



Alexandre de Resende Camara

**Nanopartículas metálicas
para sensoriamento químico a fibra óptica**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientadoras: Isabel Cristina dos Santos Carvalho
Paula Medeiros Proença de Gouvêa

Rio de Janeiro, agosto de 2010



Alexandre de Resende Camara

**Nanopartículas metálicas
para sensoriamento químico a fibra óptica**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a. Isabel Cristina dos Santos Carvalho

Orientadora
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof^a. Paula Medeiros Proença de Gouvêa

Co-Orientadora
Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Prof^a. Lilian Pantoja Sosmam

UERJ

Prof. Carlos Renato de Carvalho

UFRJ

José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 25 de agosto de 2010.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Alexandre de Resende Camara

Graduou-se em Licenciatura em Física na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) em 2007.

Ficha Catalográfica

Camara, Alexandre de Resende

Nanopartículas metálicas para sensoriamento químico e fibra óptica / Alexandre de Resende Camara ; orientadoras: Isabel Cristina dos Santos Carvalho, Paula Medeiros Proença de Gouvêa. – 2010.

71 f. : il.(color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2010.

Inclui bibliografia

1, Física – Teses. 2. Ressonância de plasmons de superfície localizada. 3. Fibra óptica. 4. Nanopartículas metálicas. I. Carvalho, Isabel Cristina dos Santos. II. Gouvêa, Paula Medeiros Proença de. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. IV. Título.

CDD: 530

Pai, Mãe, irmãos e esposa, uma história de amor sem ponto final....

Agradecimentos

Às minhas orientadoras Prof^a. Dr^a. Isabel Carvalho e Dr^a. Paula Gouvêa pela excelente orientação, discussões sobre o trabalho e pela simpatia de sempre no trato comigo;

Ao Prof. Dr. Raul José S. C. M. da Fonseca por ter me incentivado a mudar de Universidade pensando exclusivamente no meu futuro profissional e pela excelente orientação quando eu estava ainda na graduação;

Ao Prof. Dr. Alexandre Brolo, por ter proporcionado minha ida ao Canadá e pela colaboração no meu trabalho de Mestrado.

À CAPES, à Rede Nanofoton (CNPq) e à PUC-Rio pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

À minha família, por todo apoio, paciência e compreensão que tiveram ao longo do Mestrado.

Ao meu amigo Leandro Romão Fernandes Lima, por ter me ajudado com as disciplinas e me ensinado a usar o Latex durante esses 2 anos.

Aos meus colegas Alexander, Thiago, Vanessa, Pilar, Juan, Eric, Raimundo e Kelly.

Aos colegas Fábio, Virgínia e Mariana pelas ajudas com os programas de computador, e Rafael pelas deposições.

Ao pessoal do Departamento de Física, em especial Julinho, Márcia e Giza, pela ajuda de todos os dias.

Sumário

1 Introdução	14
2 Sensoriamento a fibra óptica	16
2.1. Introdução	16
2.1.1. SPR	18
2.1.2. LSPR	20
2.2. Sensores SPR	21
2.3. Sensores LSPR	21
3 Teoria: O Modelo de Maxwell-Garnett	25
3.1. Esfera condutora na presença de um campo elétrico	25
3.2. A Função Dielétrica de Maxwell-Garnett	28
4 Simulação Computacional	34
5 Fabricação das Nanopartículas e montagem experimental	37
5.1. Deposição de Filmes Metálicos nas Fibras	37
5.1.1. Preparação das Fibras	37
5.1.2. Deposição de Filmes Metálicos por Evaporação	38
5.1.3. Deposição de Filmes Metálicos por <i>Sputtering</i>	38
5.1.4. Deposição Química de Nanopartículas	42
5.2. Montagem Experimental	46
6 Resultados Experimentais	49
6.1.1. Fibras com Nanopartículas de Ouro Depositadas por <i>Sputtering</i>	49
6.2. Fibras com Nanopartículas de Ouro Depositadas por Evaporação	52
6.2.1. Fibras com Nanopartículas de Prata Depositadas por Evaporação	55
6.2.2. Fibras com Nanopartículas de Ouro Depositadas Quimicamente	57
6.2.2.1. Nanopartículas de 40nm	59
6.2.2.2. Nanopartículas de 50nm.	60

6.2.2.3. Nanopartículas de 13nm	61
7 Conclusões	66
8 Referências	69

Lista de figuras

Figura 1: Configuração de Kreitchmann.	17
Figura 2: (a) Esquema experimental da excitação SPR. (b) Gráfico da Intensidade da Luz refletida x ângulo de incidência φ .	19
Figura 3: Comportamento da nuvem eletrônica de uma esfera metálica frente a um campo elétrico.	21
Figura 4: Configuração proposta por Meriaudeau et al.	22
Figura 5: (a)Configuração experimental utilizada por Chau et al. (b) Localização das nanopartículas de ouro na fibra óptica.	23
Figura 6: Esfera submetida a um campo elétrico uniforme \vec{E}_m .	25
Figura 7: Coordenadas Esféricas	26
Figura 8: Gráficos obtidos através da simulação computacional da equação (40). Os gráficos são do tipo Campo de Extinção x Comprimento de onda.	34
Figura 9: Gráfico de $\Delta\lambda$ x n com os valores da Tabela 1, A reta vermelha representa o ajuste feito na curva.	35
Figura 10: Câmara de vácuo onde são depositados os filmes finos de metal na face das fibras ópticas.	38
Figura 11: (a) Imagem de um filme fino de ouro depositado em um substrato de vidro antes e depois do tratamento térmico. (b) Imagem de nanopartículas metálicas na ponte de uma fibra óptica feitas por um SEM. Cortesia de Lídia Ágata de Sena (INMETRO). (c) Imagem ampliada.	40
Figura 12: Imagem feita por AFM de um substrato de vidro com nanopartículas depositadas.	40
Figura 13: Histograma de distribuição do tamanho das nanopartículas. Em pontilhado, um ajuste gaussiano.	41
Figura 14: Fibras ópticas imersas na solução etanólica 10%(v:v) de MPTMS.	44
Figura 15: Fibras ópticas mergulhadas na solução de nanopartículas.	45
Figura 16: Esquema da fibra óptica com nanopartículas (NP's) depositadas na face.	45
Figura 17: (a) Imagem da face de uma fibra óptica com 4 camadas de	

- nanopartículas depositadas e (b) imagem ampliada. 46
- Figura 18: Esboço das três diferentes configurações utilizadas para realizar as medições. Os quadrados pretos em (c) representam os conectores utilizados. 47
- Figura 19: Espectros da luz branca e de absorção da luz pelas nanopartículas imersas em ar e na água. 49
- Figura 20: Resultado obtido através do tratamento de sinais citado. 50
- Figura 21: Espectro de luz medido com uma fibra óptica com no ar com um filme de ouro (preto) e, após o tratamento térmico, com nanopartículas de ouro depositados na ponta. 51
- Figura 22: Espectros obtidos com fibras depositadas por sputtering imersas em soluções de água + dextrose de milho em diferentes concentrações 51
- Figura 23: Espectro de absorção da luz branca por nanopartículas de ouro feitas através do aquecimento de um filme de ouro depositado por sputtering. 52
- Figura 24: Espectro da luz obtido a fibra estava imersa em (a) $n=1,00$ (ar) e $n=1,33$ (água), (b) quando estavam imersas em soluções da água + dextrose de milho em diferentes concentrações e (c) gráfico de $\Delta\lambda$ x concentração de dextrose. 53
- Figura 25: Espectro da luz obtido de uma amostra imersa em (a) $n=1,00$ (ar) e $n=1,33$ (água), (b) imersa em soluções da água + dextrose de milho em diferentes concentrações e (c) gráfico de $\Delta\lambda$ x concentração de dextrose. 54
- Figura 26: Espectro da luz refletida obtido nos índices de refração $n=1,0$, $n=1,33$, $n=1,46$ e $n=1,80$. 55
- Figura 27: Espectro de absorção de nanopartículas de prata no ar e na água (a) e em soluções de água + dextrose de milho em diferentes concentrações (b). (c) Gráfico de $\Delta\lambda$ x concentração de dextrose. 56
- Figura 28: Espectro de absorção de nanopartículas de prata mergulhadas em soluções de água + dextrose de milho em diferentes concentrações e o respectivo gráfico de $\Delta\lambda$ x número de medidas de dextrose. 57
- Figura 29: Curva obtida através da medição em água utilizando uma fibra óptica sem nanopartículas. 58
- Figura 30: Espectros da luz obtidos utilizando uma fibra óptica com MPTMS na ponta imersa em substâncias com diferentes índices de refração. 59

- Figura 32: Espectro de absorção da luz das nanopartículas de ouro de 50nm 61
- Figura 33: Gráfico dos espectros da luz medidos nos índices de refração $n=1,00$ (preto) e $n=1,33$ (vermelho) obtido com uma fibra óptica com nanopartículas depositadas na ponta. 62
- Figura 34: Deslocamento de λ_{LSPR} para ar ($n=1,00$), água ($n=1,33$) e as soluções de água + glicose com índices de refração $n=1,3507$, $n=1,3726$, $n=1,3914$ e $n=1,4026$ 62
- Figura 35: Gráfico de $\Delta\lambda_{LSPR}$ x n . 63
- Figura 36: Resultado do teste feito para saber se após as medições feitas utilizando soluções de água + glicose em diferentes concentrações. 63
- Figura 37: (a) Espectros de absorção da luz quando a ponta das fibras com nanopartículas é posicionada em diferentes índices de refração. (b) Gráfico de $\Delta\lambda_{LSPR}$ x n . 64

Lista de tabelas

Tabela 1: Tabela da variação do comprimento de onda LSPR para cada índice de refração do meio em relação ao comprimento de onda LSPR para $n=1,00$.	35
Tabela 2: Valores de λ_{MAX} para cada índice de refração utilizado na simulação.	36

Resumo

de Resende Camara, Alexandre. Carvalho dos Santos, Isabel Cristina (Orientadora). Medeiros Proença de Gouvêa, Paula (Co-orientadora) **Nanopartículas Metálicas para Sensoriamento Químico a fibra óptica**. Rio de Janeiro, 2010. 71p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre nanopartículas metálicas, passando brevemente pela Teoria de Maxwell-Garnett do meio efetivo além de ter sido feita uma pequena pesquisa acerca dos trabalhos já existentes nessa área. É apresentada ainda uma proposta de um sensor à fibra óptica baseado no fenômeno da Ressonância Plasmonica de Superfície Localizada, que utiliza essas nanopartículas cujas propriedades ópticas são sensíveis às mudanças das características do meio onde estão imersas. Esse tipo de sensor é uma ferramenta simples e muito eficiente, além de ser de baixo custo financeiro. A descrição deste sensor mostra ainda três processos distintos de fabricação dessas nanopartículas, as configurações utilizadas para a aquisição dos dados experimentais, e a análise dos mesmos, incluindo a simulação computacional feita para o melhor entendimento dos resultados obtidos.

Palavras-chave

Ressonância de Plasmon de Superfície Localizada; fibra óptica; nanopartículas metálicas.

Abstract

de Resende Camara, Alexandre. Carvalho dos Santos, Isabel Cristina (Advisor). Medeiros Proença de Gouvêa, Paula (Co-advisor). **Metallic Nanoparticles for Fiber Optic Chemical Sensing**. Rio de Janeiro, 2010. 71p. MSc Dissertation - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work a study about metallic nanoparticles is presented. A brief revision of the Maxwell-Garnett Theory for the effective medium is made, in addition to a bibliographical research concerning the existing works on the topic. A proposal of a fiber optic sensor based in the Localized Surface Plasmon Resonance phenomena using these metallic nanoparticles, whose optic properties are sensible to changes in the medium in which they are immersed, is also made. This kind of sensor is a simple and efficient tool, in addition to also having low financial cost. Three distinct processes for fabrication of these nanoparticles are discussed. The setups used for the acquisition of the experimental data and the analysis of this data, including the computational simulation made to improve the understanding of the obtained results, are also discussed.

Key Words

Localized Surface Plasmon Resonance; optic fiber; metallic nanoparticles.