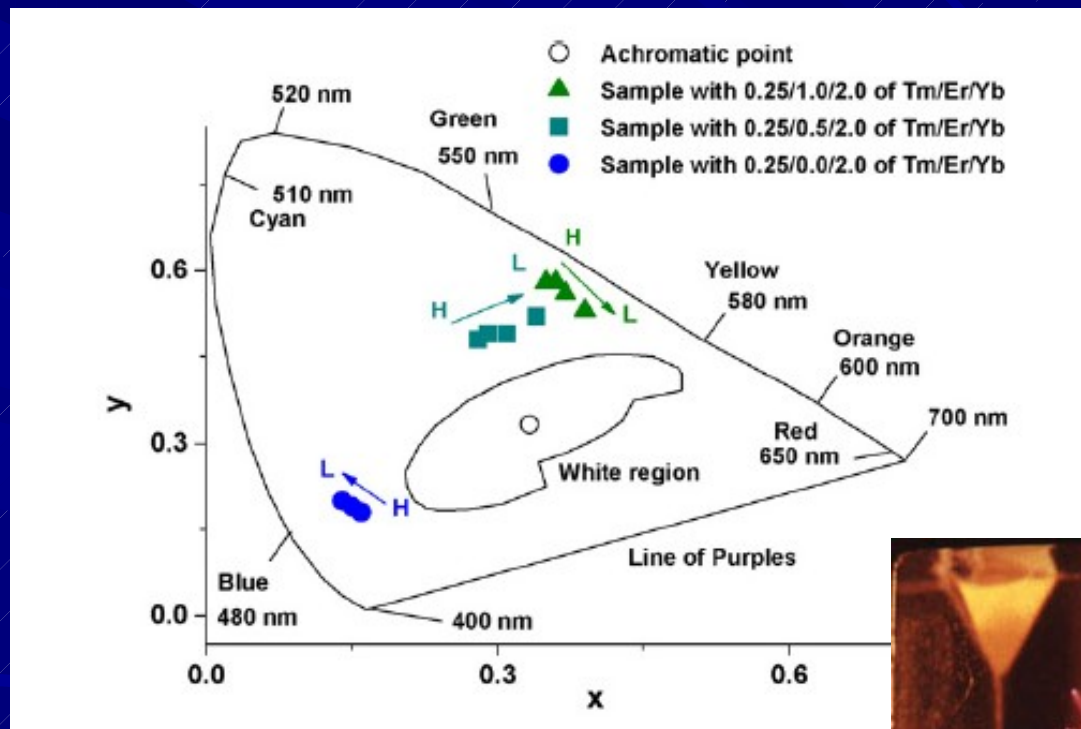
Luzes apagadas



Luzes acesas



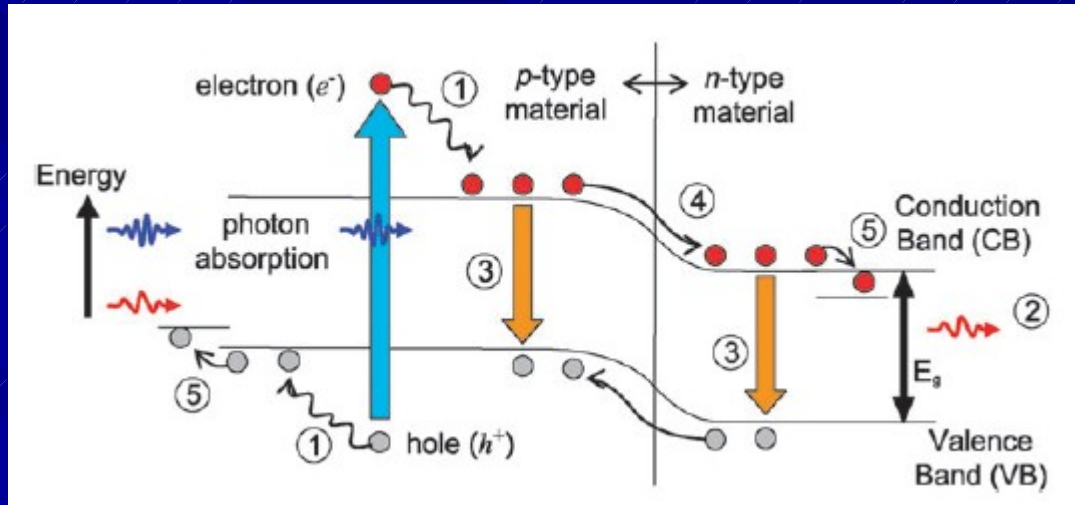
TRs em NCs de silicato de ítrio



Maciel, Rakov, Guimarães e Carvalho
(Mater. Chem. Phys. 2010)

Fonte: Dr. Elizabeth Downing, Stanford

Células solares

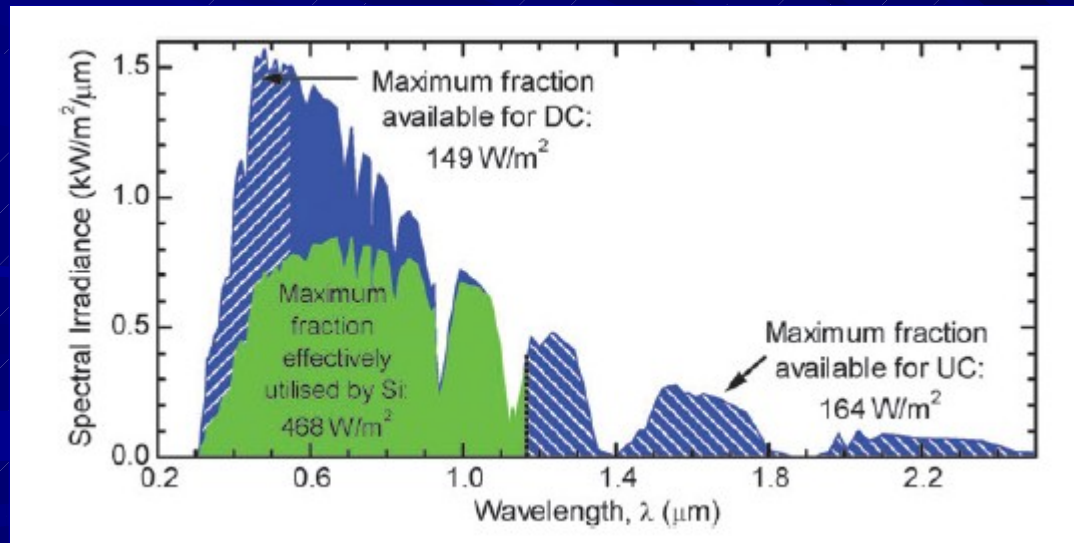


•Mecanismos de perdas:

- (1) Termalização
- (2) Transparência
- (3) Recombinação
- (4) Junção
- (5) Contato

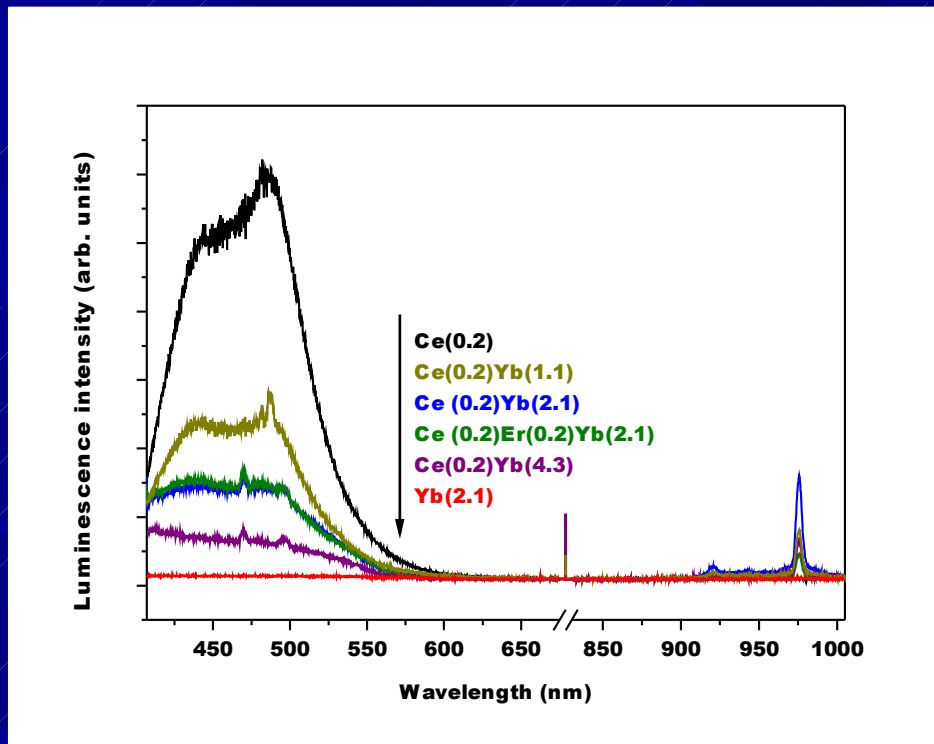
van der Ende, Phys. Chem. Chem. Phys., 2009, 11, 11081–11095

AM1.5G Espectro de luz solar mostrando a fração que é absorvida por dispositivos baseados em silício

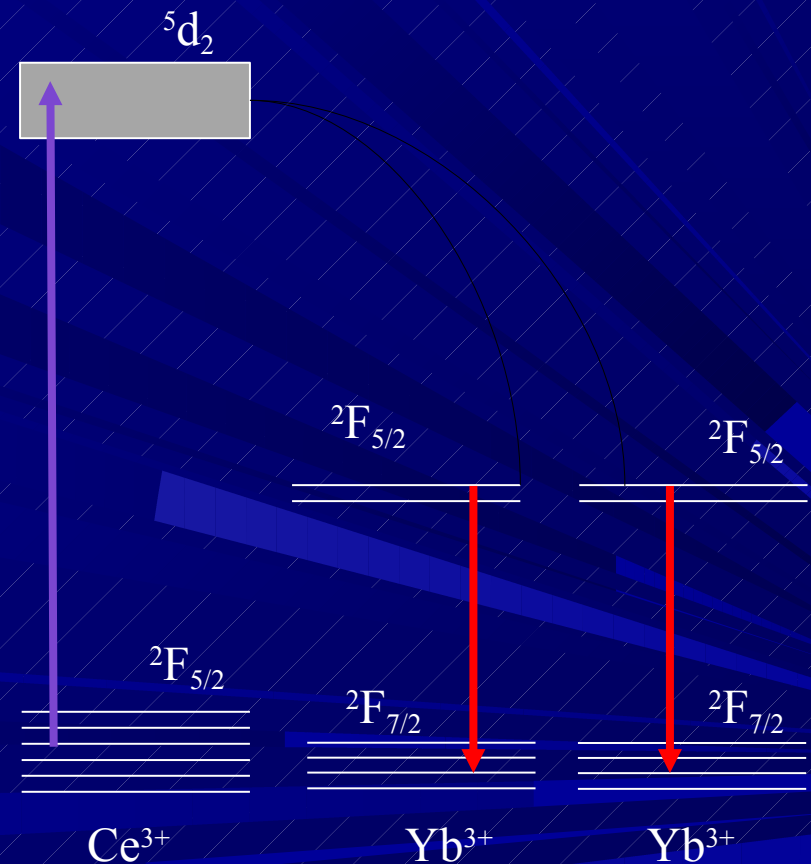


Corte quântico em pós de silicato de ítrio

■ Excitação óptica no uv (355 nm)



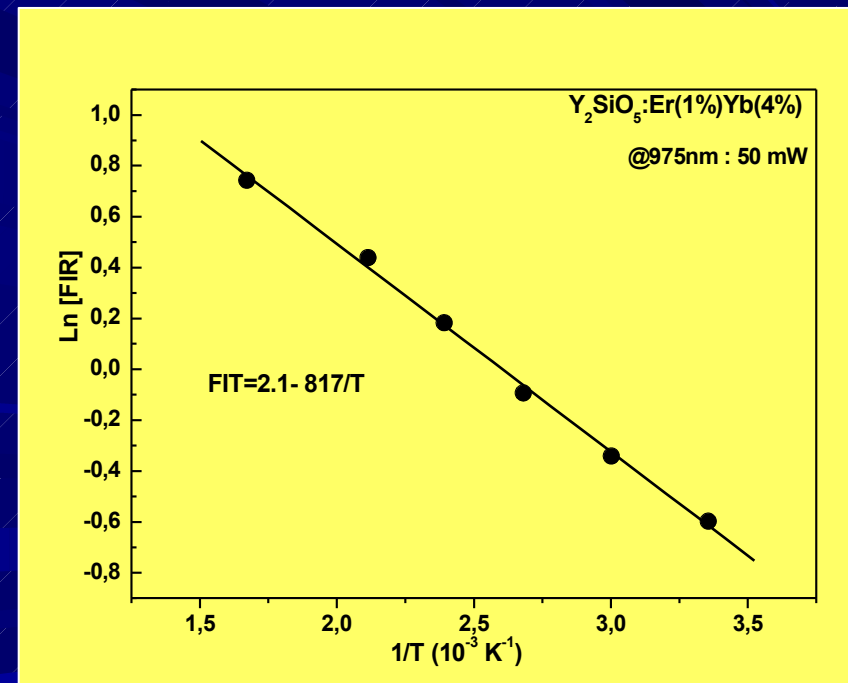
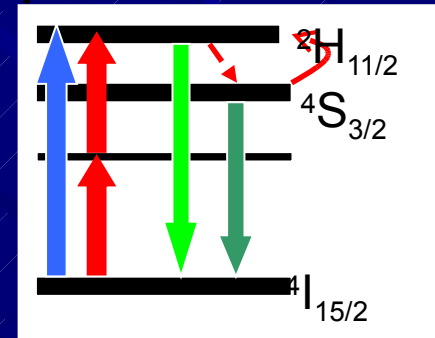
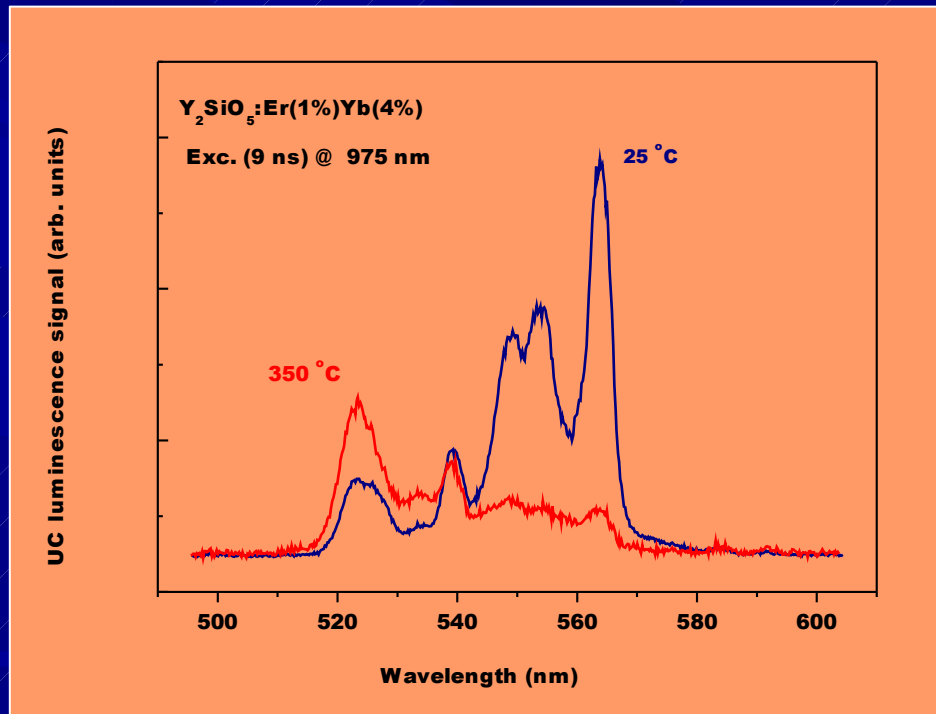
Maciel e Rakov (J. Appl. Phys. 2011)



Sensor óptico de temperatura

TRs em NCs de silicato de ítrio

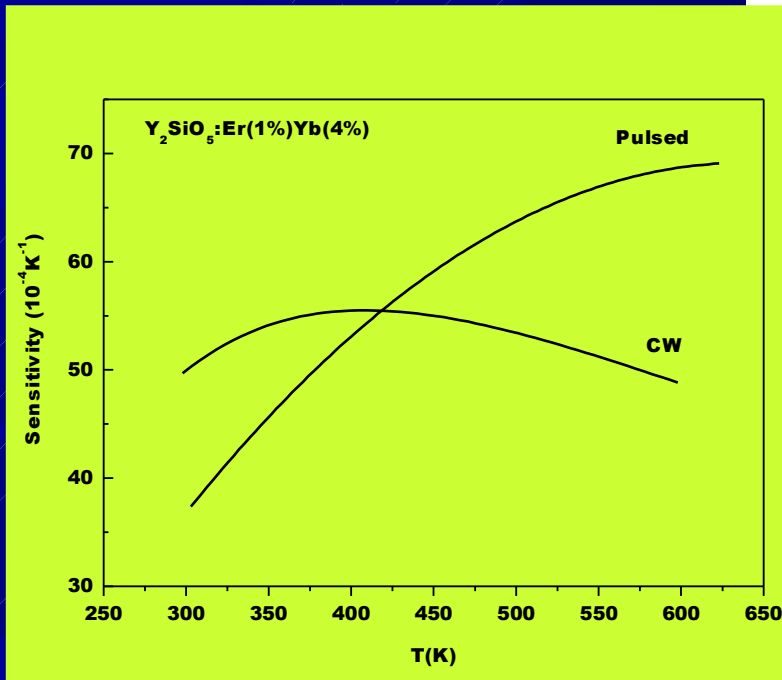
■ Dependência da CAE com a temperatura



$$FIR = \frac{I_2}{I_1} = \frac{c_2(\nu_2) p_2^r \nu_2 N_2}{c_1(\nu_1) p_1^r \nu_1 N_1} = C \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)$$

Sensor óptico de temperatura

■ Sensitividade



■ Estado da arte

Table I. FIR parameters for Er³⁺/Yb³⁺ co-doped materials (gl = glass, nw = nanowires, np = nanoparticles, and μ s = microspheres) and sensitivities of materials as thermal sensors at 37 °C.

Material	B	$\Delta E/k_B$ (K)	S (10 ⁻⁴ K ⁻¹)	Ref.
Fluorophosph. (gl)	1.54	559	15	11
Ga ₂ S ₃ :La ₂ O ₃ (gl)	8.85	928.9	43	13
Gd ₂ O ₃ (nw)	16	1007	65	15
Al ₂ O ₃	9.68	964.1	44	16
Silicate (gl)	3.65	592.6	33	17
Silicate (gl)	7.29	1289.1	15	18
Phosphate (gl)	1.58	523.1	16	20
NaYF ₄ (np)	5.70	1028	22	26
Zbyban	3	1300	6	35
Phosphate (μ s)	14.42	1152	42	36
Gd ₂ O ₃ (np)	3.19	746.4	27	42
LiNbO ₃	32.45	1250	75	This work

Imagem

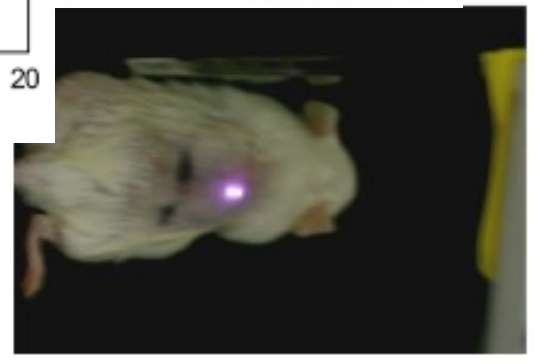
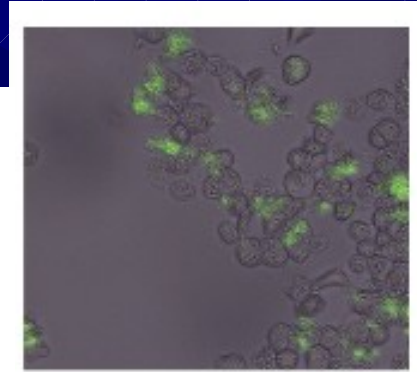
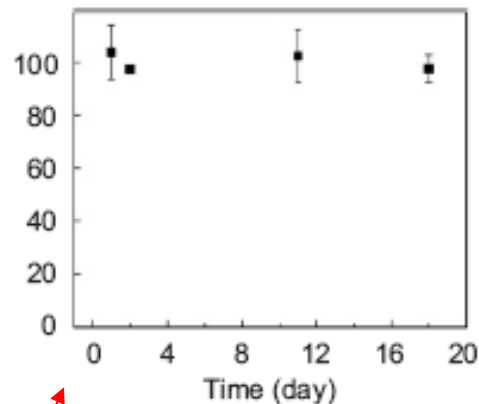
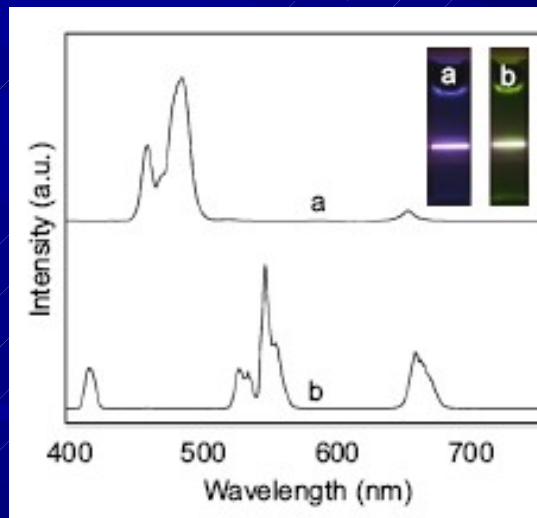
Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals

Dev K. Chatterjee^a, Abdul J. Rufaihah^a, Yong Zhang^{a,b,*}

^aDivision of Bioengineering, National University of Singapore, Singapore 117574, Singapore

^bNanoscience and Nanotechnology Initiative, National University of Singapore, Singapore 117576, Singapore

Biomaterials 29 (2008) 937–943



Não há fotodegradação, como em marcadores orgânicos

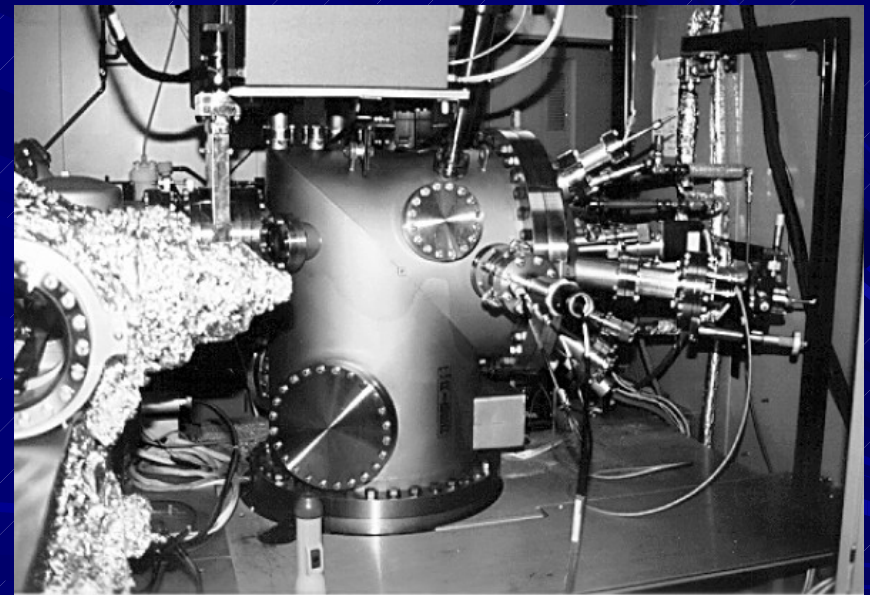
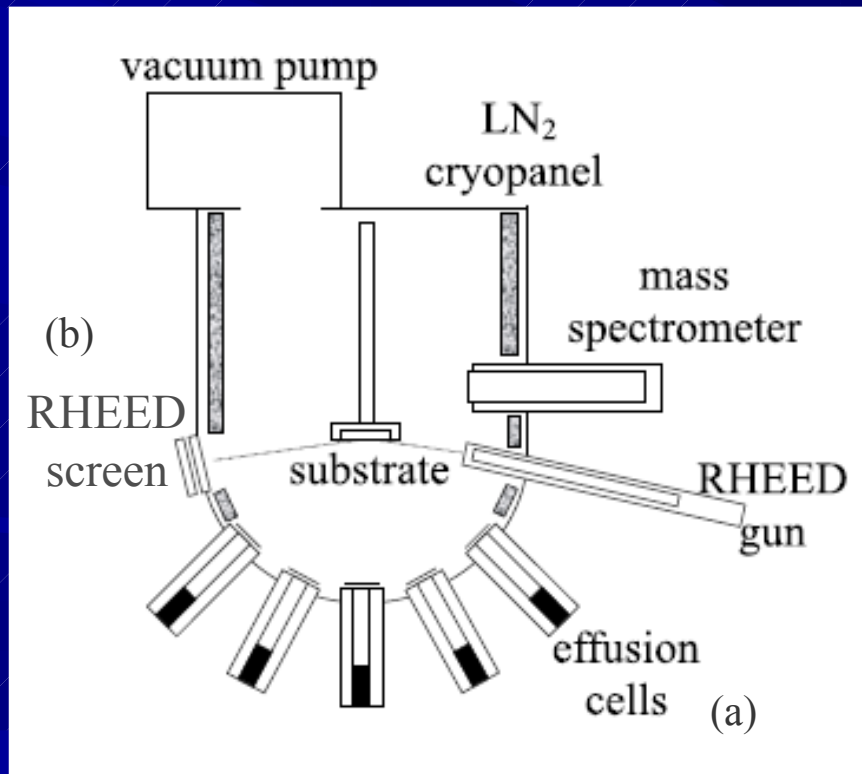
Síntese e caracterização de nanomateriais



Crescimento epitaxial* de filmes finos

*sobre um substrato

Feixe molecular (MBE)

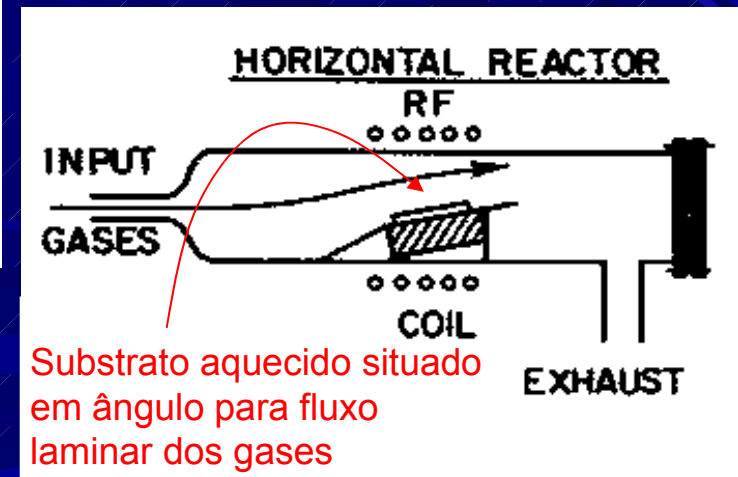
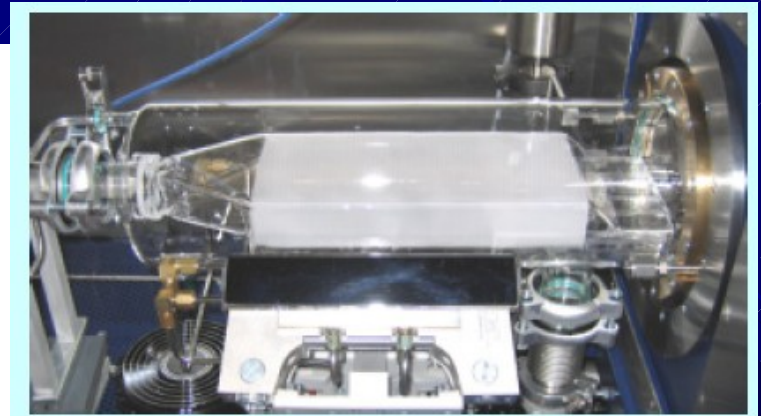
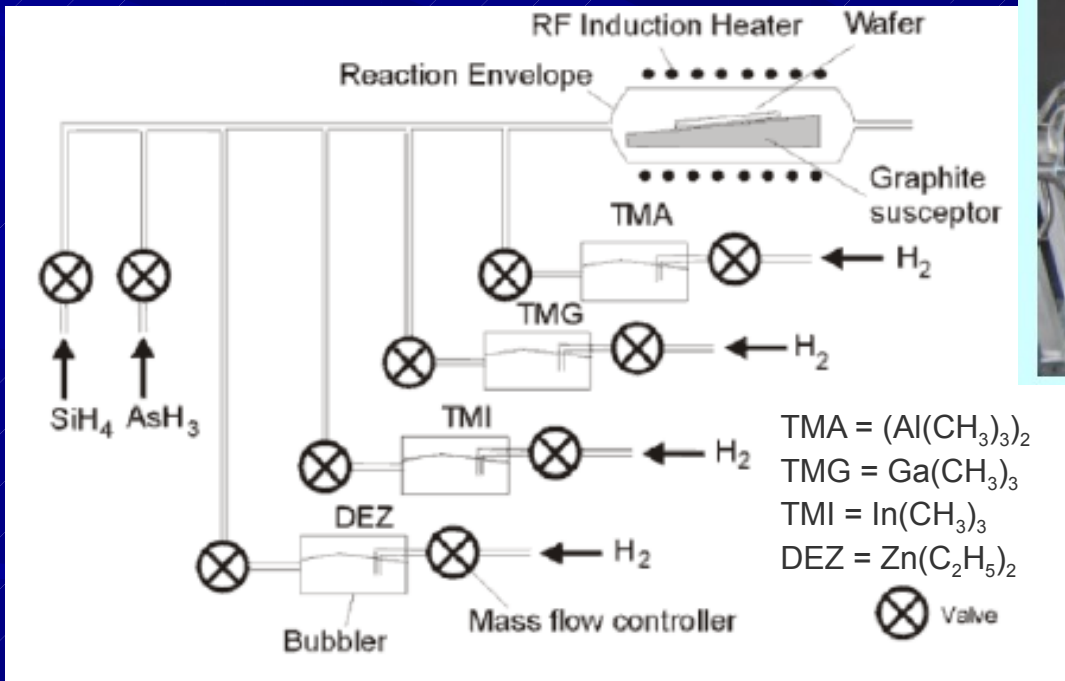


(a) Feixe de partículas

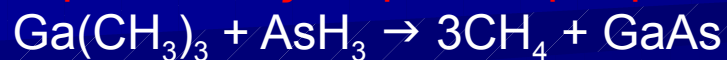
(b) Monitoramento do crescimento superficial por difração de elétrons

Crescimento epitaxial de filmes finos

Deposição por vapor químico

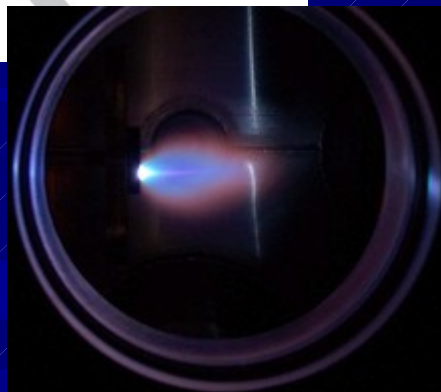
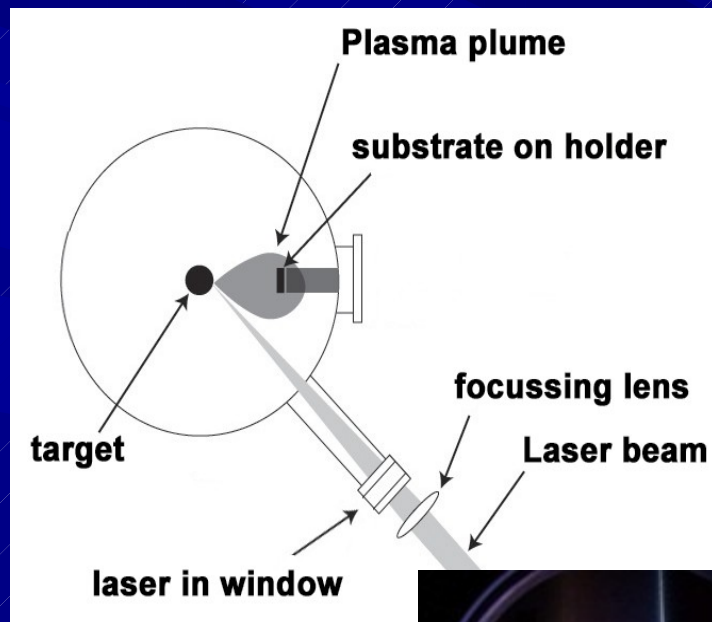


Exemplo de reação química por pirósile:

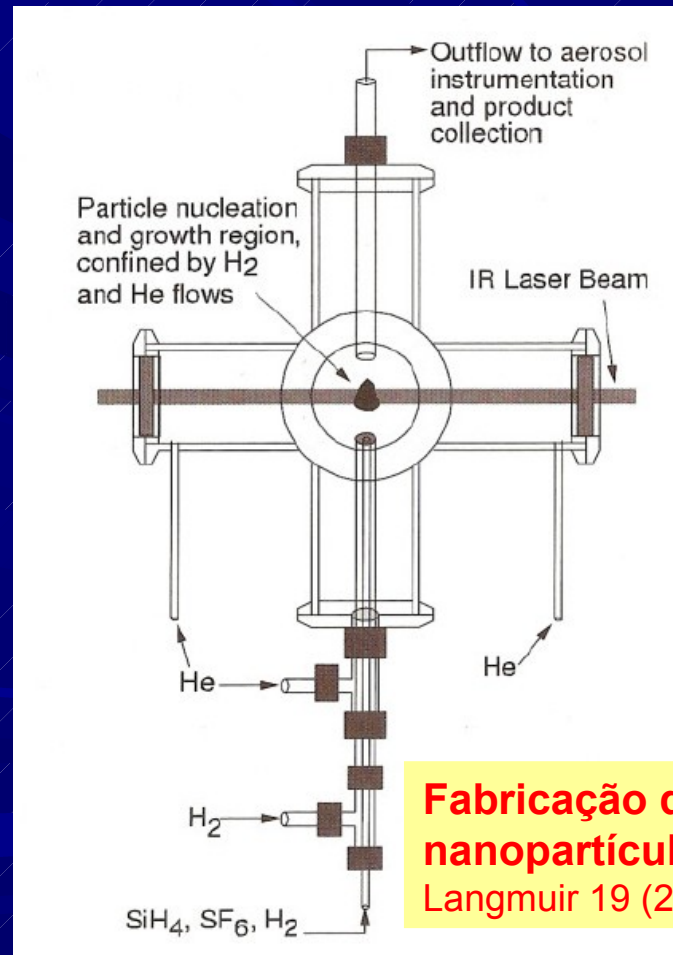


Filmes finos produzidos por deposição assistida por laser

PLD (pulsed laser deposition)



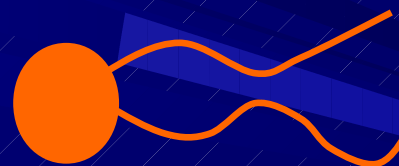
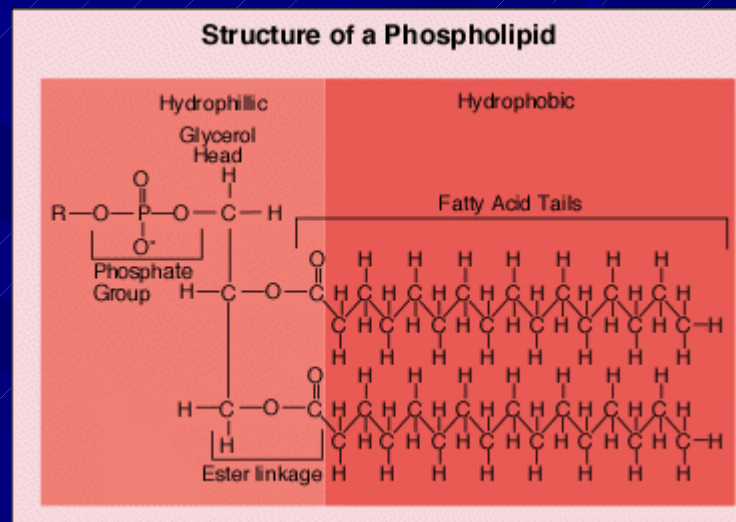
LDCVD (laser driven chemical vapor deposition)



Fabricação de nanopartículas de Si
Langmuir 19 (2003) 8490

Nanoquímica e nanopartículas

Fosfolipídios são biomoléculas **anfifílicas**. Em solução aquosa, esses **surfactantes** formam agregados automontáveis. Os fosfolipídios formam a membrana celular e permitem a difusão de pequenas moléculas (exceto água e íons) através da membrana.



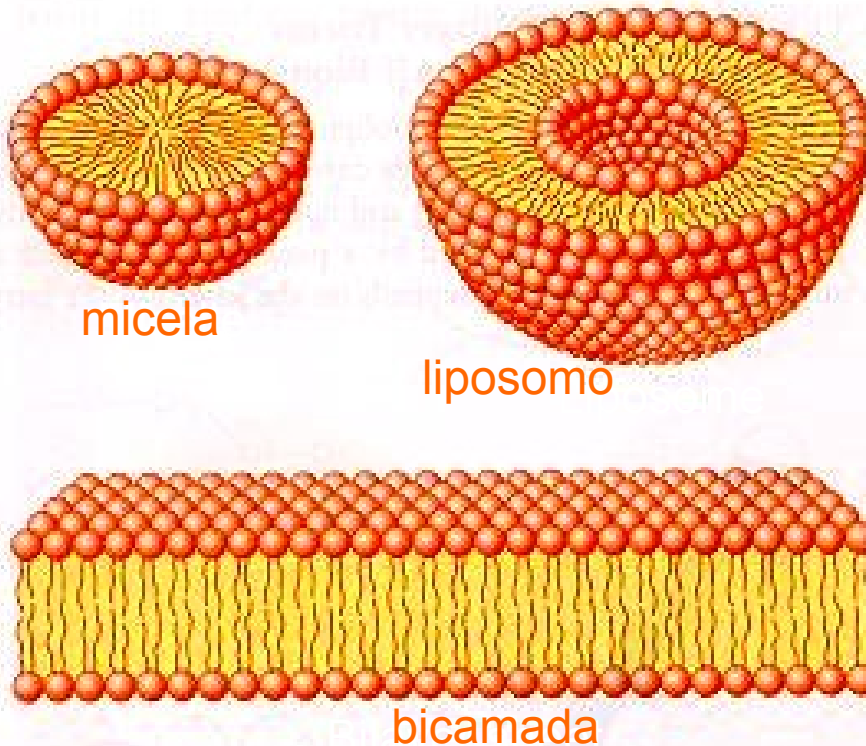
Representação do surfactante com cabeça hidrofílica e calda hidrofóbica

Anfifílico → parte hidrofóbico e parte hidrofílico

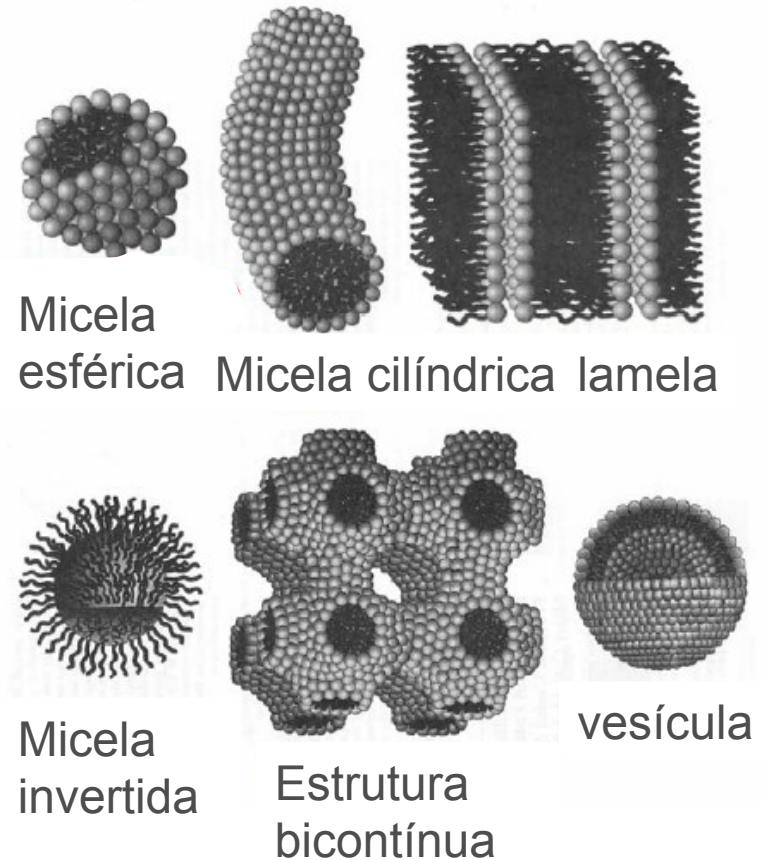
Surfactante → agente que diminui a tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis

Nanoquímica

Seção reta de três estruturas básicas que podem ser formadas a partir da dispersão de surfactantes em solução aquosa...

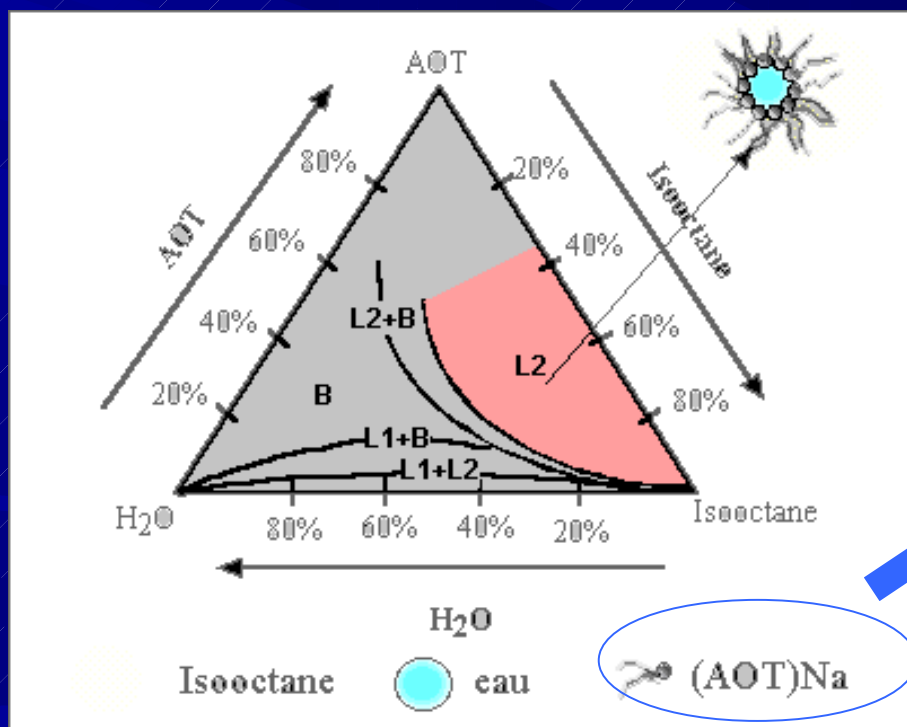


... E outras estruturas...



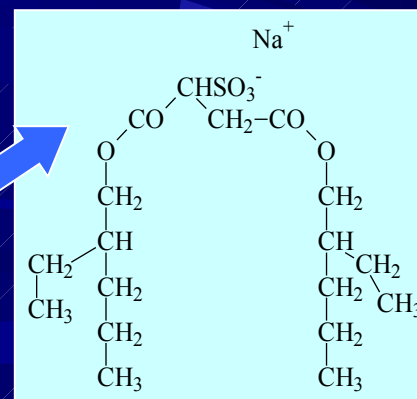
Nanoquímica

- Sistemas ternários: água, óleo e surfactante
 - Parâmetro de interesse: $w = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$



Fase micela inversa: $w = 0 - 60$
 Para $w > 10$ temos que o tamanho da micela segue uma relação linear com w :

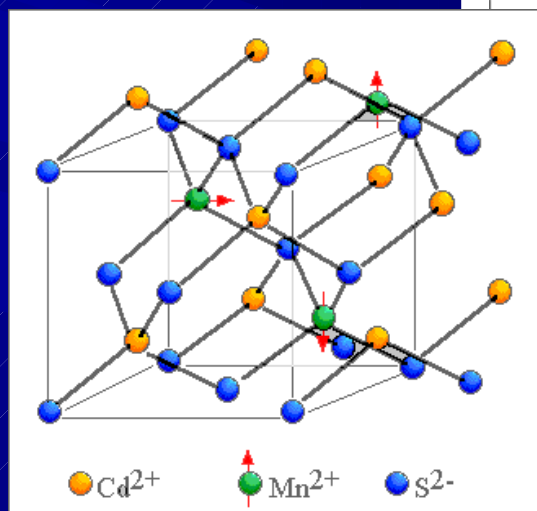
$$R \text{ (nm)} = 0.15 w$$



AOT (surfactante)

L1: Fase micela direta; L2: Fase micela inversa; B: Fase lamelar

Nanoquímica



Solução A:

S^{2-}

120 x

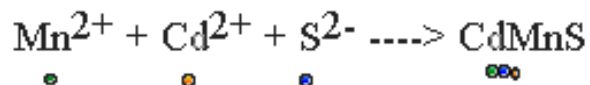
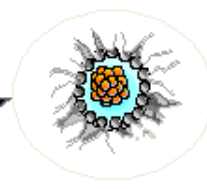


7,5ml

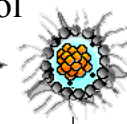
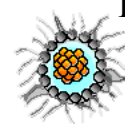
Solução B:

$\text{Cd}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$

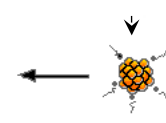
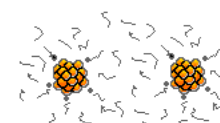
900ml



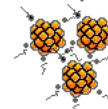
Dodecantiol



Lavagem com
etanol



Dispersão
em solvente
para
estudos das
prop.
ópticas



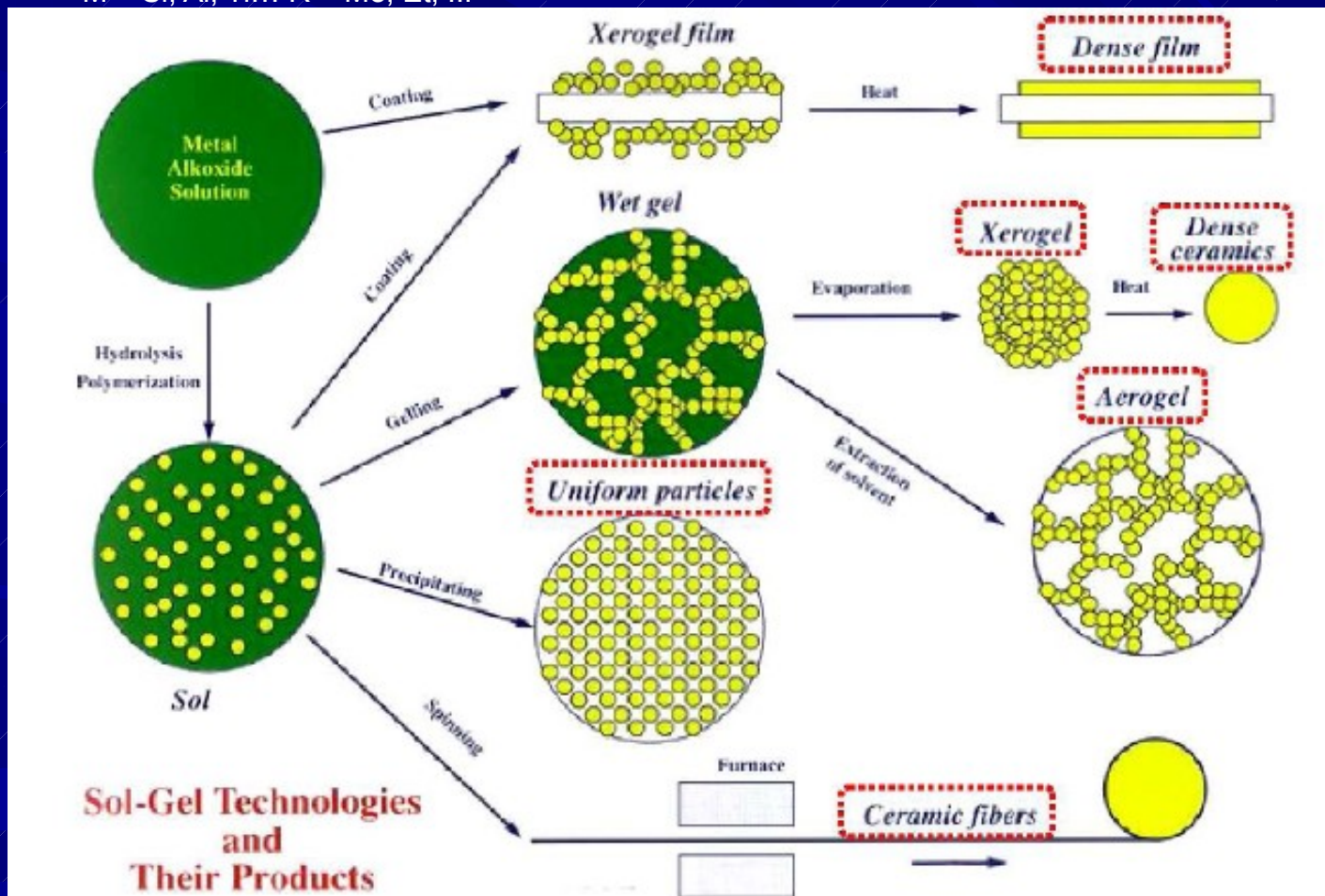
Pó para estudos
estruturais e prop.
magnéticas

Síntese de nanopartículas por técnica de sol-gel

Hidrólise: $(M - OR) + H_2O \rightarrow (M - OH) + ROH$

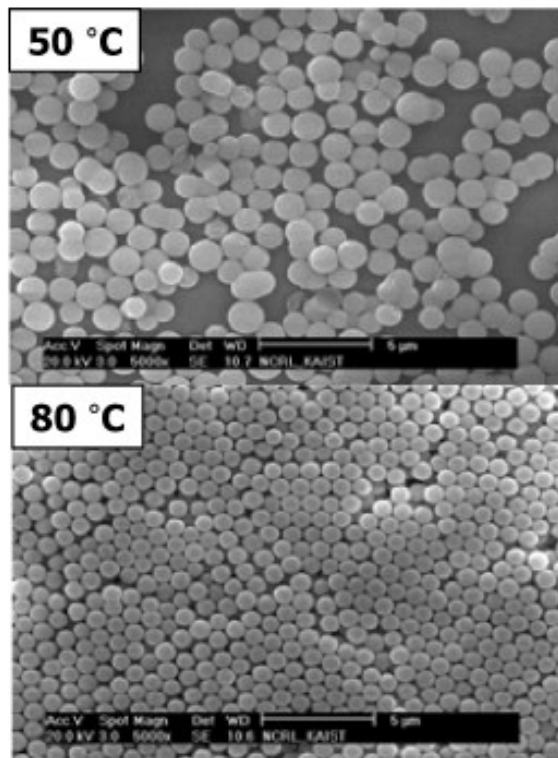
Condensação: $(M - OH) + (M - OR) \rightarrow (M - O - M) + ROH$

M = Si, Al, Ti... R = Me, Et, ...



Síntese de nanopartículas por técnica de sol-gel

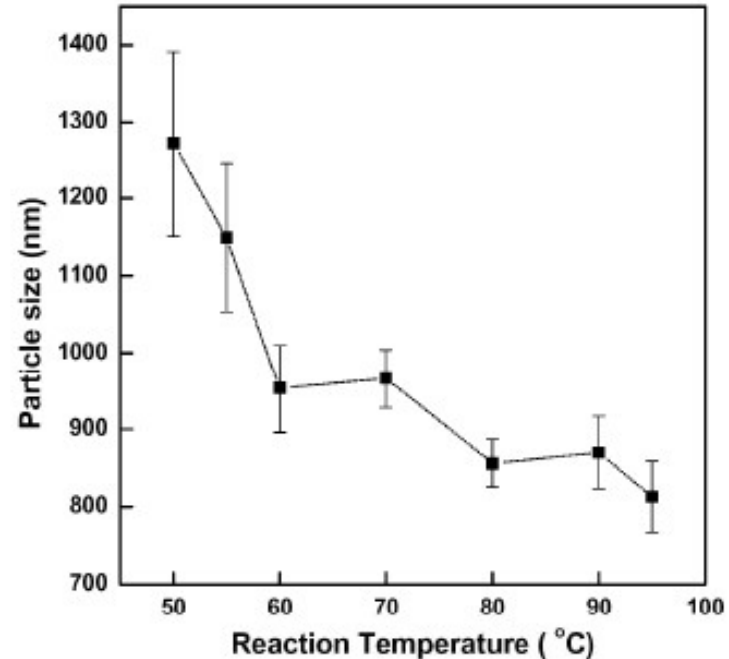
Nanopartículas de óxido de silício, diferentes temperaturas de nucleação



• $[MTMS]=0.6M$, $[NH_3]=1M$

MTMS; Methytrimethoxysilane

• Particle size vs. Rx Temp.

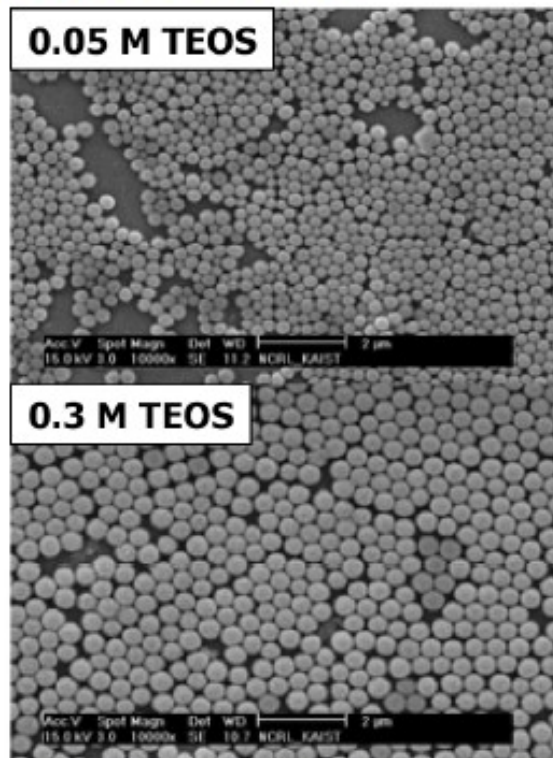


- Temp. $\uparrow \rightarrow$ Reaction rate $\uparrow$
 - $\rightarrow$ Nucleation time $\downarrow$
 - $\rightarrow$ Size Distribution $\downarrow$

Síntese de nanopartículas por técnica de sol-gel

Nanopartículas de óxido de silício, diferentes concentrações de precursor

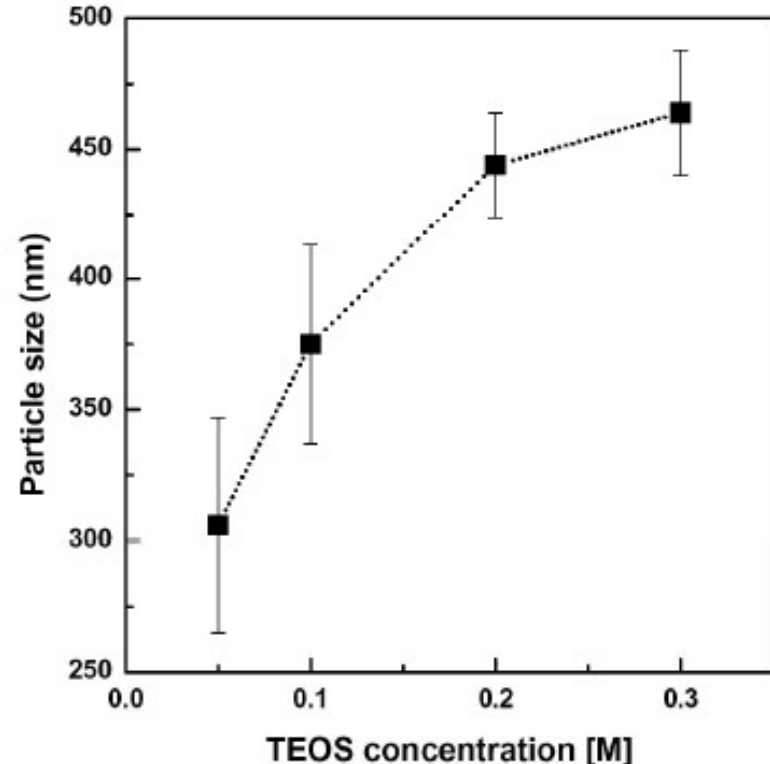
- **Stober Method**



- $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}=0.2$, $[\text{NH}_3]=0.7\text{M}$, 22°C

TEOS : Tetraethoxyorthosilicate

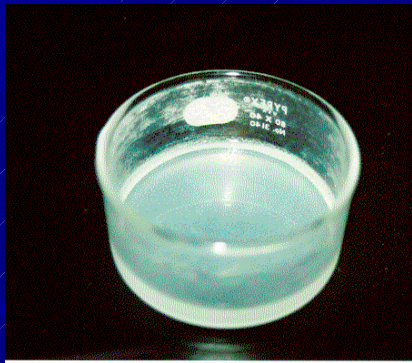
- **Particle size vs. TEOS Conc.**



- **Conc. of TEOS $\uparrow$ $\rightarrow$ Particle size $\uparrow$**

Síntese de nanopartículas por técnica de combustão simples

Metais óxidos hidratados misturados a água e comburente (uréia ou hidrazina).



Aquecimento acima de uma certa temperatura induz a combustão com queima dos reagentes. O produto final é um pó.



✓ Fácil e barato, grande quantidade de produto final (pó)

✗ Não é possível controlar a morfologia, o tamanho e as proporções das fases cristalinas



Caracterização de nanomateriais

■ Difração de raios-X

- Fases cristalinas do material
- Parâmetros da célula unitária e simetria da rede
- Tensão residual
- Textura
- Tamanho do cristalito
- Análise *in-situ*

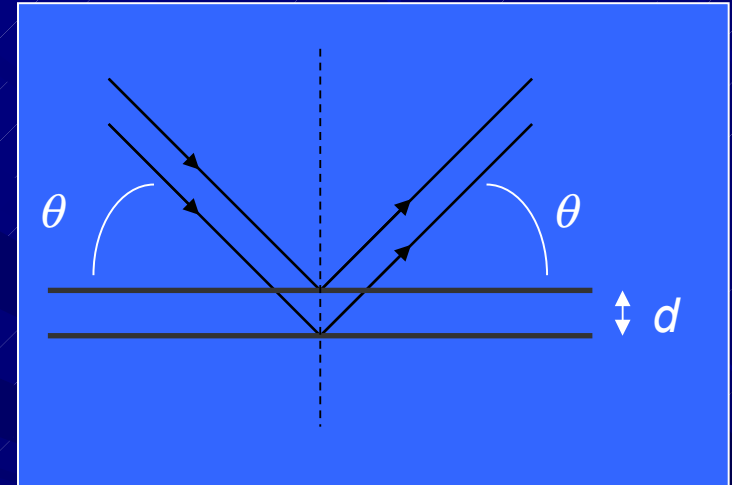
Caracterização de nanomateriais

■ Difração de raios-X

→ Difração ocorre quando um objeto em um arranjo periódico espalha radiação de forma coerente, produzindo interferência construtiva em ângulos específicos.

→ Os elétrons dos átomos em um cristal são os centros espalhadores.

→ O comprimento de onda do raio-X é da ordem do espaçamento entre átomos na rede.

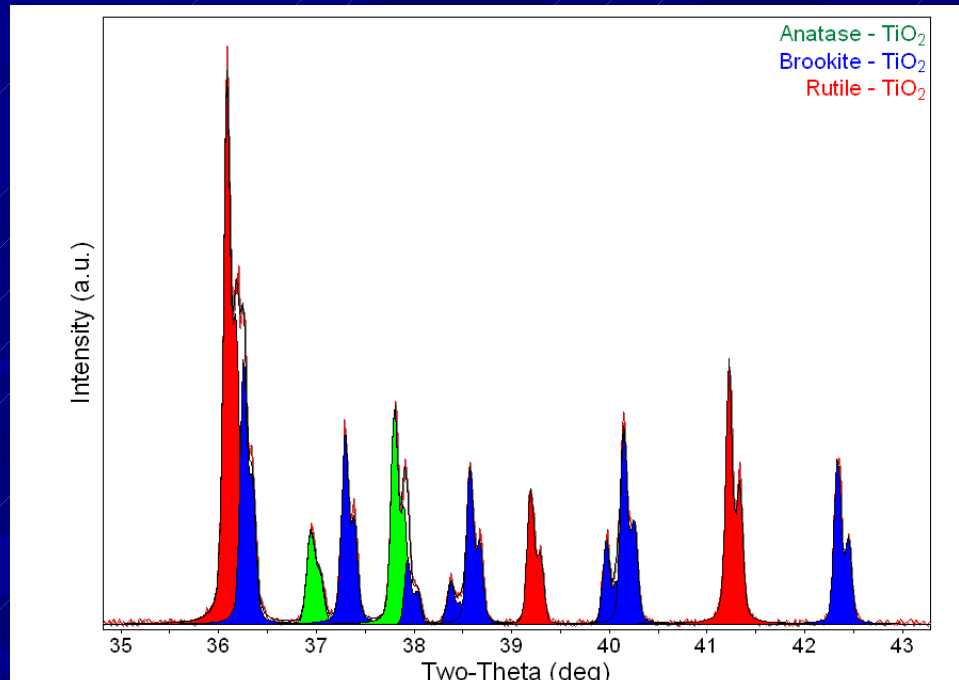


Para planos atômicos paralelos com espaçamento d_{hkl} , ocorre interferência construtiva quando a **lei de Bragg** é satisfeita:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Identificação de fases

- O padrão de difração é único para cada fase.
 - Fases de uma mesma composição química podem apresentar padrões de difração bastante distintos.
 - Identificação através da comparação das intensidades e posições dos picos com dados disponíveis na literatura (banco de dados)

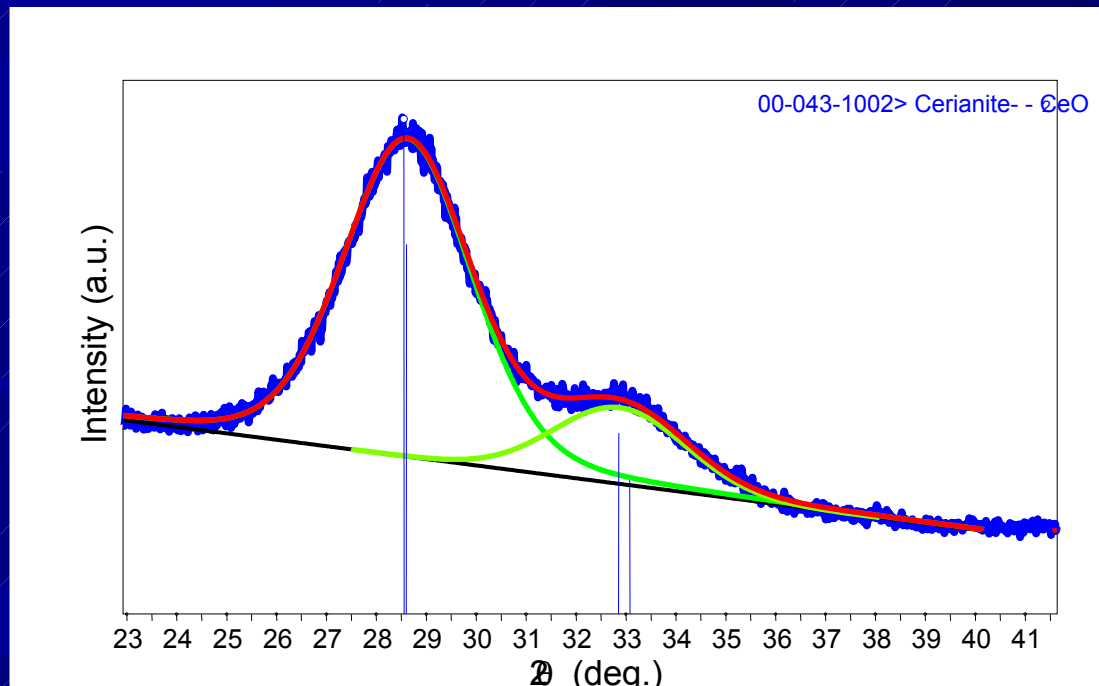


Cálculo do tamanho do cristalito

- Cristalitos menores do que ~120nm produzem alargamento dos picos de difração. Esse alargamento pode ser usado para estimar o tamanho médio de nanocristalitos através da equação de Scherrer:

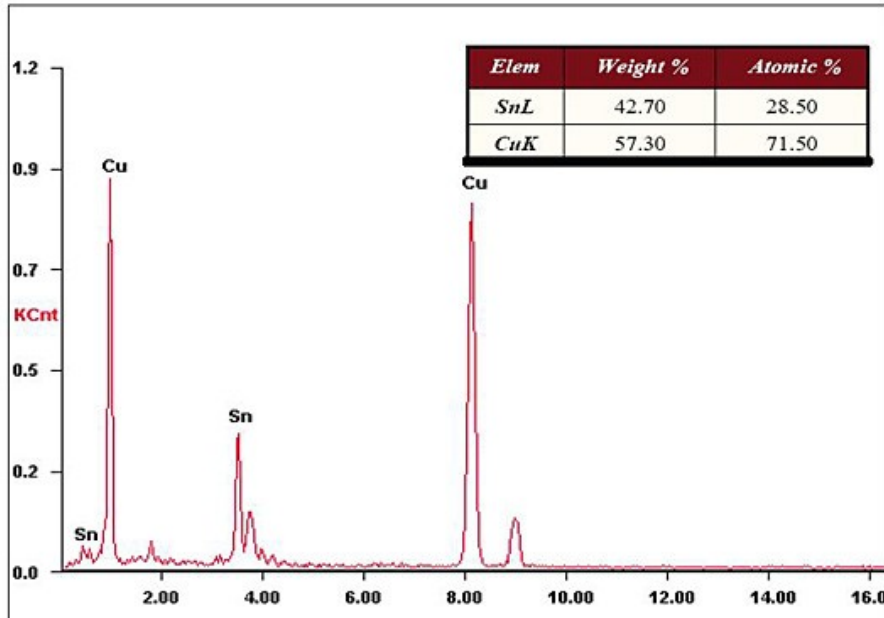
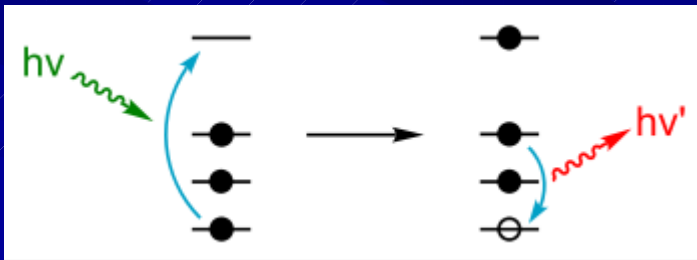
$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

B = Tamanho do grão
 $K = 0.9$
 λ = Comp. de onda do raio-X
 L = Largura a meia altura do pico de difração centrado em θ

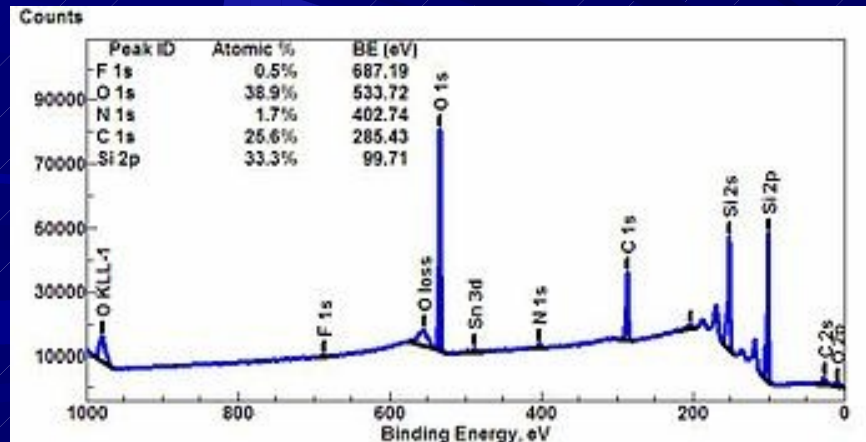
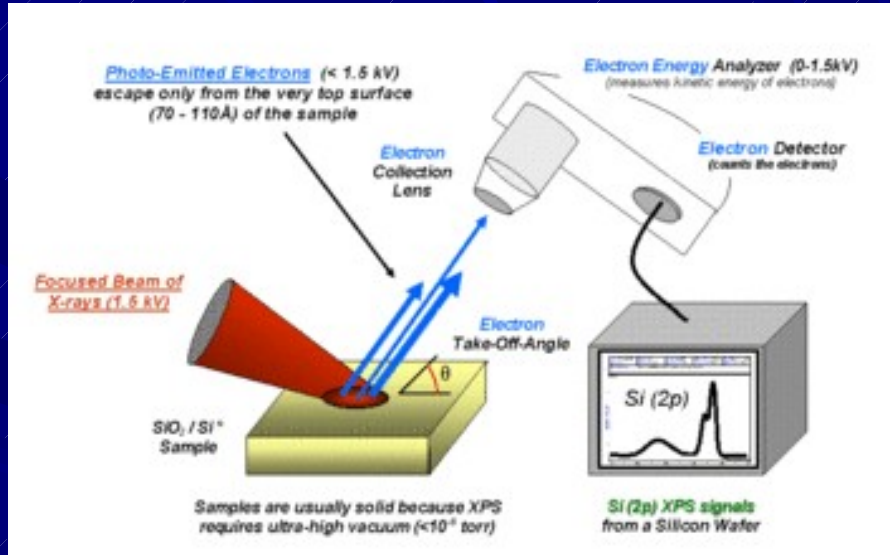


Outras técnicas de raio-x

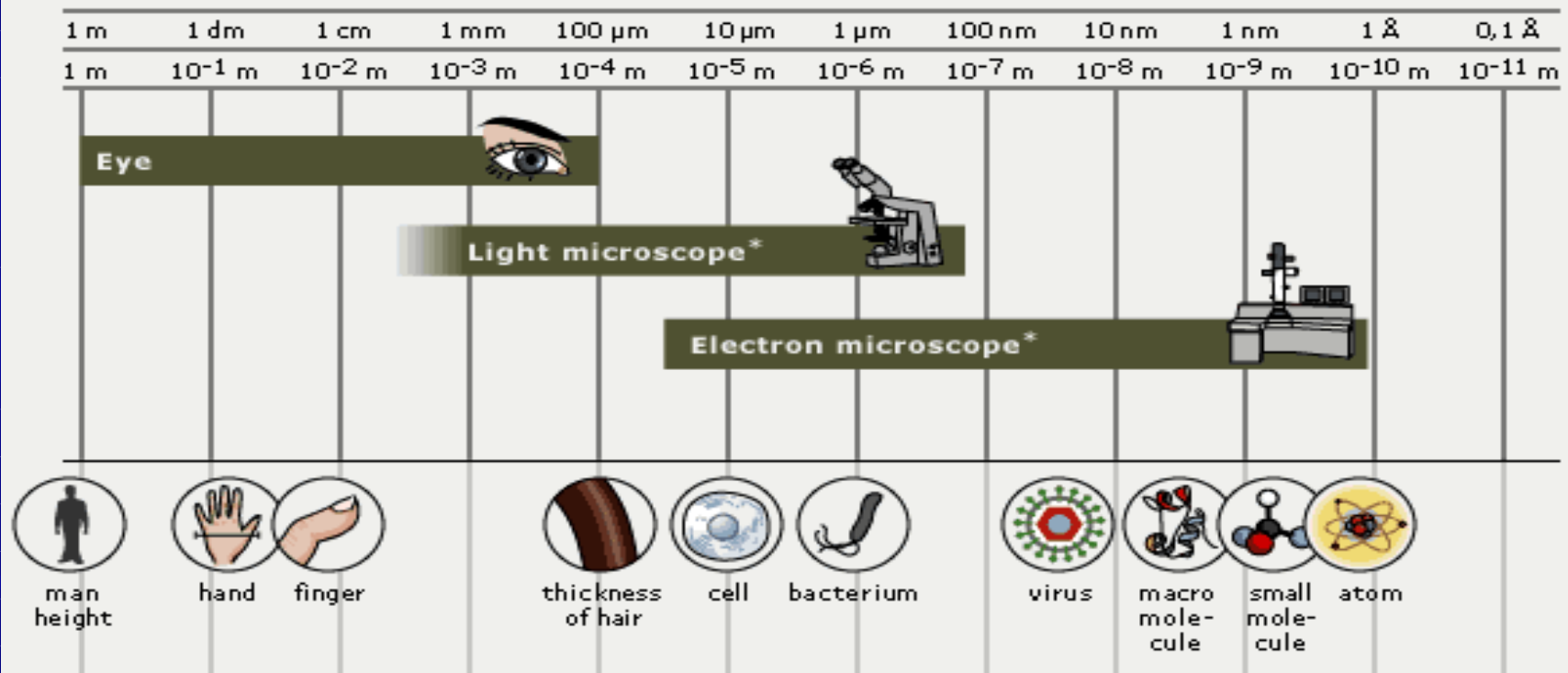
EDX



XPS



Microscopia em Nanoescala



* Light microscope includes phase contrast and fluorescence microscopes. Electron microscope includes transmission electron microscope.

Microscopia de transmissão

Esquema de um microscópio de transmissão

Resolução

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \approx \frac{\lambda}{2NA}$$

– Luz

■ Resolução:

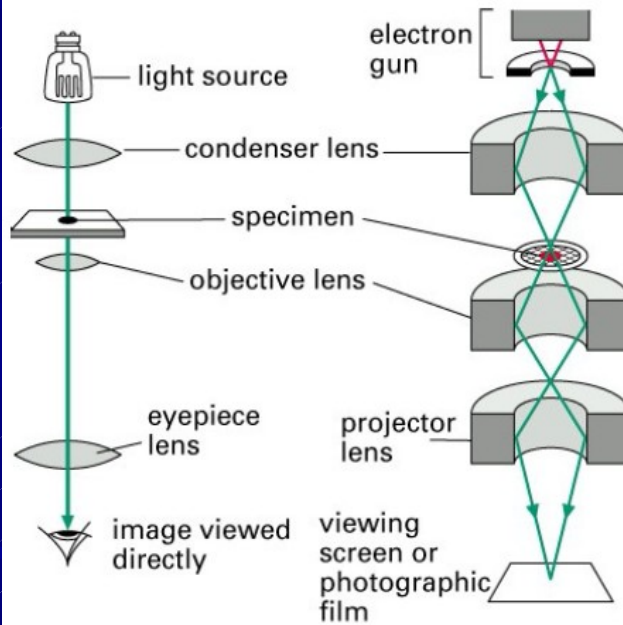
- Centenas de nanômetros.

– Elétrons

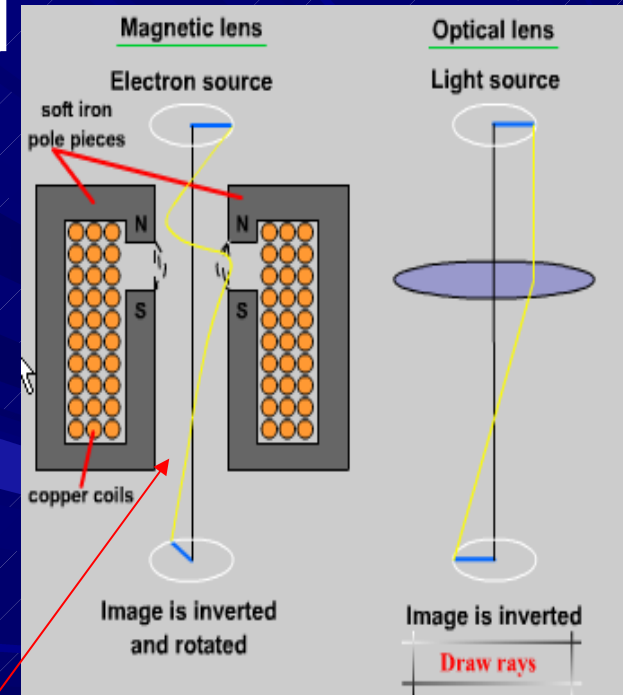
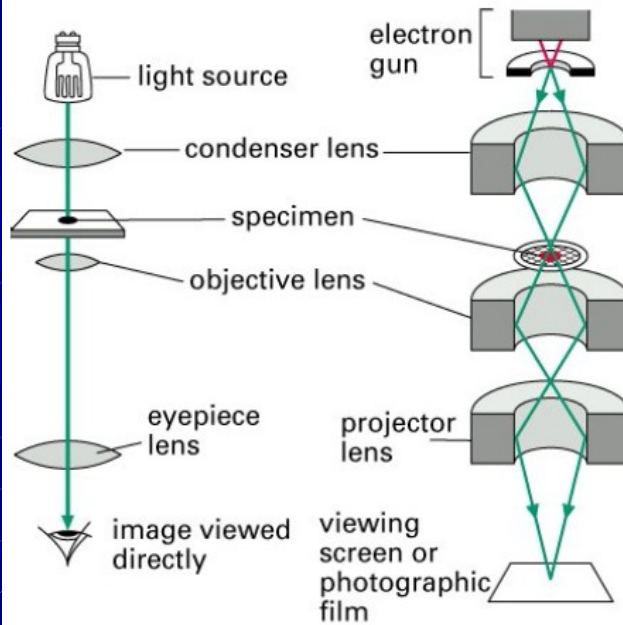
■ Resolução:

- Sub-nanométrica.

óptico



eletrônico



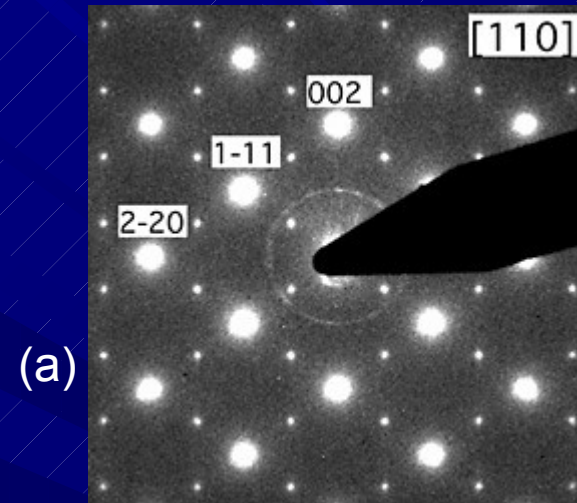
Trajetória helicoidal

Os elétrons são defletidos de acordo com a lei de Lorentz

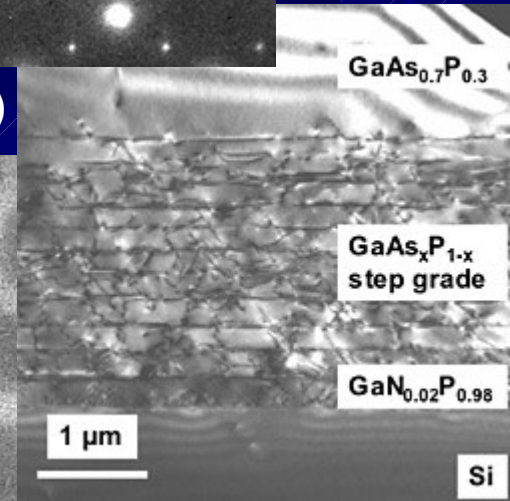
Microscopia de transmissão

■ Através da manipulação das distâncias entre as lentes do sistema é possível obter diferentes tipos de imagens

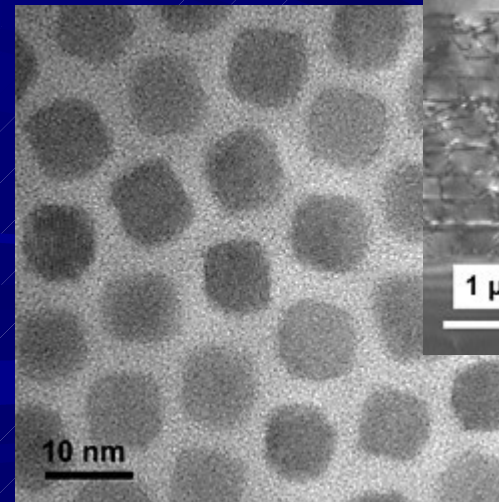
- Padrão de difração de elétrons (a)
- Contraste de amplitude (b)
- Contraste de difração (c)



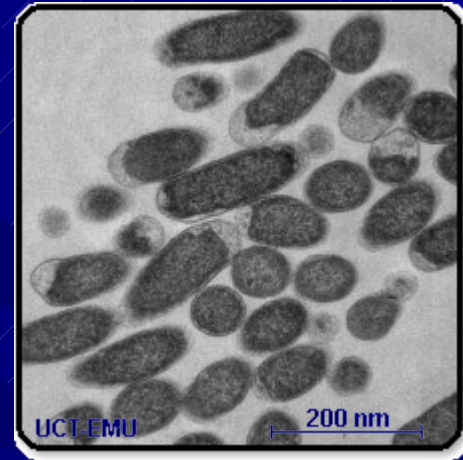
(b)



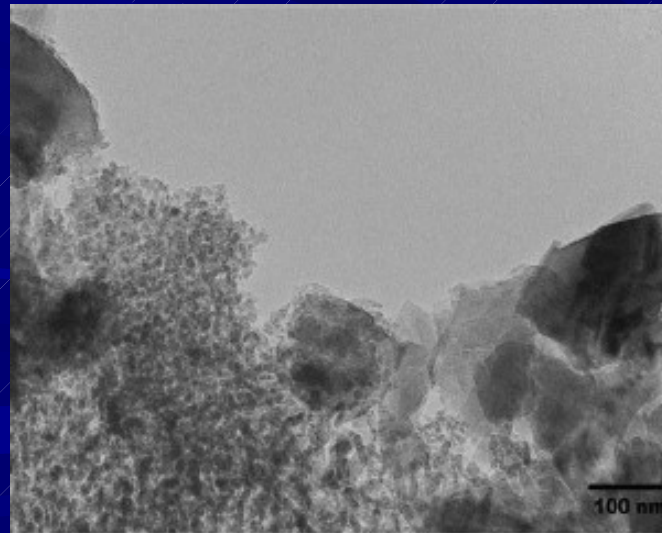
(c)



Microscopia de transmissão eletrônica



Bactéria E-coli

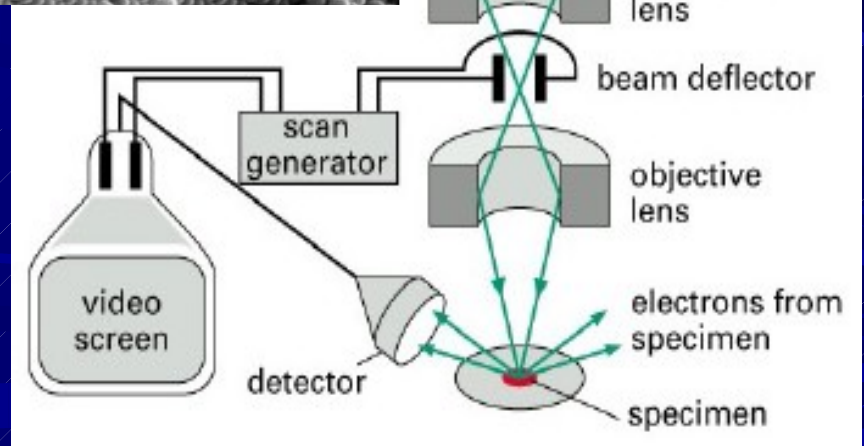
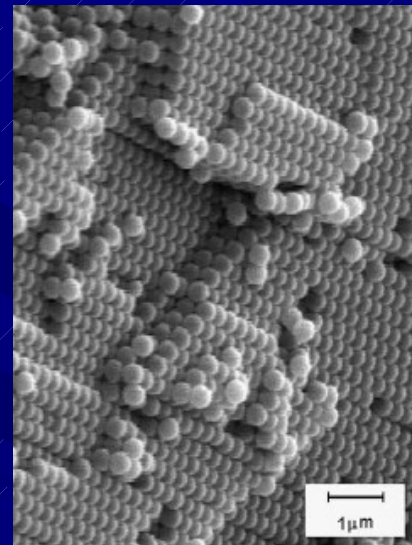


Nanocristais
de óxido de
alumínio

Microscopia de varredura eletrônica

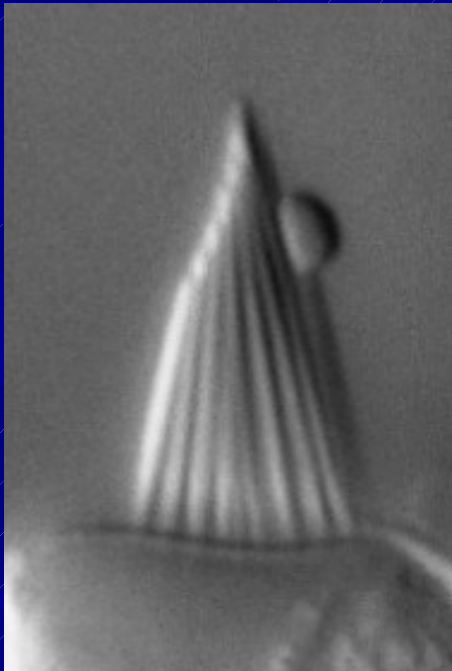
■ Características

- Imagem em 3D
- Exame topográfico (da superfície), cristalográfico, da composição, do caráter elétrico e magnético, etc.
- Resolução típica:
 - 1 a 10 nm.

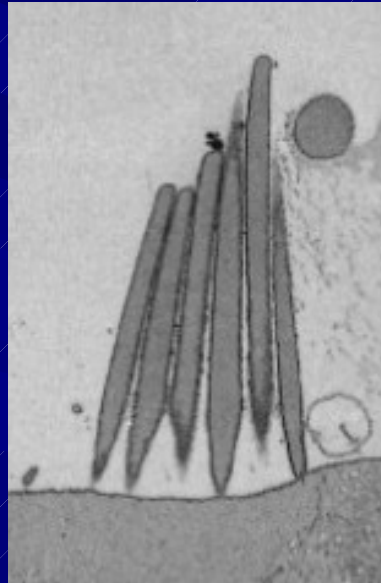


Comparação entre imagens

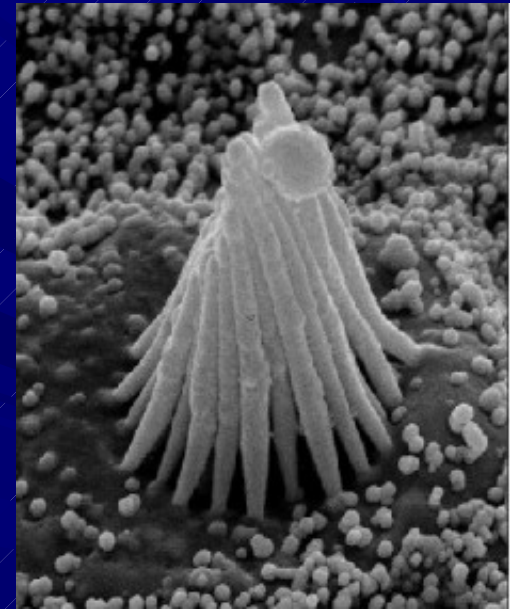
Microscópio óptico



TEM



SEM

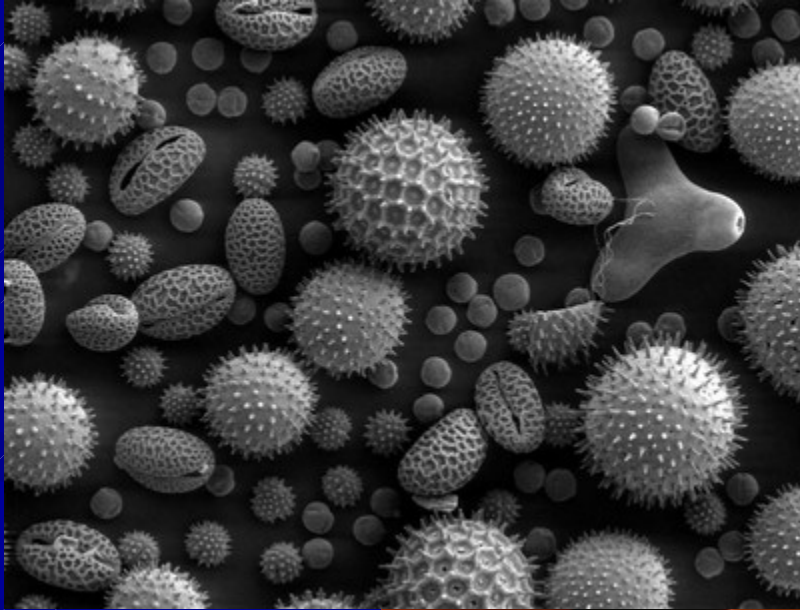


A single hair cell from a frog ear. Hair cells are essential sound and balance detectors in the inner ear.

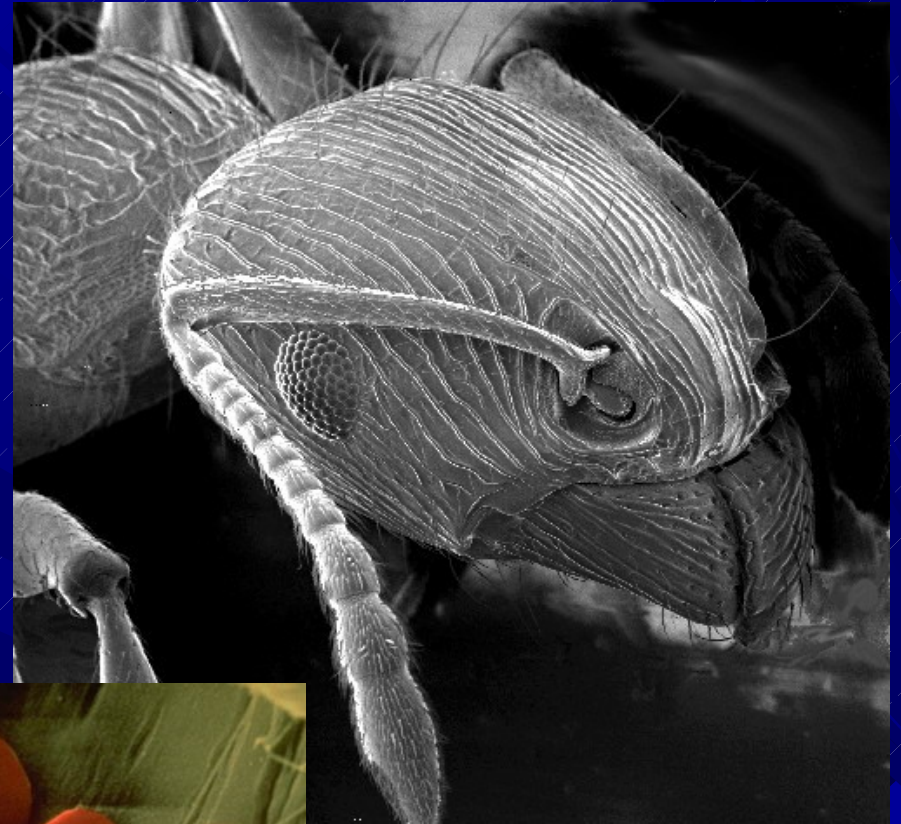
www.mbl.edu

Microscópio	Resolução	Magnificação
Óptico	$\pm 200 \text{ nm}$	$\pm 1000X$
TEM	$\pm 0.2 \text{ nm}$	$\pm 500\,000X$
SEM	$\pm 2 \text{ nm}$	$\pm 200\,000X$

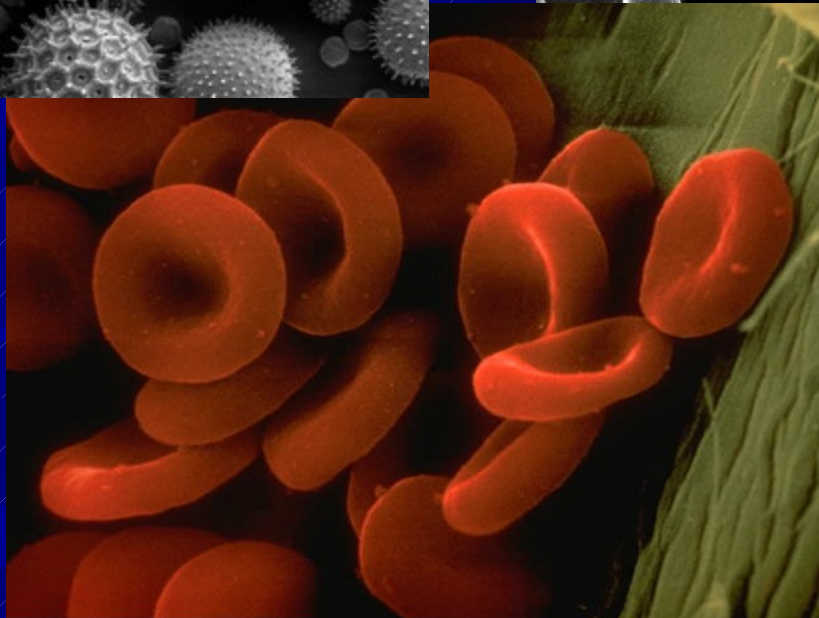
Algumas imagens obtidas com SEM



pólen



formiga

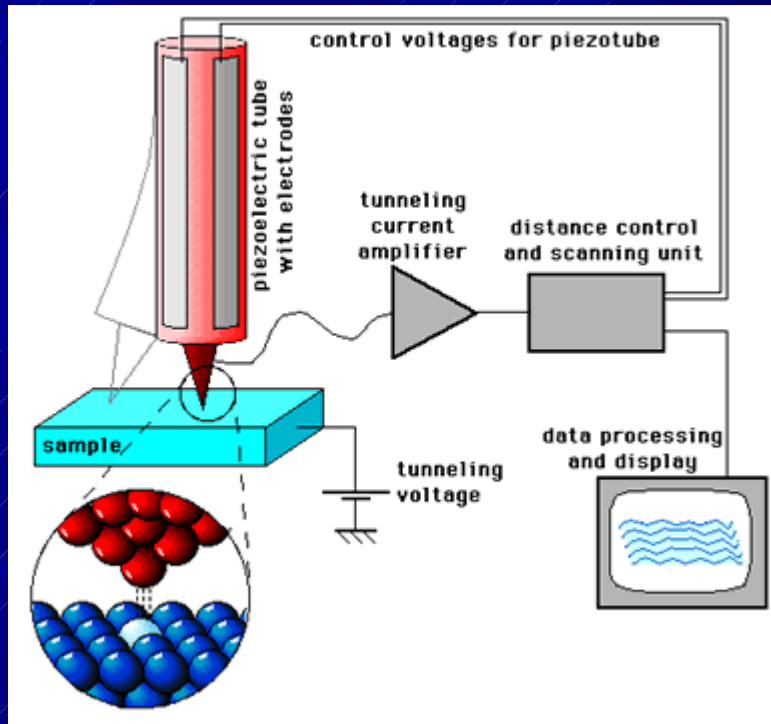


células

Microscópio de tunelamento eletrônico

■ Montagem experimental

■ Características



- Distâncias típicas entre a ponta e a amostra para que haja tunelamento: 0.5-5 nm.
- Intensidades de correntes de tunelamento típicas: 10pA - 1nA
- A **resolução** depende das dimensões da ponta, que idealmente seria apenas um átomo

Imagem de TEM de uma ponta de platina. A barra de escala é 10 nm.

<http://www.physics.purdue.edu/nanophys/uhvstm/tip.html>



Microscópio de tunelamento eletrônico

■ Vantagens

- Resolução vertical melhor do que SEM
- Espectroscopia de átomos individuais
- Experimento não invasivo

■ Desvantagens

- Imagens limitadas a materiais condutores ou semicondutores...

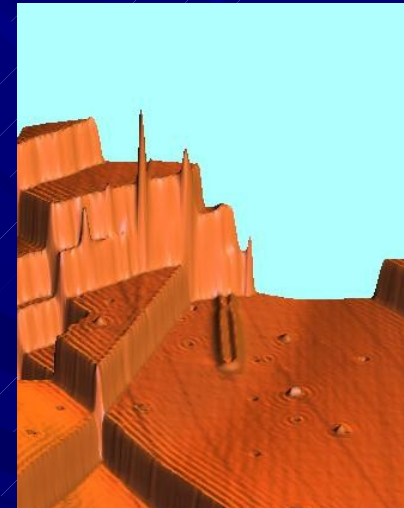
Figuras de mérito:

Resolução vertical e lateral: 0.1 nm

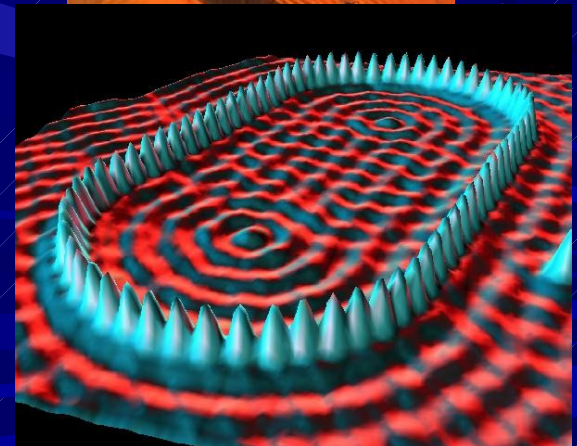
Campo de visão: 100 μ m

■ Imagens

Superfície de cobre



Ondas estacionárias átomos de ferro sobre cobre.



Microscópio de força atômica

■ STM

- Ponta não entra em contato com a superfície da amostra
- Altíssima resolução ($< 1 \text{ nm}$)
- Uso limitado a amostras condutoras ou semicondutoras sólidas.

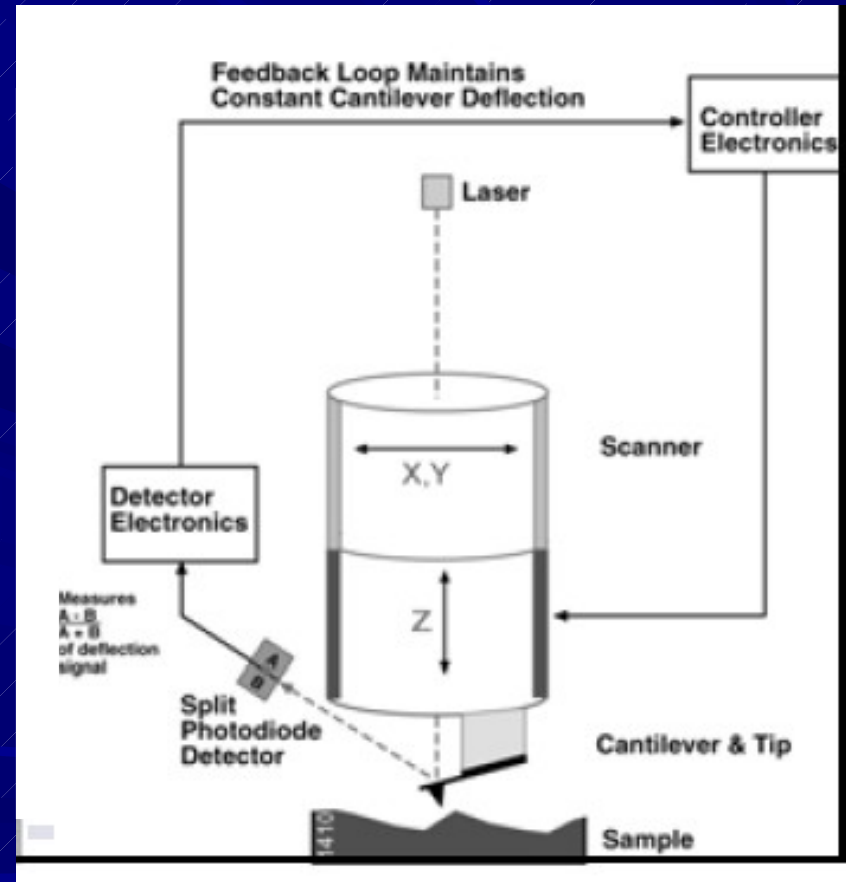
■ AFM

- Ponta entra em contato com a superfície da amostra
- Alta resolução (até 2 nm)
- Uso ilimitado em sólidos, mas com comprometimento para superfícies líquidas.

Microscópio de força atômica

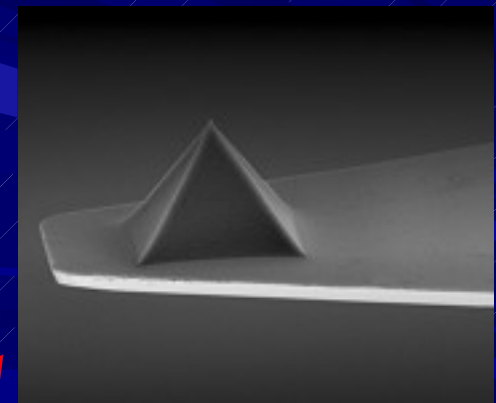
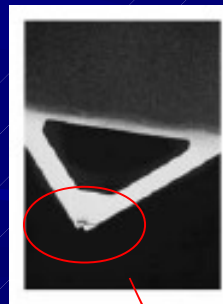
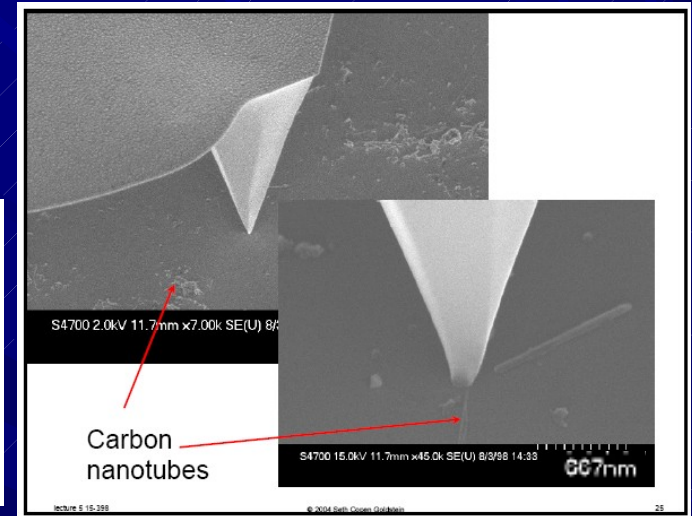
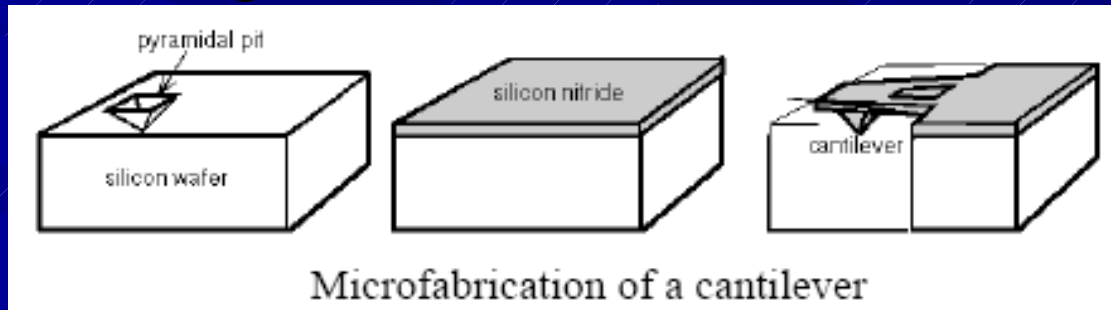
■ Princípio de funcionamento

- Uma ponta de dimensões muito pequenas é presa na extremidade de uma prancha maleável (cantilever)
- O cantilever é posto para varrer uma superfície e deformações no cantilever devido à interação entre a ponta e a amostra produzem uma imagem 3D da superfície (topografia).



Microscópio de força atômica

Fabricação da ponta por litografia



Dimensões ~ 50 nm

Microscópio de força atômica

■ Contato

- Mede força repulsiva (1 nN)
- Sensível a medidas da ordem de 0.01 nm
- Constante de deformação do cantilever:
~ 0.01 a 0.005 N/m

■ Não-contato

- Mede força atrativa (0.1 nN a 0.01 nN)
- A ponta é varrida a uma altura que varia de 50 a 150 Å
- Necessita de cantilever com alta frequência de ressonância* e constante de deformação alta

*As variações nas distâncias entre a ponta e a amostra são detectadas através de flutuações na frequência de ressonância de oscilação devido às forças de van der Waals

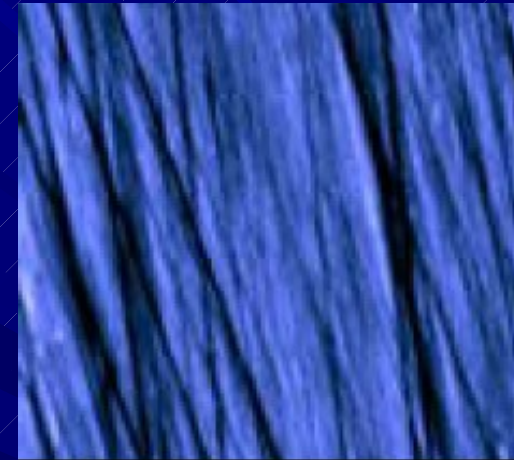
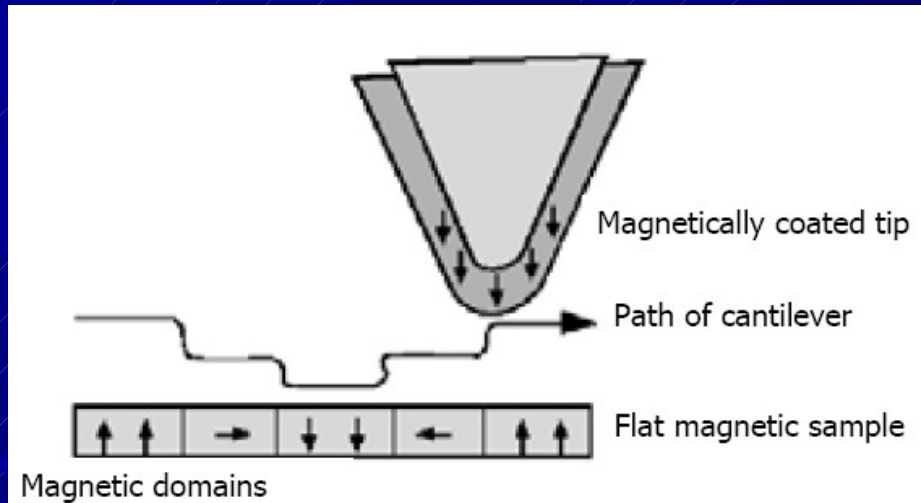
Microscópio de força atômica

■ Contato intermitente (tapping)

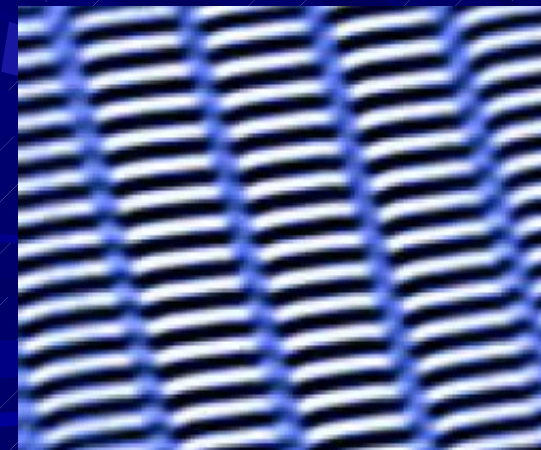
- A ponta oscila em alta frequência de ressonância
- Evita que a ponta danifique a amostra ao ser arrastada como no modo de contato
- Maior resolução lateral do que o modo de contato (tapping: 1 a 5 nm) por não apresentar forças laterais (shear) e forças verticais menos intensas.
- Cantilever com constante de deformação maiores do que a do modo de contato:
 - Ar: 1 a 100 N/m
 - Fluido: ~ 0.1 N/m
- Ideal para materiais “moles”

Microscópio de força atômica

■ Força magnética



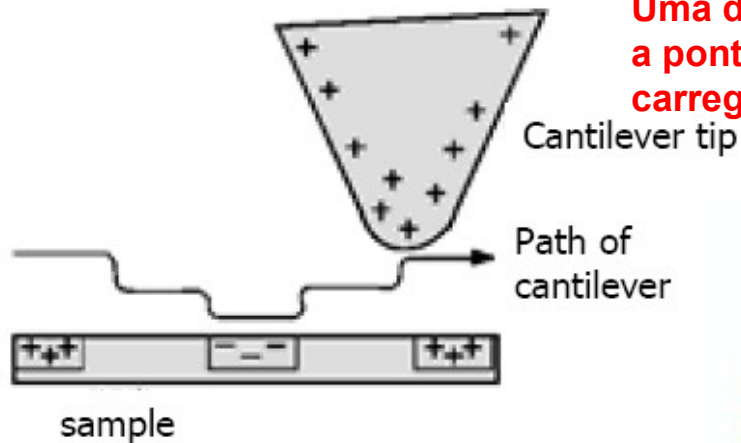
Topografia



Domínios

Microscópio de força atômica

■ Força elétrica



Uma d.d.p. é aplicada entre a ponta e a amostra carregando a ponta

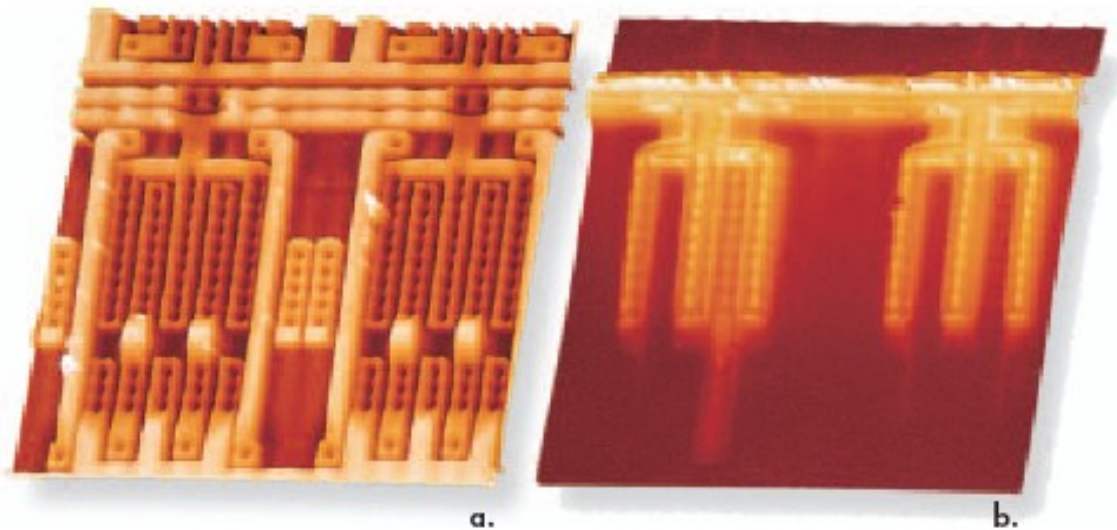
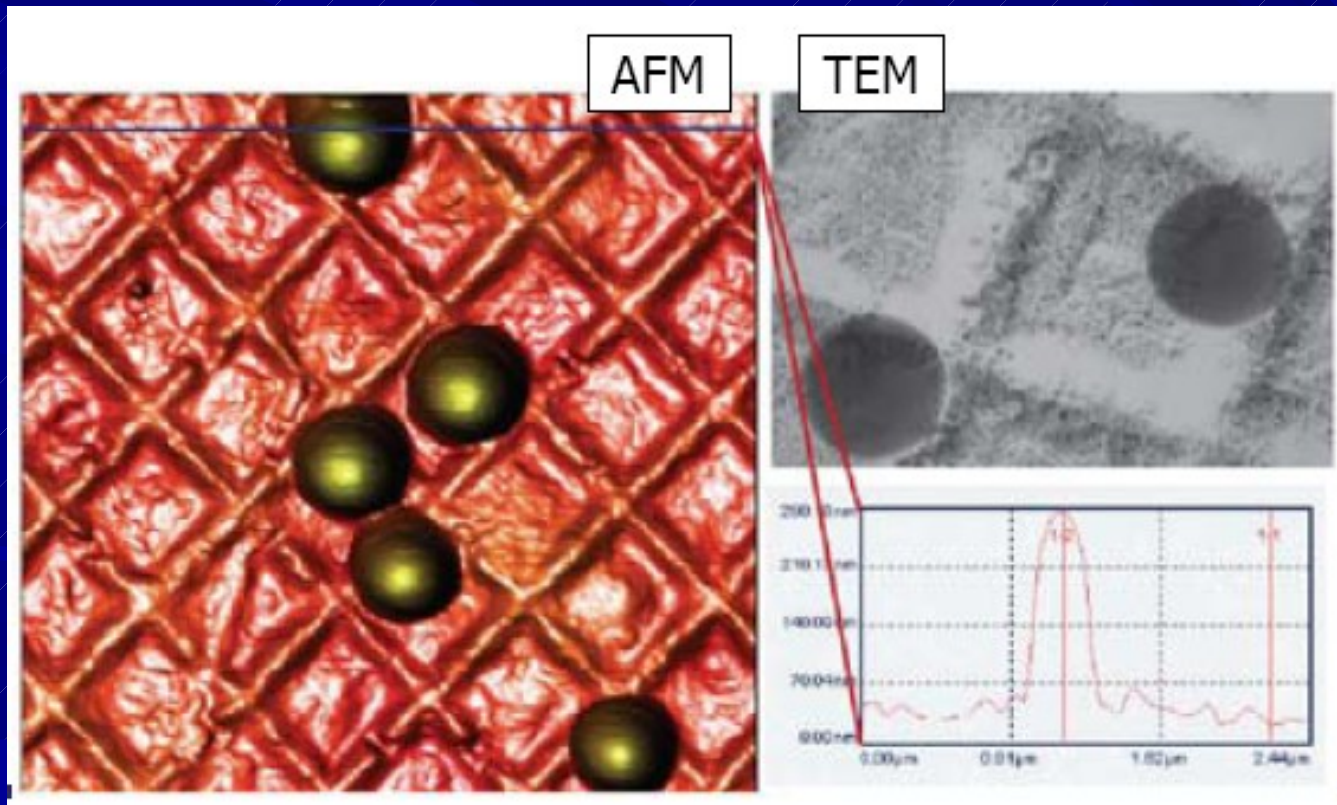


Figure 6. Topography (a) and EFM image (b) of a live packaged IC with passivation layer on. EFM image detects transistor in saturation. 80 μ m scans.

Comparação entre AFM e TEM

Nanopartículas (500 nm) em substrato



Técnicas de Detecção por Fluorescência

Microscópio -

Resolução -

Localização -

Densidade Mol. -

Densidade de Pot. -

Imagem -

Flexibilidade -

Campo próximo

50 nm

2 nm

$150/\mu \text{ m}^2$

$< 15 \text{ kW/cm}^2$

2-D

Probe+Feedback

X

Óptico confocal

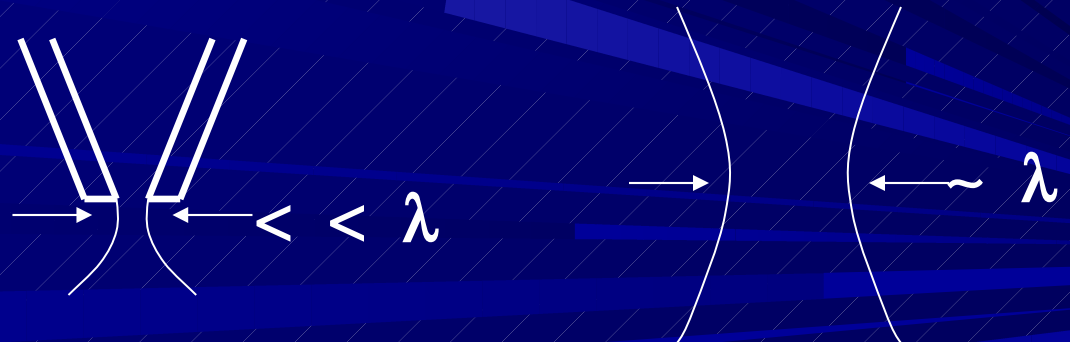
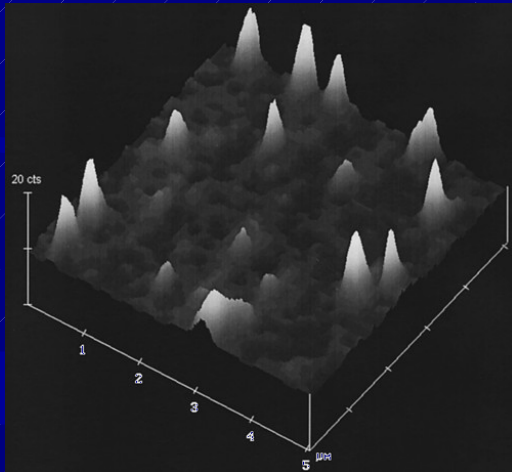
250 nm

40 nm

$10/\mu \text{ m}^2$

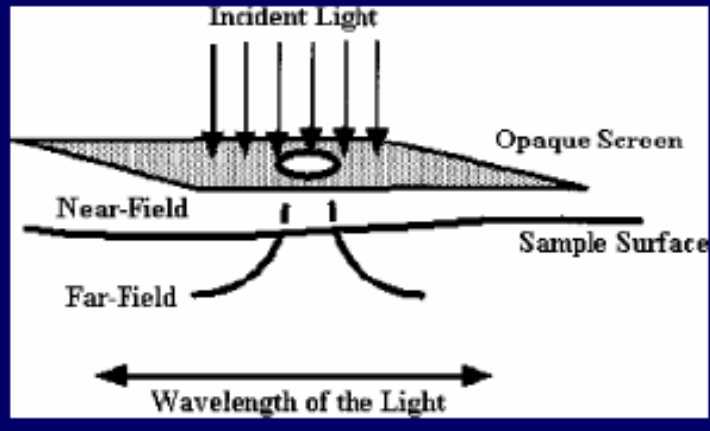
3-D

Objetiva+APD



Excitação em campo próximo

A luz atravessa uma abertura com dimensões menores do que o λ da luz



E. H. Synge, Philos. Mag. 1928, 6 : 356-362

358

Mr. E. A. Synge on a Method

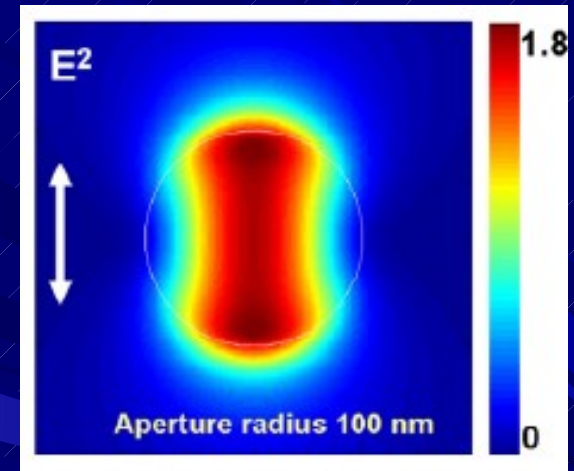
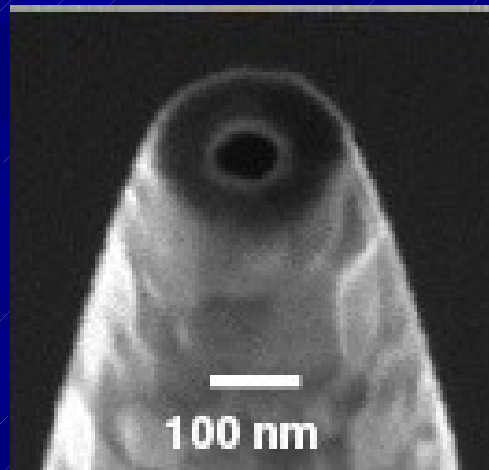
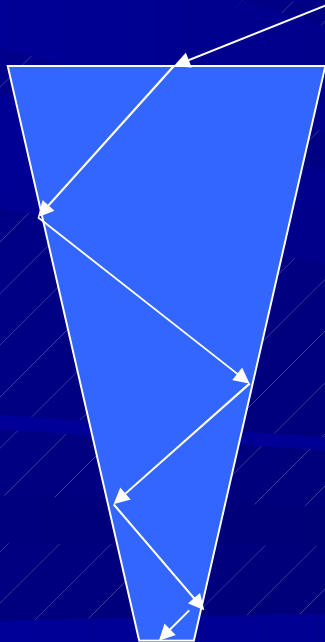
1928

the method. It remains to consider the most obvious technical difficulties. These seem to be four in number :—

- (1) The source of illumination, which must be of very great intensity.
- (2) The making of small adjustments of order 10^{-7} cm., which would be required in the vertical inter-adjustments of the section and the opaque plate, and the making of regular increments of motion of 10^{-6} cm. in the plane of the section, the conditions in both cases being such that friction cannot be entirely eliminated.
- (3) The planing of the biological section so that it presents a surface which does not diverge from a plane by more than a fraction of 10^{-6} cm.
- (4) The construction, in an opaque plate or film, of a hole whose diameter is of the order 10^{-6} cm.

Confinamento óptico em nanoescala

★ *Near-field Probe*



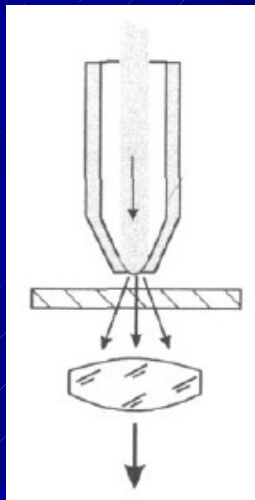
FIT calculations of the field intensity in a plane 20 nm below the aperture

J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 9 (2007) S315–S321

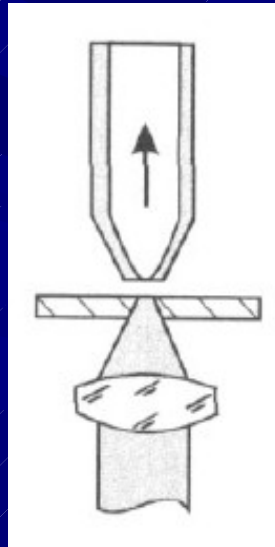
Ponta com abertura

■ Modos de operação

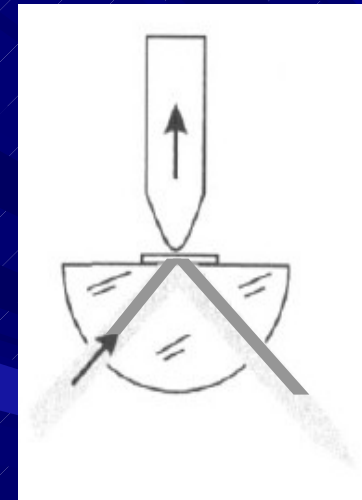
Iluminação



Coleção



Tunelamento de fótons
(campo evanescente)

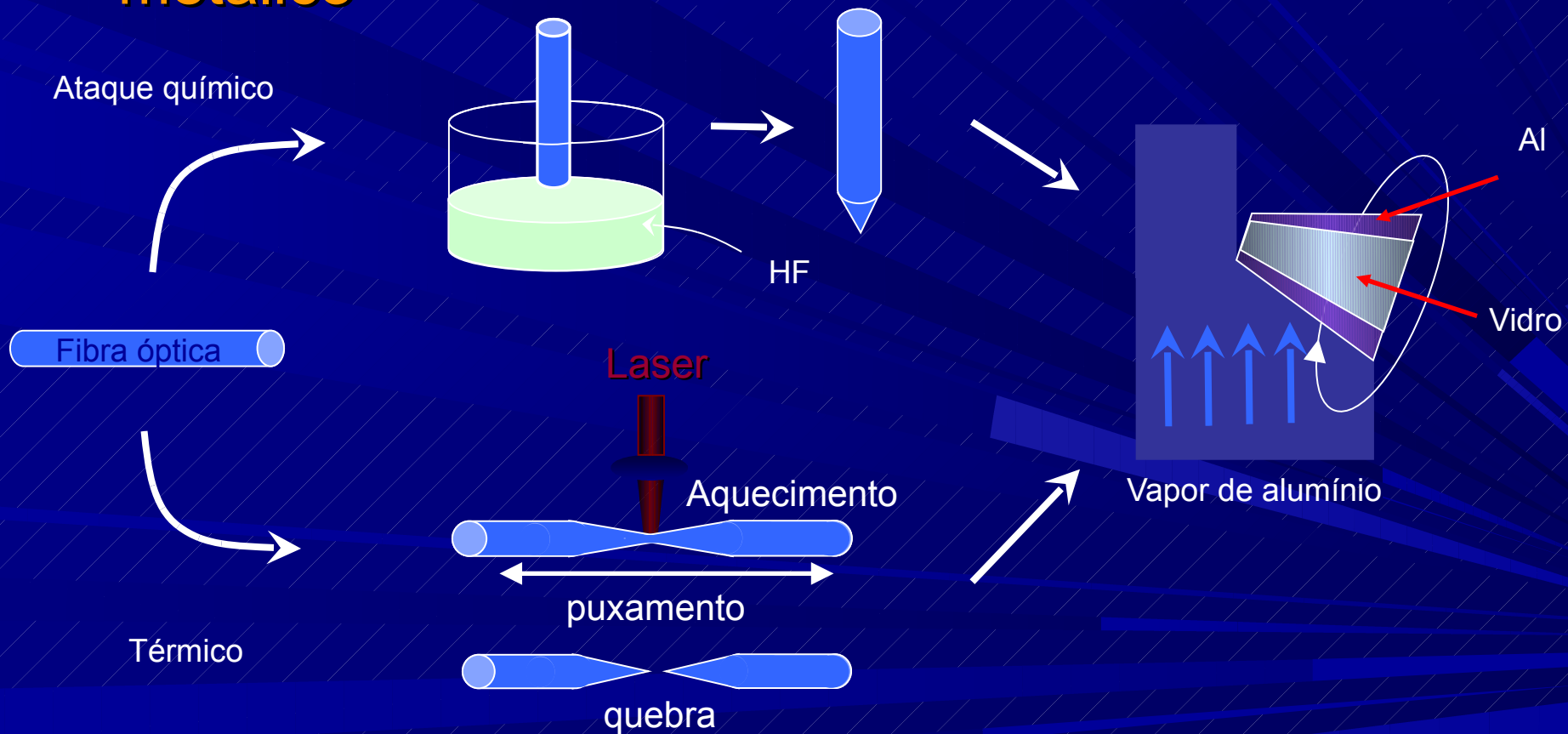


A vantagem desta técnica é que lasers de pulsos curtos podem ser utilizados sem problemas



Ponta com abertura

■ Fabricação de ponta SNOM com recobrimento metálico



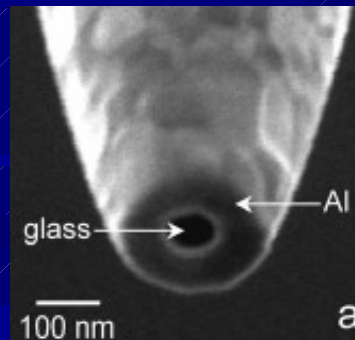
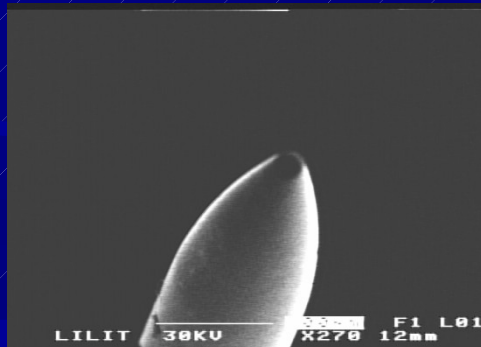
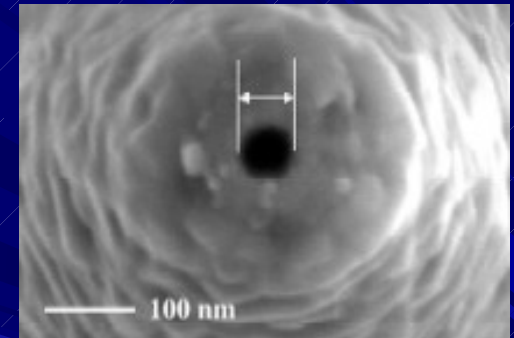
Ponta com abertura

■ Ponta SNOM – ataque químico

Recobrimento
metálico

Núcleo →

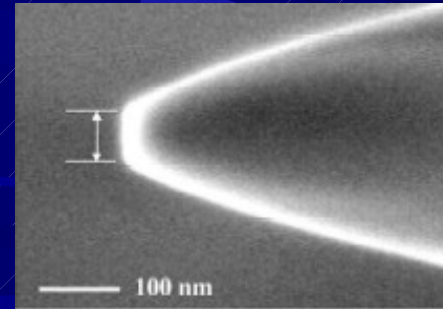
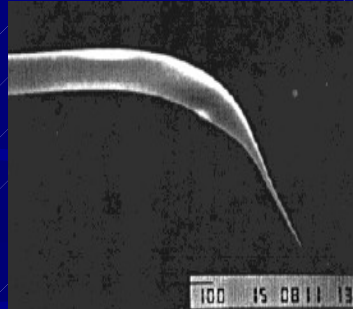
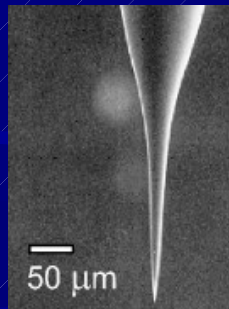
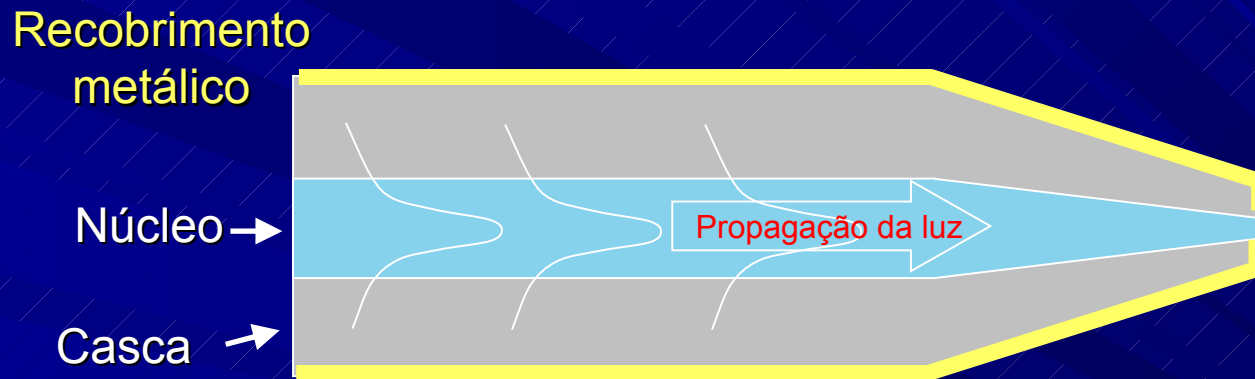
Casca →



Buracos são feitos
com várias técnicas
mas o melhor
resultado é obtido
por FIB (focused ion
beam)

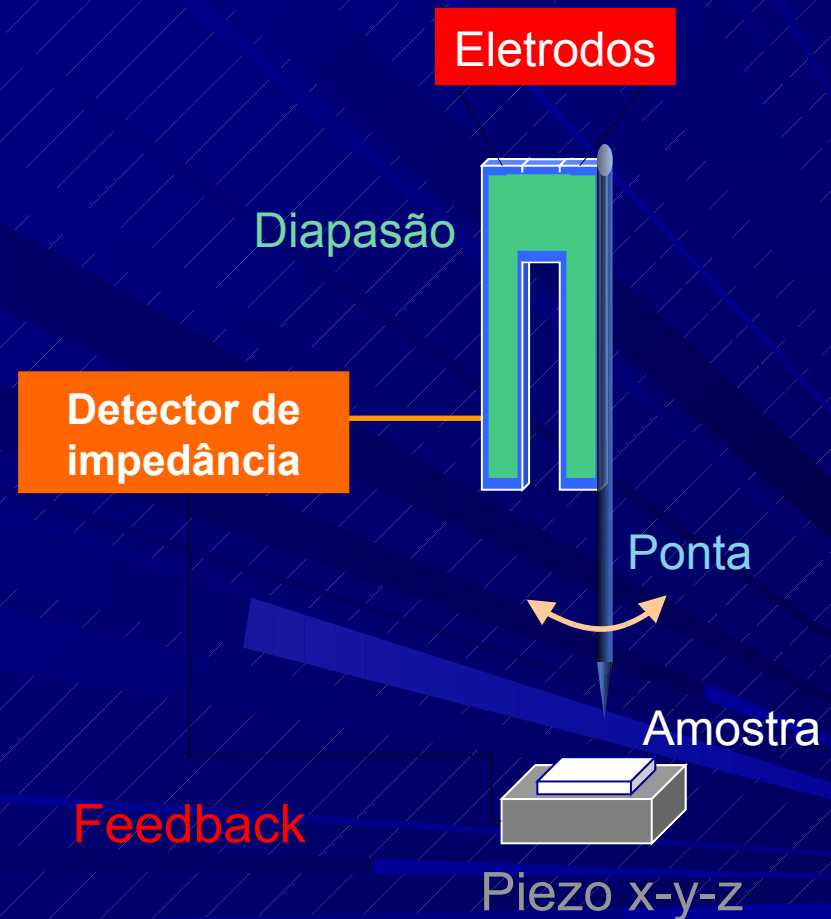
Ponta com abertura

■ Ponta SNOM - térmico



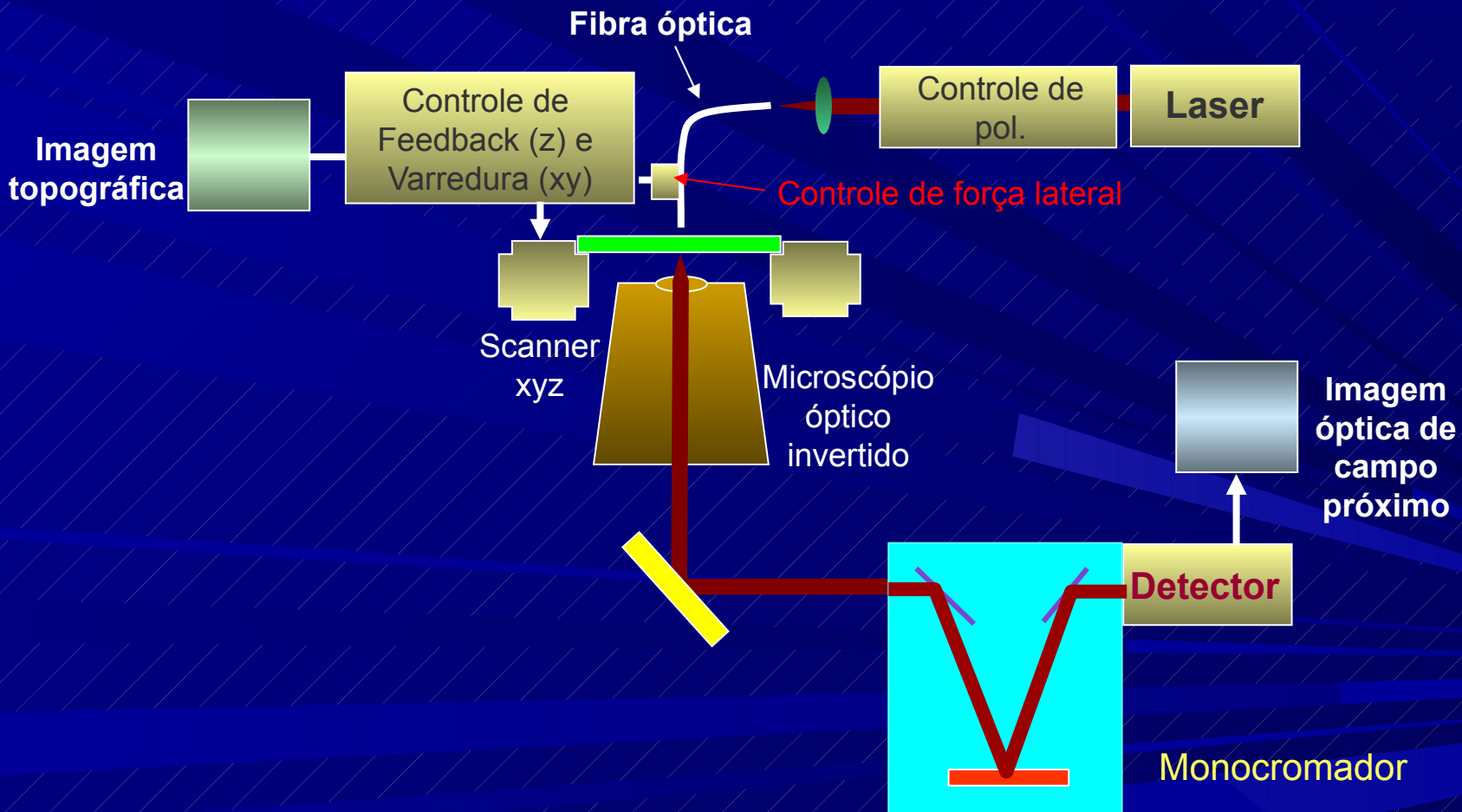
Microscópio óptico de campo próximo com varredura (SNOM)

- A intensidade de E na região de campo próximo decai exponencialmente com a distância entre a ponta e a amostra
- A ponta deve ser mantida a uma distância fixa da superfície da amostra para não comprometer a imagem
- Mecanismo de controle → “feedback”:
monitoramento da frequência de oscilação da força lateral (“shear force”) durante o movimento da ponta ao longo da superfície



Microscópio óptico de campo próximo com varredura (SNOM)

■ Montagem experimental típica (modo iluminação)



SNOM com abertura: detecção individual

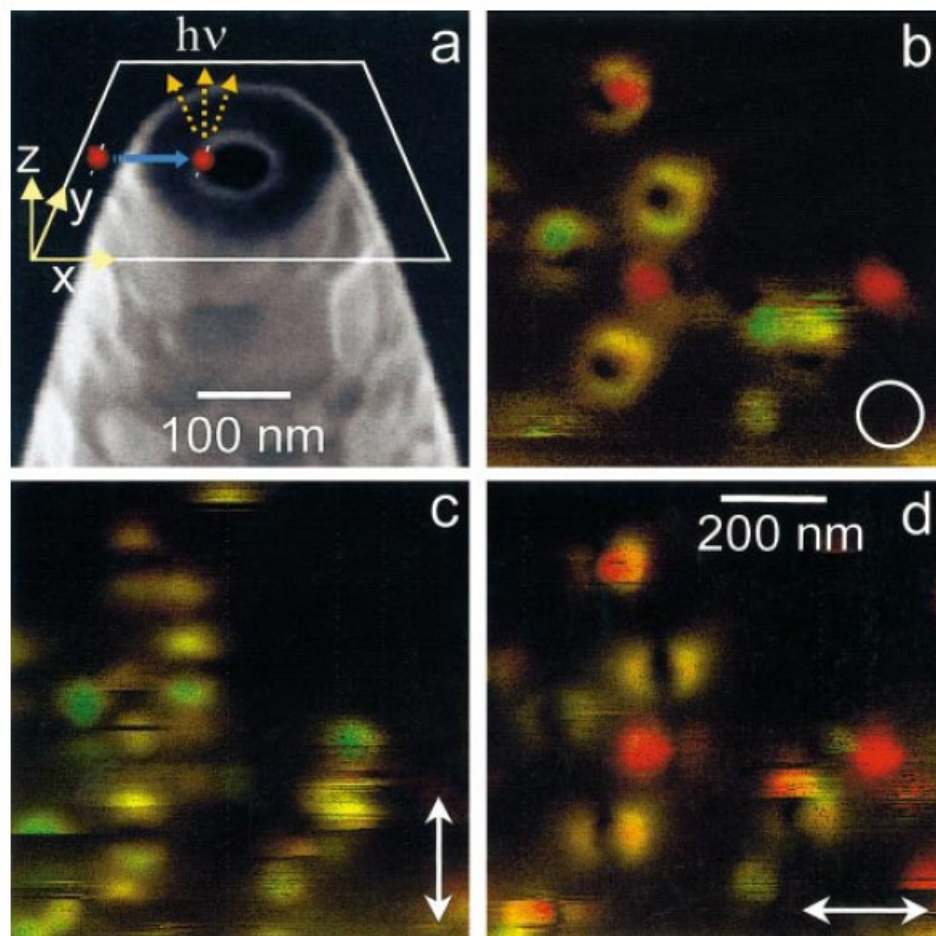


FIG. 1. (Color) (a) FIB image of a FIB-etched near-field aperture probe with aperture diameter 70(5) nm. The probe has a flat end-face and an aperture with well-defined edges and circular symmetry. The principle of near-field single molecule detection is sketched. A single molecule is scanned in the x - y plane parallel to the probe end-face and excited if the molecular absorption dipole moment matches the local field vector of the aperture field. Generated fluorescence is collected in the far-field. (b), (c), (d) Series of three NSOM fluorescence images of the same area of a sample of DiIC₁₈ molecules embedded in a 10 nm thin film of PMMA, as measured with the 70 nm aperture probe in (a). The fluorescence signal is color-coded red/green according to the detected x/y polarization. The excitation polarization was changed between circular (b), linear along the vertical y -direction (c), and linear along the horizontal x -direction (d). The 3D optical near-field distribution and the molecular dipole orientation determine the appearance of the molecules. Molecules oriented in x , y , and z direction are observed, where molecules oriented along z (out of plane) show up as circles and double lobes (Refs. 1 and 49).

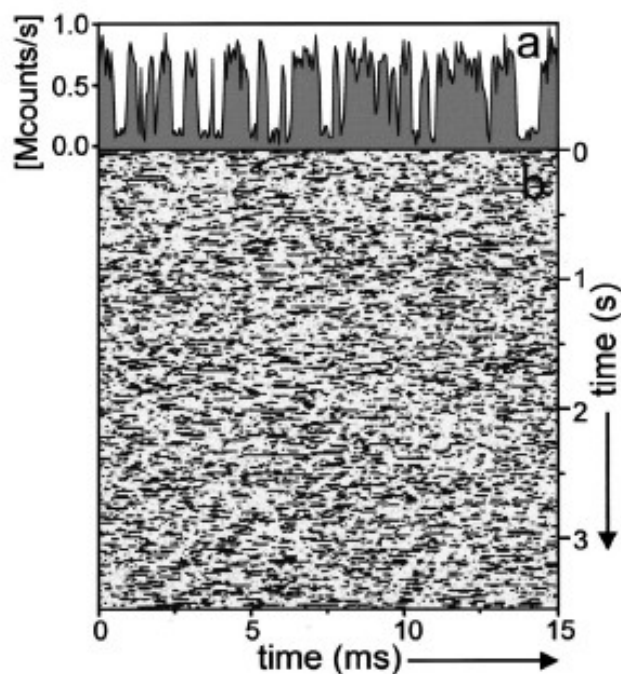


FIG. 3. (a) Single molecule fluorescence time trace with $57 \mu\text{s}$ integration time per point. The fluorescence drops repeatedly to a low level. This characteristic switching between “on” and “off” (blinking) corresponds to the molecule jumping between singlet and triplet state, respectively. (b) Real-time-image with 3.5 s of fluorescence blinking. Time runs continuously from line to line (left $\Rightarrow$ right, top $\Rightarrow$ bottom). The gray level represents the photon count rate during a $57 \mu\text{s}$ bin: bright streaks are due to the S_0 – S_1 singlet excitation–emission cycle; dark streaks represent residence in the T_1 triplet state. Several thousands of triplet excursions occur during the 3.5 s observation time.

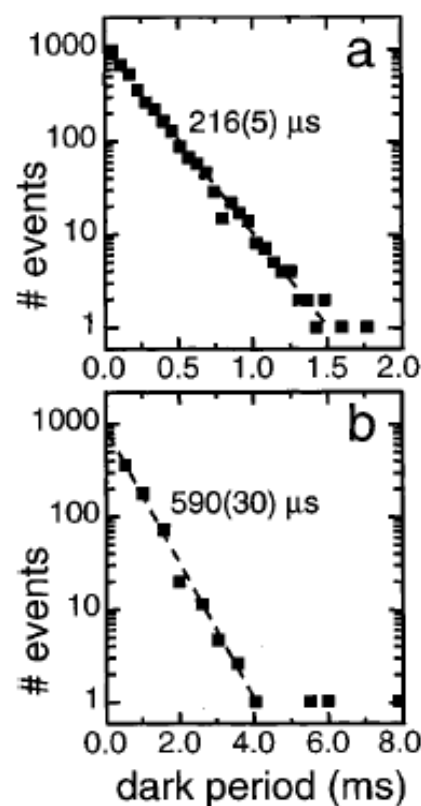
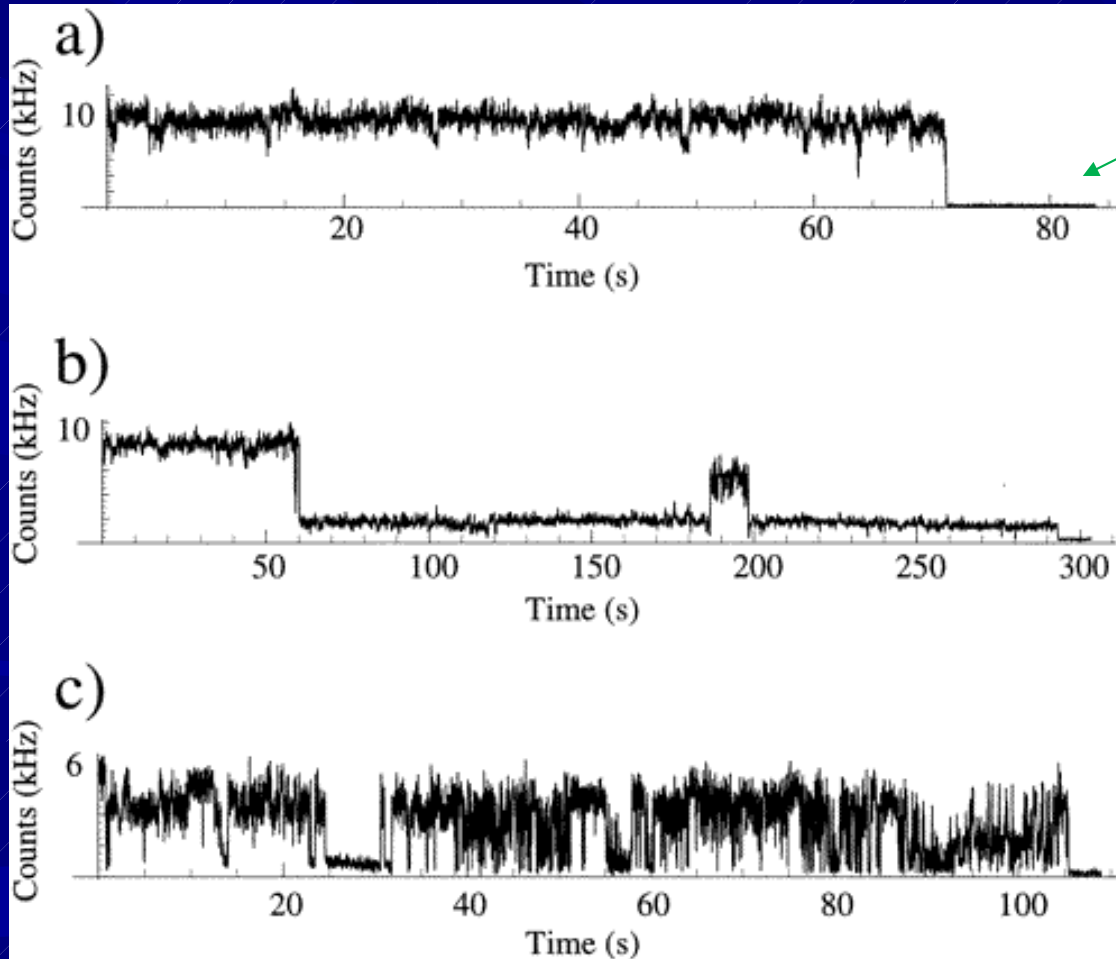


FIG. 4. (a) Histogram of the length of the “dark” periods for a single DiIC₁₈ molecule over an observation time of 2.8 s. The monoexponential decay corresponds to a mean T_1 lifetime of $216(5) \mu\text{s}$. (b) Monoexponential decay of the dark period distribution for another molecule, with $590(30) \mu\text{s}$ T_1 lifetime. Moreover single dark events occur with intervals up to 8 ms, far beyond triplet statistics.

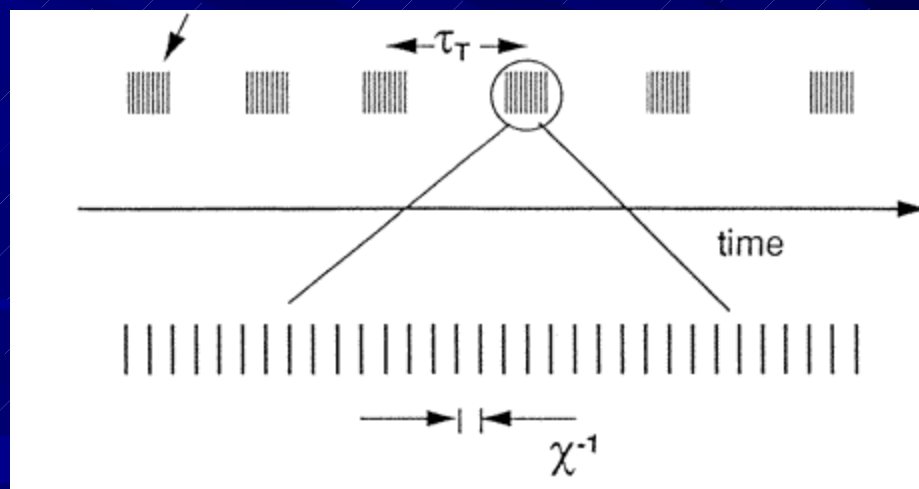
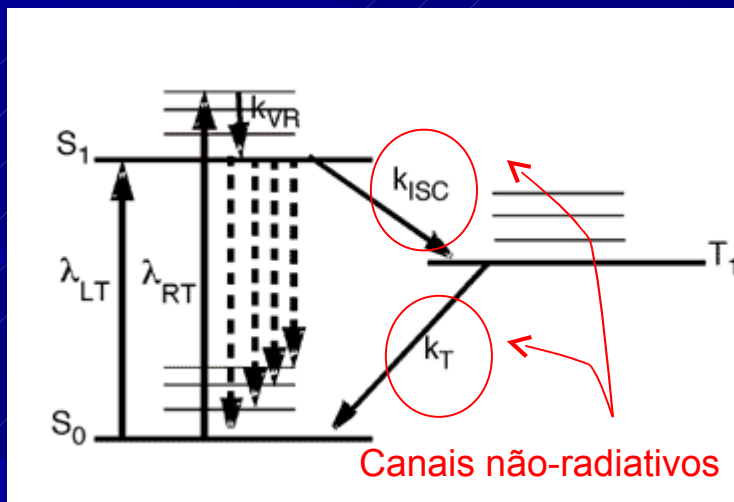
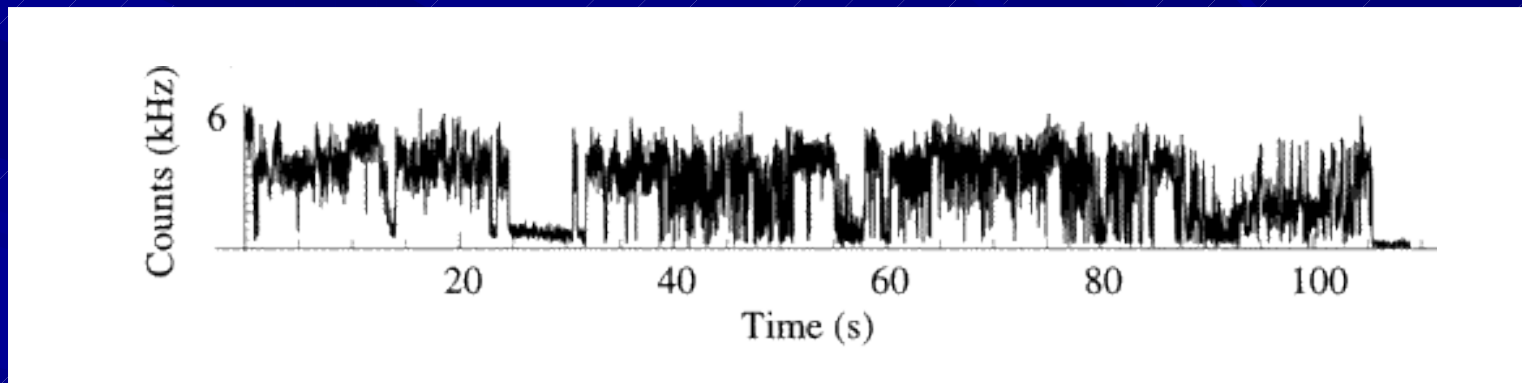
Efeito singular da detecção individual: “blinking” (intermitência na luminescência)

Três molécula distintas



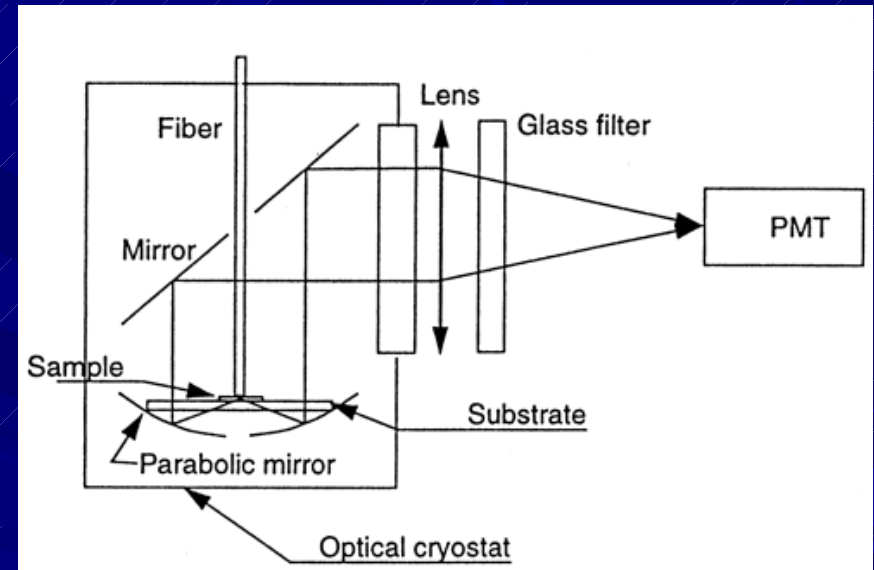
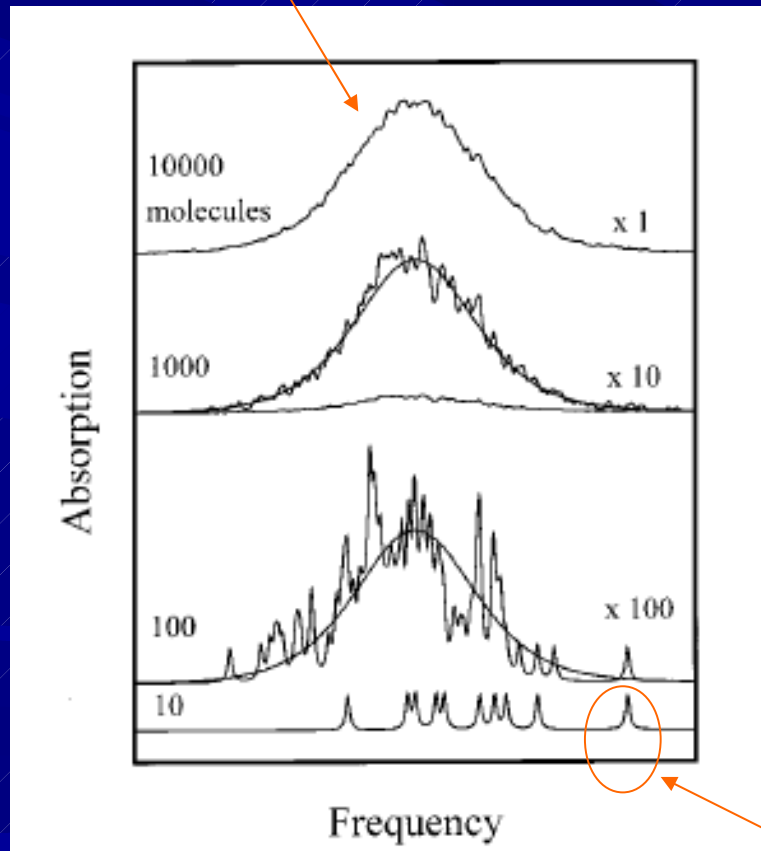
morte da molécula
(photobleaching)

Efeito singular da detecção individual: “blinking”



Deteção individual de moléculas: Fundamentos

Largura de linha
inomogênea



PRL 65 (1990) 2716

Largura de linha
homogênea

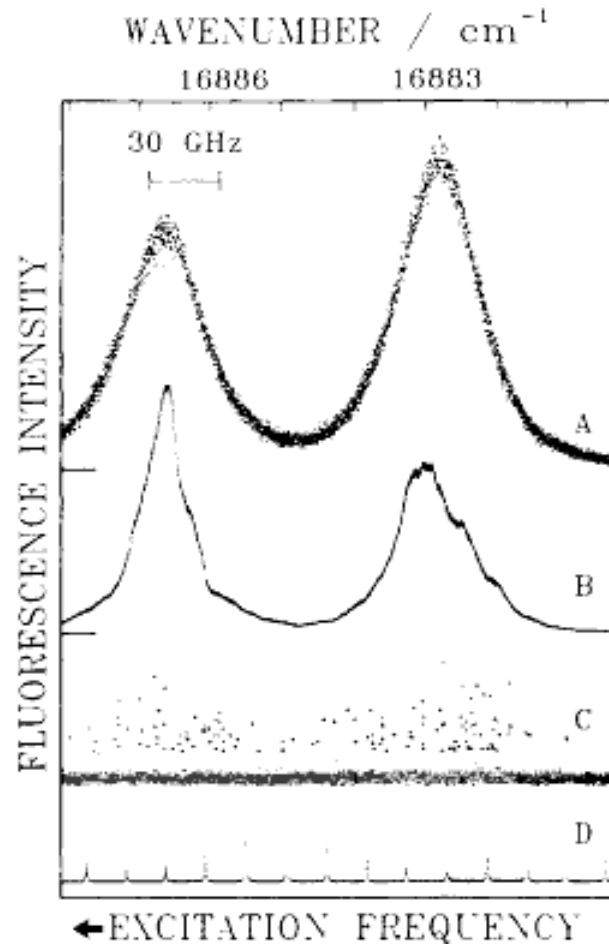


FIG. 1. O_1, O_2 region of the fluorescence excitation spectra of pentacene in different *p*-terphenyl crystals. Curve *A*, thick melt-grown crystal showing the Gaussian inhomogeneous bands. *B*, sublimation flake presenting narrower bands and substructure presumably due to cooling-induced defects. *C*, spectrum of a very small volume of a sublimation flake. The dots are the narrow excitation peaks of individual molecules. *D*, calibration spectrum of an etalon.

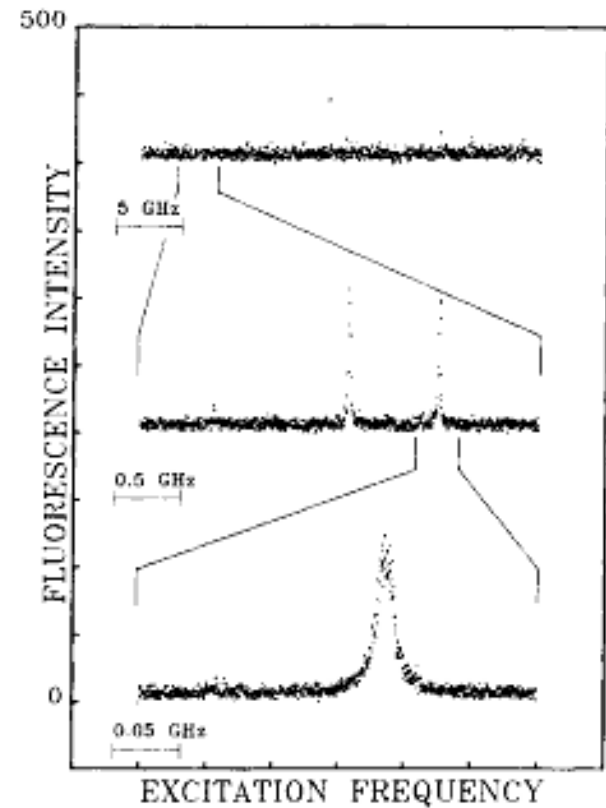
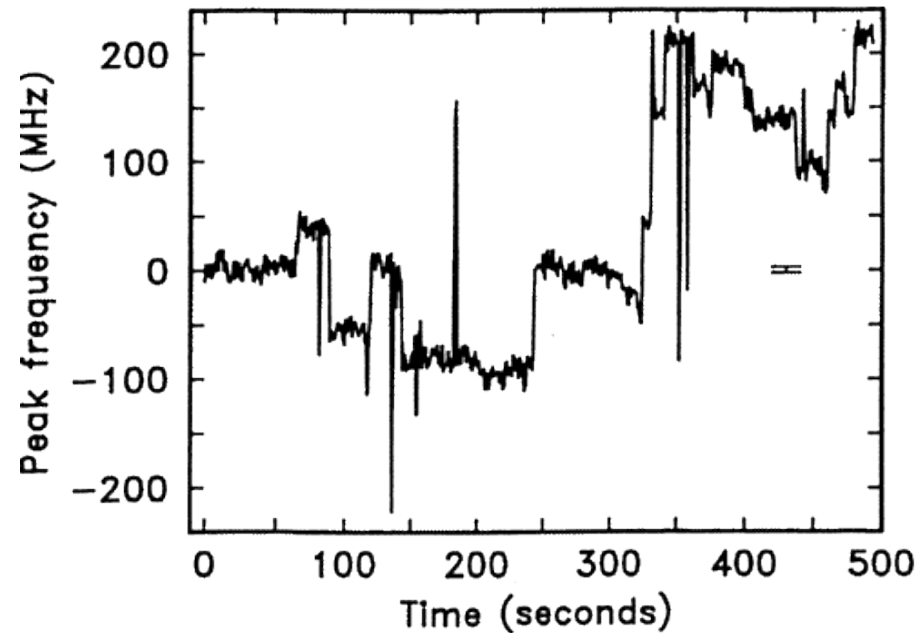
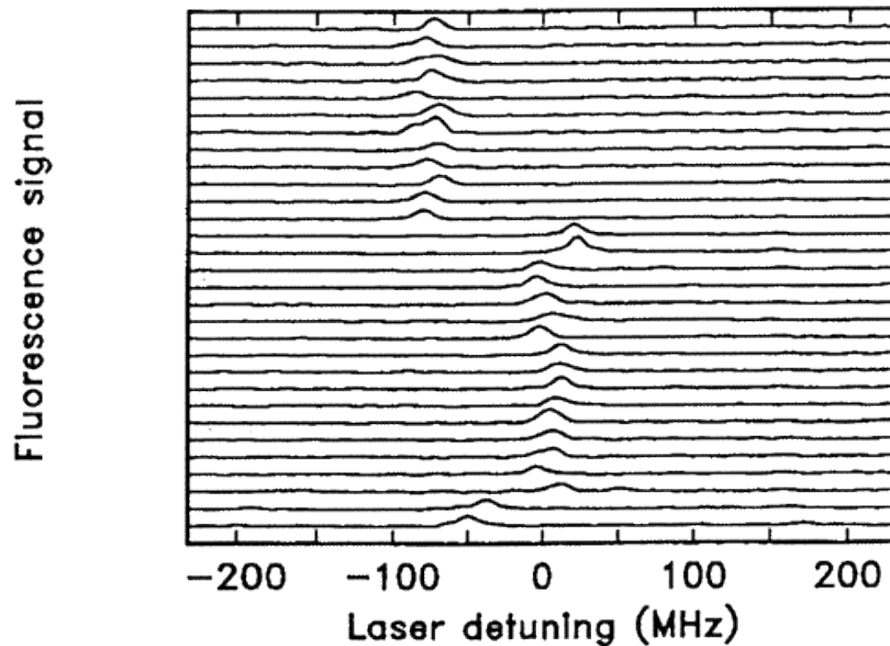


FIG. 2. Shape of a single molecule's excitation peak at different frequency scales. The bottom spectrum is approximately Lorentzian with FWHM about 12 MHz. The vertical scale is in counts/channel.

Outros efeitos singulares da detecção individual: difusão espectral

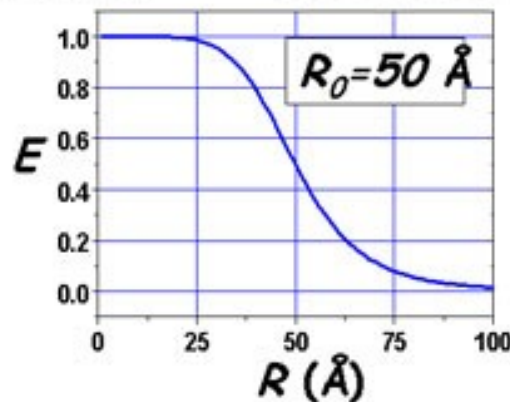


Flutuações da simetria local

Correlação no “blinking” de pares doador-aceitador



DONOR ACCEPTOR

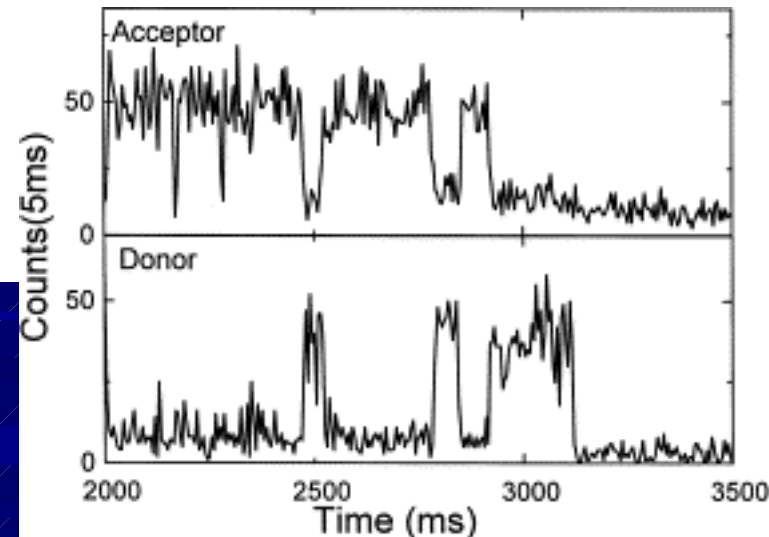
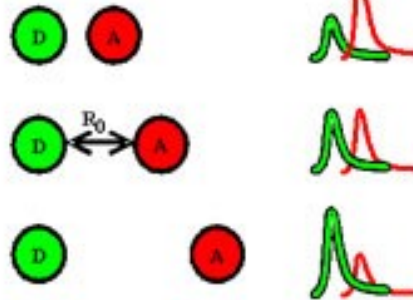


Energy Transfer Efficiency

$$E = \frac{1}{1 + (R/R_0)^6}$$

$R_0 = 50\%$ transfer efficiency distance
3nm~7nm

“Spectroscopic Ruler”



Deteção individual de moléculas

■ Requisitos básicos:

- Baixas concentrações do soluto
- Alta resolução espacial e espectral

■ Informações colhidas:

- Levantamento estatístico
 - Flutuações em interações
 - Transientes de reações químicas
 - Medidas individuais de tempos característicos
 - Interações de curto alcance