



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Scienze Chimiche

Corso di Laurea in Chimica

Tesi di Laurea Triennale

**NANOSTRUTTURE PLASMONICHE COME CAVITÀ PER EMISSIONE
STIMOLATA**

PLASMONIC NANOSTRUTTURED CAVITIES FOR STIMULATED EMISSION

Relatore: Dr. Lucio Litti

Laureanda: Sofia De Rossi

Matricola: 2000298

Anno Accademico 2022/2023

INDICE

1	Abstract	4
2	Introduzione	5
2.1	<i>Lasing & Spaser</i>	5
2.1.1	Lasing	5
2.1.2	Emissione stimolata	5
2.1.3	Dai maser ai nanolaser plasmonici	6
2.1.4	Plasmonica e plasmoni di superficie localizzati	7
2.1.4.1	<i>Modello di Mie</i>	8
2.1.5	Design e funzionamento degli spaser	10
2.1.5.1	<i>Design di uno spaser</i>	10
2.1.5.2	<i>Principi di funzionamento di uno spaser</i>	11
2.1.5.3	<i>Proprietà degli spaser</i>	12
2.1.5.4	<i>Effetto Purcell</i>	13
2.2	<i>Metodo di Stöber per la sintesi di particelle colloidali di silice</i>	13
2.2.1	Metodo di Stöber	13
2.2.2	Sintesi: idrolisi e condensazione	14
2.2.2.1	<i>Idrolisi</i>	14
2.2.2.2	<i>Condensazione</i>	15
2.2.3	Parametri chimico-fisici che influenzano la sintesi	16
2.2.4	Caratteristiche della <i>shell</i> di silice	16
3	Metodi	17
3.1	<i>Materiali & Strumenti</i>	17
3.1.1	<i>Sorting</i> delle particelle per centrifugazione	18
3.1.2	Preparazione ed accrescimento delle particelle	18
3.1.2.1	<i>SDR5</i>	18
3.1.2.2	<i>SDR6</i>	18
3.1.3	Sintesi della <i>shell</i> di SiO ₂ con Rodamina B	19
4	Risultati & Discussioni	20
4.1	<i>Dimensione delle nanoparticelle</i>	20

4.1.1	DLS	20
4.1.1.1	<i>Principi della tecnica DLS</i>	20
4.1.1.2	<i>Dati ottenuti al DLS</i>	20
4.1.2	TEM	22
4.1.2.1	<i>Concetti base del TEM</i>	22
4.1.2.2	<i>Dati ottenuti al TEM</i>	22
4.1.3	Note sulla sintesi	26
4.1.4	Assorbimento UV-vis	26
4.1.4.1	<i>Assorbimento UV-vis per le AuNP</i>	26
4.1.4.2	<i>Rodamina B e surnatanti</i>	28
4.2	SNOM	29
4.2.1	Principi di funzionamento dello SNOM	29
4.2.2	Analisi effettuate allo SNOM	30
4.2.2.1	<i>SNOM per SDR5 e SDR6</i>	30
4.3	Emissione	33
4.3.1	Spettri di Emissione	33
4.3.1.1	<i>Picco plasmonico e rodamina B</i>	33
4.3.1.2	<i>SDR5 & SDR6</i>	34
4.3.2	Tempi di vita dello stato eccitato	36
4.3.2.1	<i>Definizione di tempo di vita</i>	36
4.3.2.2	<i>Modifica del tempo di vita della rodamina B</i>	37
4.4	Pompaggio	39
4.4.1	Set-up di pompaggio	39
4.4.2	Pompaggio dei campioni	39
5	Conclusioni	41
6	Bibliografia	42

1 ABSTRACT

Negli ultimi decenni il tema della miniaturizzazione sta avendo un ruolo centrale in campo tecnologico quanto scientifico. Anche in ambito ottico si è sviluppata l'idea di nanolaser per il controllo dell'emissione stimolata, mirando ad applicazioni che possono spaziare dalla sensoristica alla diagnosi medica.

La chiave per la riduzione delle dimensioni dei laser è l'utilizzo di cavità metalliche in grado di produrre plasmoni di superficie localizzati per l'amplificazione dell'emissione stimolata, da cui il nome spaser: Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation (7).

Lo studio di questa tesi mira alla sintesi e caratterizzazione del design classico degli spaser: una struttura *core-shell* prodotta con un metodo tipo Stöber. Il *core* è una nanoparticella di oro capace di sviluppare modi plasmonici localizzati di superficie, mentre la *shell* è silice mesoporosa contenente il mezzo attivo, Rodamina B, in grado di amplificare l'emissione stimolata.

2 INTRODUZIONE

2.1 Lasing & Spaser

2.1.1 Lasing

I laser sono comunemente una tecnologia in grado di generare radiazioni elettromagnetiche monocromatiche, coerenti, altamente collimate ed intense. I dispositivi convenzionali (1) sono costituiti da una cavità risonante delimitata da due specchi e dotata al suo interno di un mezzo attivo. Quest'ultimo è un materiale nel quale, in seguito ad eccitazione (detta "pompaggio") tramite stimolo luminoso od elettrico, viene provocata un'inversione di popolazione nei suoi stati elettronici, promuovendo l'emissione stimolata di fotoni. La radiazione elettromagnetica così generata, risuonando all'interno della cavità, viene amplificata al passaggio attraverso il mezzo attivo. Uno dei due specchi che compongono la cavità non è completamente riflettente, così che la radiazione amplificata possa uscire dalla cavità come fascio laser.

I laser sono dispositivi ampiamente utilizzati nelle più disparate applicazioni, grazie alle loro proprietà intrinseche quali la monocromaticità, coerenza spaziale e temporale, intensità e la disponibilità di un'ampia gamma di materiali per *lasing* a differenti frequenze.

2.1.2 Emissione stimolata

Il fenomeno dell'emissione luminosa di un atomo, o di una molecola, consiste nel rilascio di energia sotto forma di fotoni, come decadimento radiativo, in seguito ad una eccitazione dal suo stato fondamentale, ad esempio per irraggiamento.

Esistono, secondo la teoria fenomenologica di Einstein, due tipi di emissione (figura 2.2-1):

- *spontanea*: fenomeno che prevede il rilascio di un fotone con un'energia pari alla differenza energetica tra i due stati elettronici coinvolti nell'emissione.
- *Stimolata*: simile all'emissione spontanea, ma avviene perché indotta da una radiazione incidente, a sua volta di energia corrispondente alla transizione in esame. Per questo motivo, l'onda emessa si addiziona in fase a quella incidente.

L'amplificazione della radiazione elettromagnetica, e dunque il fenomeno di *lasing*, sono conseguenza della presenza di emissione stimolata all'interno di una cavità risonante.

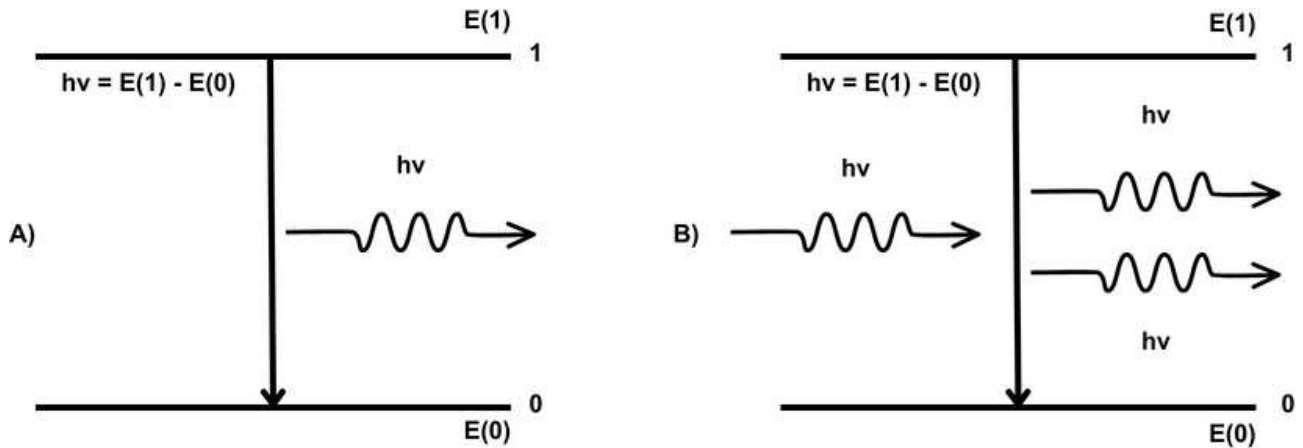


Figura 2.1-1: schema a livelli dell'emissione A) spontanea, B) stimolata. Il livello elettronico 0 è il ground state e $E(0)$ l'energia associata; il livello 1 è lo stato eccitato ed $E(1)$ la relativa energia. In A) si vede come non ci sia la radiazione incidente, mentre in B) essa non solo è presente, ma anche si aggiunge in fase all'emissione stimolata.

2.1.3 Dai maser ai nanolaser plasmonici

I maser sono stati i primi laser che, dagli anni '50 del secolo scorso, hanno visto applicazioni in ambito tecnologico e scientifico (2). Nel corso degli anni successivi sono stati studiati altri materiali che producessero luce di differenti regioni spettrali, come l'infrarosso, il visibile e l'UV; da qui la "m" di *microwave* diventò "l" di light. Il problema nell'utilizzo di luce a basse lunghezze d'onda risiedeva nella dimensione della cavità. Al diminuire della lunghezza d'onda, infatti, per mantenere un singolo modo di oscillazione della radiazione e quindi permetterne l'amplificazione, era necessario rimpicciolire le dimensioni della cavità stessa (2). Più avanti, l'avvento della miniaturizzazione dell'elettronica ha esasperato la necessità di cavità di ridotte dimensioni.

La legge che descrive la correlazione tra lunghezza d'onda della radiazione utilizzata per l'amplificazione dell'emissione stimolata e la grandezza della cavità risonante è il limite di diffrazione:

$$L \propto \frac{\lambda_0}{2n} \quad [2.1-1]$$

dove L è la lunghezza della cavità risonante, λ_0 la lunghezza d'onda di risonanza della radiazione in uno spazio libero e n un indice intero che dipende dal modo di propagazione della luce. La cavità, dunque, può essere al massimo la metà della lunghezza d'onda della radiazione utilizzata (3).

La richiesta di dispositivi nanometrici è notevolmente aumentata negli ultimi decenni. Le applicazioni vedrebbero questi piccoli laser come *chip* di *data-processing* o come strumenti di *imaging* e *sensing* in campo biologico e medico (3).

Nel corso degli anni sono state adottate differenti strategie nel tentativo di diminuire le dimensioni dei laser, dalla scelta di mezzi attivi in grado di amplificare particolarmente l'emissione stimolata, all'utilizzo di cavità con pareti altamente riflettenti. Negli anni '90 dello scorso secolo sono state messe a punto le prime strutture al di sotto del micrometro, ossia i laser a microdisco e i laser a cristalli fotonici. Queste due strutture continuano a basarsi su laser dielettrici e presentano ancora notevoli aspetti irrisolti che ne minano l'efficacia. Inoltre, le loro dimensioni rimangono maggiori di λ_0 (3).

Il punto di svolta si è presentato quando, nel 2003, è stata studiata una nuova tipologia di laser che sfrutta nanoparticelle metalliche come cavità risonanti (4). Utilizzando un campo ottico esterno è possibile eccitare modi elettronici di strutture metalliche nanostrutturate. Bergman e Stockman (4) proposero quindi di utilizzare l'emissione di un mezzo attivo per eccitare modi plasmonici di superficie, ottenendo quindi l'amplificazione. Questi dispositivi vennero chiamati spaser: *Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation*.

2.1.4 Plasmonica e plasmoni di superficie localizzati

Quando una radiazione elettromagnetica interagisce con una nanoparticella metallica, essa eccita gli elettroni della particella stessa. Per via delle dimensioni di quest'ultima, il campo incidente è percepito come statico e, oscillando, induce l'oscillazione degli elettroni, generando un dipolo elettrico. Si producono così dei modi collettivi elettronici.

Di particolare interesse sono i modi capaci di propagarsi solo sulla superficie della nanoparticella, chiamati plasmoni di superficie localizzati (LSP).

2.1.4.1 Modello di Mie

Il modello di Mie è un modello classico capace di descrivere lo *scattering* e l'assorbimento della luce di nanoparticelle plasmoniche sferiche. Il modello è particolarmente utilizzato poiché non necessita l'utilizzo di formalismi quantomeccanici, dal momento che le particelle non sono abbastanza piccole da sviluppare un comportamento propriamente quantistico.

Le espressioni delle sezioni d'urto di estinzione [2.1-2] e di *scattering* [2.1-3] secondo il modello di Mie vengono qua in seguito riportate:

$$\sigma_{ext} = \frac{18\pi\epsilon_m^{3/2}V}{\lambda} \frac{\epsilon_2(\lambda)}{[\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\lambda)^2} \quad [2.1-1]$$

$$\sigma_{sca} = \frac{32\pi^4\epsilon_m^2V^2}{\lambda^4} \frac{[\epsilon_1(\lambda) - \epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\lambda)^2}{[\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\lambda)^2} \quad [2.1-2]$$

dove V è il volume della particella, λ la lunghezza d'onda della radiazione incidente, ϵ_m la parte reale della funzione dielettrica del mezzo disperdente delle particelle, ϵ_1 e ϵ_2 sono, rispettivamente, la parte reale, legata allo *scattering*, ed immaginaria, legata all'assorbimento, dell'indice di rifrazione della particella.

Dalle due equazioni sopra riportate si ricava la condizione per la cosiddetta "risonanza plasmonica", ovvero una determinata zona spettrale capace di accoppiarsi al dipolo indotto nella particella. Data una particella di specifica forma e dimensioni, per massimizzare la sezione d'urto di estinzione e quindi avere risonanza plasmonica, si può intervenire sugli indici di rifrazione. In particolare, la risonanza si verifica azzerando la somma $[\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_m]^2$. Questo si verifica quando $\epsilon_1(\lambda) = -2\epsilon_m$, cioè se $\epsilon_1(\lambda)$ è in grado di assumere, almeno per alcune lunghezze d'onda, valori negativi (figura 2.1-2, (a)). Questa è una condizione necessaria affinché si verifichi la plasmonica ed è possibile per

materiali come oro e argento. Nel caso di nanoparticelle sferiche di oro (AuNP) dal diametro di 20 nm, questa risonanza plasmonica si presenta nella regione visibile attorno ai 520 nm. L'assorbimento è favorito allo *scattering* per particelle piccole e a lunghezze d'onda maggiori, ossia nell'infrarosso, come intuibile dalle equazioni sopra riportate.

In generale, la sezione d'urto di estinzione ottica di nanostrutture plasmoniche può essere maggiore di diversi ordini di grandezza rispetto a quella di fluorofori molecolari; inoltre, l'eccitazione plasmonica provoca un'amplificazione dei campi locali vicino alle nanostrutture metalliche.

Come si evince da figura 2.1-3, (b), Au presenta valori di ϵ_2 maggiore di quelli di Ag per tutte le lunghezze d'onda nella regione spettrale del visibile. Proprio per il fatto di assorbire meno e scatterare maggiormente rispetto all'Au, Ag sembrerebbe essere un substrato migliore per gli spaser. Essendo però un metallo meno nobile di Au, si ossida superficialmente con maggiore facilità. Lo strato di passivazione superficiale che si crea provoca un'attenuazione e uno spostamento verso l'infrarosso del picco plasmonico (5). Per questo motivo verrà utilizzato Au nel presente progetto di tesi.

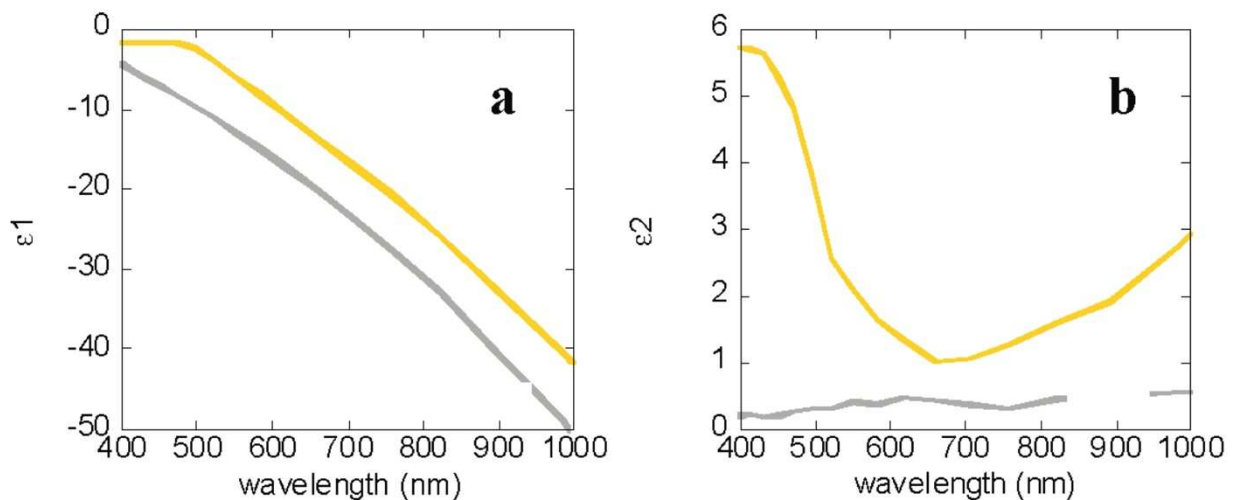


Figura 2.1-3 (6): parte reale (a) ed immaginaria (b) della funzione dielettrica complessa di Ag (spettri grigi) ed Au (spettri gialli). In (a) si vede come ϵ_1 assumo valori negativi per entrambi i materiali. In (b) si può constatare come ϵ_2 , parte legata all'assorbimento, sia maggiore per Au rispetto ad Ag in tutto lo spettro del visibile.

I fattori che determinano la posizione del picco plasmonico sono i seguenti:

- *dimensioni delle nanoparticelle*: particelle più grandi presentano un picco di assorbimento più allargato ed a lunghezze d'onda maggiori.
- *Forma delle nanoparticelle*: è il fattore che permette di modulare maggiormente la posizione della plasmonica. Nel caso di sistemi non eccessivamente anisotropi, si può far riferimento all'*Aspect Ratio*, grandezza che mette in relazione una dimensione della particella rispetto all'altra (esempio nei *nanorods*, lunghezza divisa per larghezza).
- *Stato di aggregazione delle particelle*: i plasmoni delle singole nanoparticelle interagiscono fra di loro creando zone di notevole amplificazione del campo, detti *hot-spot*. Queste aggregazioni spostano il picco plasmonico verso il rosso.
- *Dipendenza dal mezzo dispersivo*: in base all'indice di rifrazione del mezzo in cui le particelle sono disperse, è osservabile uno spostamento del picco plasmonico fino a 200 nm.

2.1.5 Design e funzionamento degli spaser

2.1.5.1 *Design di uno spaser*

La struttura classica degli spaser consta di un sistema *core-shell*, il cui *core* è una nanoparticella metallica capace di sviluppare plasmoni di superficie localizzati, mentre la *shell* circostante è un materiale dielettrico contenente il mezzo attivo che permette l'amplificazione dell'emissione stimolata (7).

La struttura appena descritta è anche quella indagata in questa tesi, il cui *core* è costituito da una AuNP, la *shell* è silice mesoporosa e il mezzo attivo è il colorante rodamina B (RhodB) (figura 2.1-5). Come mezzo attivo si sarebbero potuti scegliere anche semiconduttori o QDs (8).

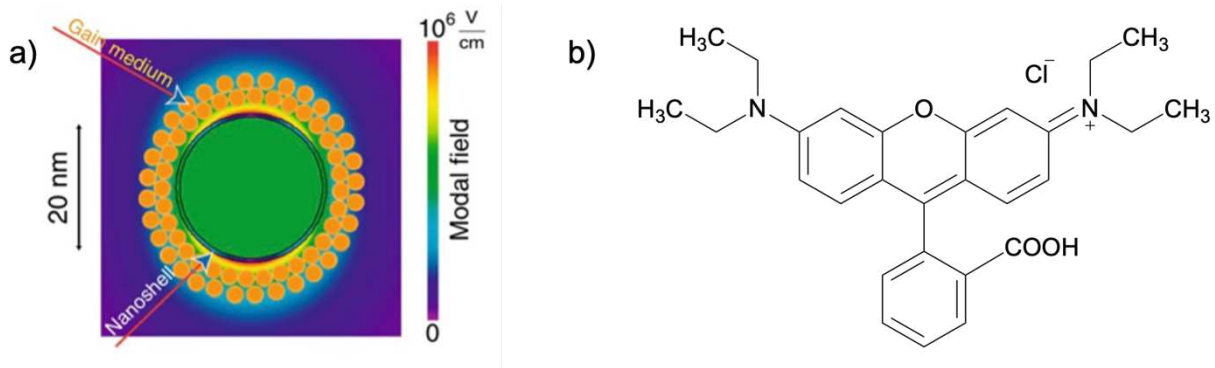


Figura 2.1-4: a) struttura di uno spaser con core metallico e intorno il mezzo attivo; a destra è rappresentata la scala colorimetrica che indica l'intensità dei campi locali (7); b) Rodamina B.

2.1.5.2 Principi di funzionamento di uno spaser

In figura 2.1-6 è raffigurato lo schema di funzionamento a livelli energetici di uno spaser (7). Il sistema è descritto secondo un approccio semiclassico: il mezzo attivo RhodB, in quanto molecola, viene descritto con livelli discreti; la AuNP, il *core*, è descritta classicamente, cioè come dotata di una banda di valenza (VB) e una di conduzione (CB).

Una sorgente esterna, ottica o elettrica, eccita il mezzo attivo provocando una transizione elettronica dallo stato fondamentale ad uno eccitato. Non essendo ora la molecola in una situazione di equilibrio, si verifica un rilassamento elettronico capace di trasferire la propria energia alla superficie della nanoparticella. I plasmoni di superficie si attivano grazie a questo fenomeno di *coupling*.

Sperimentalmente, per ottenere il massimo fattore di amplificazione dell'emissione, si mira alla sovrapposizione dell'eccitazione dei plasmoni di superficie localizzati della AuNP ai picchi di assorbimento ed emissione del fluoroforo (RhodB nel caso specifico). L'accoppiamento fra le frequenze di assorbimento della particella metallica e quelle emesse dal fluoroforo può portare al rilascio di luce dal sistema (con intensità amplificata) alla stessa frequenza della luminescenza emessa dal fluoroforo (8).

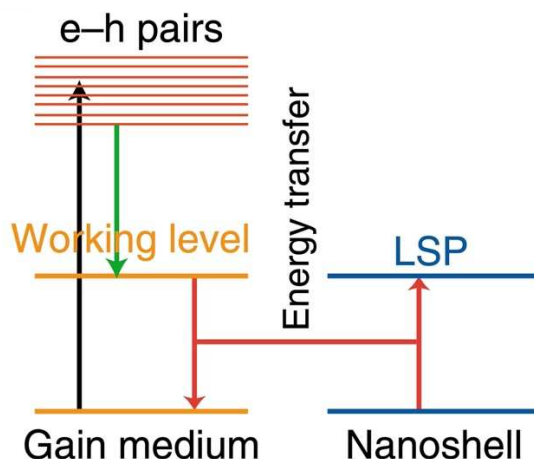


Figura 2.1-5: struttura a livelli energetici di uno spaser secondo un approccio semiclassico. Rappresentazione dell'eccitazione esterna (freccia nera) del mezzo attivo (livelli arancioni) e rilassamento di quest'ultimo per far sì che si verifichi l'accoppiamento (freccie rosse) con i plasmoni di superficie (livelli blu) propri del core metallico.

2.1.5.3 Proprietà degli spaser

Le proprietà degli spaser, qui descritte in modo qualitativo, sono le seguenti:

- le condizioni di *spasing*, così come la sua frequenza, sono indipendenti dalle dimensioni dello spaser stesso, permettendone le dimensioni nanometriche.
- Sostituendo il mezzo attivo, cioè cambiando il colorante, si modula l'emissione di *spasing*, pur mantenendo la geometria e composizione del *core* metallico (la cavità).
- Uno spaser è un sensore sensibile all'ambiente che lo circonda.
- La velocità di decadimento spontaneo dell'eccitazione del mezzo attivo nel modo di *spasing* è plasmonicamente amplificata, rendendo questa velocità di decadimento molto più veloce di qualsiasi altra via di decadimento del mezzo attivo stesso.

È stato notato che variando la distanza del colorante dalla superficie metallica si passava da una situazione di *quenching* ad una di amplificazione dell'emissione. Il *quenching* di emissione si verifica quando il colorante è direttamente attaccato alla superficie metallica, perché il trasferimento energetico dal colorante alla superficie è particolarmente incentivato. Se però il colorante è posizionato ad una distanza maggiore, grazie ad esempio alla presenza di una shell di silice, si ha un aumento nell'intensità della luminescenza. Quella che viene alterata è la velocità di decadimento radiativo del

fluoroforo, la quale effettivamente dipende dalla distanza dal campo della nanostruttura (8).

2.1.5.4 Effetto Purcell

È l'effetto che provoca un aumento di emissione spontanea di fotoni in un dato materiale all'interno di un sistema risonante: è il caso del mezzo attivo nella cavità risonante di un laser.

L'effetto Purcell, quindi, cambia il tempo di vita naturale dell'emissione stimolata, τ_0 , del fattore di Purcell $F = \tau_0/\tau$ ([2.1-3]), con τ il tempo di vita modificato nel sistema risonante. L'emissione spontanea accelerata nei modi di *lasing* permette ai nanolaser di avere risposte molto veloci (9).

2.2 Metodo di Stöber per la sintesi di particelle colloidali di silice

2.2.1 Metodo di Stöber

I sistemi colloidali sono costituiti da particelle stabili di dimensioni da 1 a 100 nm disperse in una fase continua di differente composizione o stato. In base alle fasi e alle tipologie di colloidali e mezzo disperdente, si possono ottenere soluzioni, gel o emulsioni. Tutti questi sistemi hanno la caratteristica comune di essere intrinsecamente eterogenei.

Negli ultimi anni hanno destato particolare interesse particelle colloidali non tossiche, sostenibili e con buone proprietà elettroniche, ottiche e chimiche. Le particelle di silice possiedono queste proprietà grazie alla versatilità chimico-fisica della loro superficie.

Esistono diversi approcci per la produzione di sistemi colloidali, divisibili in due categorie: approcci *top down*, cioè da particelle grandi a piccole, come il caso dell'ablazione laser; approcci *bottom up*, ossia da particelle piccole a grandi, come la precipitazione omogenea. Il metodo Stöber per la produzione di sfere di silice con dimensione prestabilita, monodisperse ed uniformi è una tecnica di *bottom up* molto utilizzata, perché non richiede condizioni drastiche di reazione. Inoltre, le proprietà delle particelle da sintetizzare possono essere modulate in base alla scelta dei parametri di reazione (10).

2.2.2 Sintesi: idrolisi e condensazione

La sintesi di Stöber classica si basa su una reazione sol-gel catalizzata da ammoniaca in cui avviene l'idrolisi dei Tetra-Etil-Orto-Silicati (TEOS) in presenza di acqua e alcol a basso peso molecolare, come etanolo; poi segue la condensazione (10).

2.2.2.1 Idrolisi

L'idrolisi dei precursori della silice, i TEOS, è il primo passaggio ed è il *rate determining step* della sintesi. Si tratta di una reazione di sostituzione nucleofila dei gruppi etossi (Si-OR) con ossidrili (Si-OH) sull'atomo di silicio. L'intermedio di reazione è un complesso pentacoordinato (figura 2.2-1 (10)).

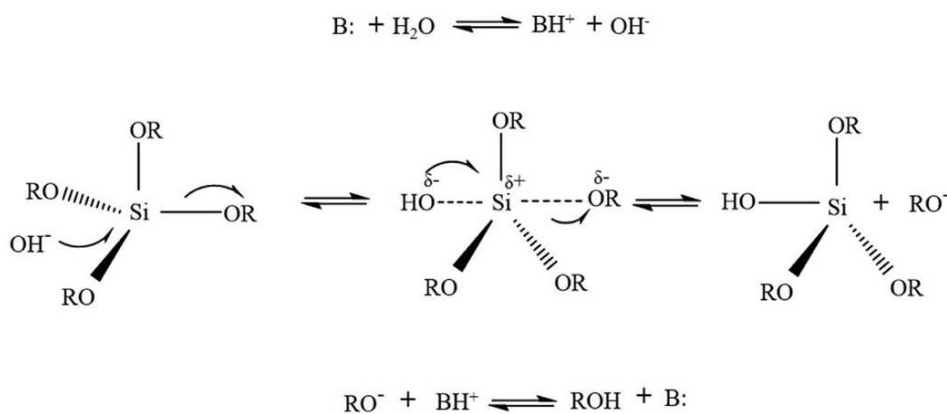


Figura 2.2-1: meccanismo di idrolisi dei precursori della silice, i TEOS, una reazione base catalizzata (NH₃) di sostituzione nucleofila.

L'uso della base NH₃ come catalizzatore è necessario al fine di velocizzare sia il processo di idrolisi che di condensazione. Gli ioni OH⁻ generati dalla reazione acido-base dell'ammoniaca con acqua, infatti, risultano essere nucleofili migliori rispetto alle sole molecole di acqua.

Nonostante l'idrolisi sia il *rate determining step*, il processo diventa più veloce con il decorrere della reazione. Ciò è dovuto al fatto che più gruppi etossi vengono sostituiti da

idrossidi, più aumenta la carica positiva sul silicio, facilitando l'interazione con lo ione negativo OH⁻; inoltre, diminuisce l'ingombro sterico.

2.2.2.2 Condensazione

In questo secondo passaggio i gruppi ossidrilici condensano tra di loro formando legami silossani (Si-O-Si) tramite una reazione di sostituzione nucleofila (figura 2.2-2 (10)).

La condensazione avviene a velocità maggiore rispetto l'idrolisi. I gruppi ossidrilici, infatti, favoriscono l'attacco nucleofilo, perché possiedono protoni più acidi rispetto all'acqua a causa della carica positiva sugli atomi di silicio. Questa spiegazione tiene conto anche del fatto che i monomeri idrossidi preferiscono attaccare *cluster* più grandi rispetto a quelli più piccoli (10).

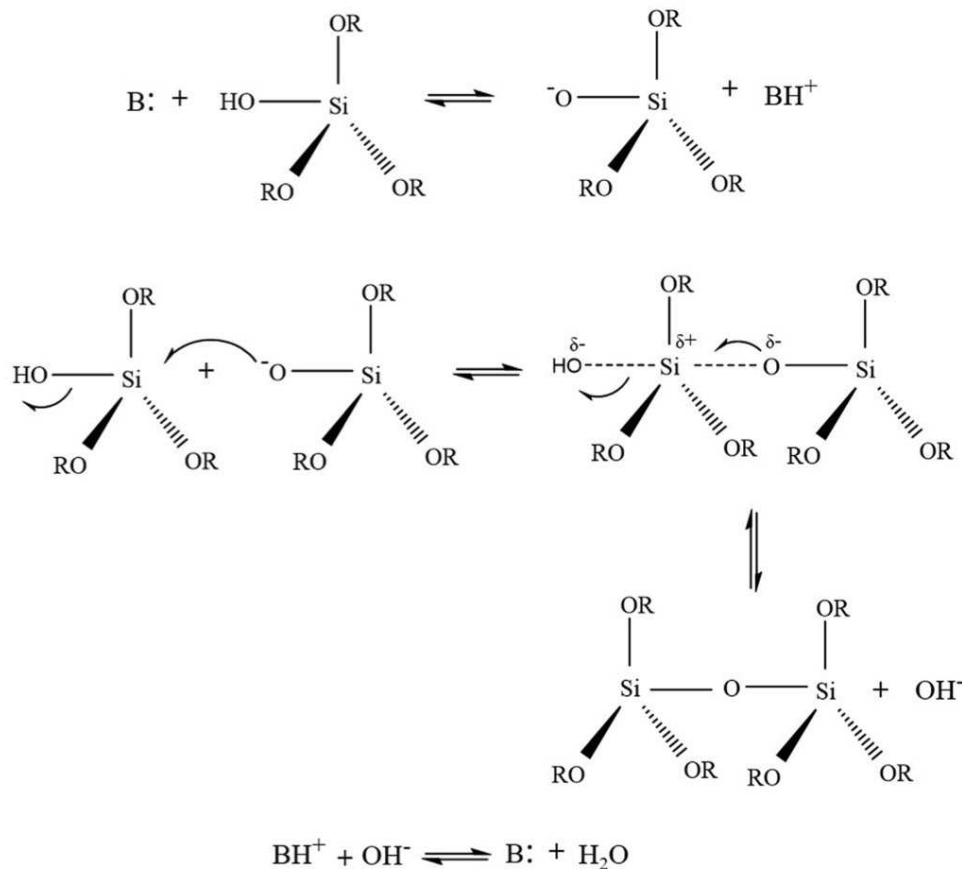


Figura 2.2-2: meccanismo di condensazione dei TEOS, previa idrolisi, una reazione base catalizzata (NH₃) di sostituzione nucleofila.

2.2.3 Parametri chimico-fisici che influenzano la sintesi

La dimensione delle sfere di silice può essere variata agendo su diversi parametri sperimentali: concentrazione di NH_3 , TEOS e acqua; natura del cosolvente; temperatura; pH.

2.2.4 Caratteristiche della *shell* di silice

In questa tesi sono state sintetizzate delle AuNP in soluzione acquosa, stabili ed inerti in ambiente biologico. Bisogna però considerare la necessità di posizionare la RhodB ad una certa distanza dalla superficie metallica, al fine di evitare il fenomeno di *quenching*, ed in quantità sufficiente da incentivare il fenomeno di *spacing*. Inoltre, se si utilizzassero le sole AuNP coniugate al colorante, esse tenderebbero a precipitare. Per questo motivo è stata costruita una *shell* di silice mesoporosa intorno alle AuNP che fungesse da serbatoio inerte per il colorante. Inoltre, è un materiale trasparente per le radiazioni elettromagnetiche nel visibile, quel *range* spettrale che interessa la plasmonica delle AuNP.

Per ricoprire con *shell* di SiO_2 le nanoparticelle metalliche è spesso usata proprio la sintesi di Stöber. Risulta fondamentale l'uso di un reagente di *coupling* capace di incentivare la reattività fra le nanoparticelle, tipicamente costituite da metalli nobili, quindi poco reattivi, e la silice. Un esempio ne è il CTAB (Cetil-Trimetil-Ammonio di Bromo), una molecola che, formando forti interazioni con il metallo, si frappone fra questo e la silice (11).

Per poter funzionalizzare la silice si possono attuare: modifiche post sintetiche alla *shell* mediante reazioni di idrolisi (10); oppure, al fine di garantire una distribuzione più omogenea dei gruppi funzionali da introdurre, una co-condensazione a singolo passaggio. In questo ultimo caso si può ottenere silice funzionalizzata fluorescente. Per sintetizzare queste strutture si condensano TEOS insieme ad APTES (3-Ammino-Propil-Tri-Etossi-Silano), dei TEOS modificati. Più precisamente, la struttura degli APTES è simile a quella dei TEOS, ma una delle quattro funzioni è sostituita da una ammina che può essere funzionalizzata con molecole fluorescenti.

3 METODI

3.1 Materiali & Strumenti

Strumenti utilizzati:

- DLS: Malvern Instrument Zetasizer Nano
- Assorbimento UV-vis: Cary 5000, Agilent Technologies
- TEM: FEI TECNAI G2
- SNOM: TRIA, APE Research, $\lambda = 522$ nm, sorgente: 30 mW, punta: 100 nm apertura fibra
- Fluorimetro: FLS1000 (Edinburgh)
- Pompaggio: laser Nd:YAG, impulsato 9 nm, 10 Hz, $\omega_0 = 1064$ nm, $\omega_1 = 532$ nm, equipaggiato con spettrofotometro OCEAN OPTICS

Prodotto chimico	Numero CAS	Fornitore	Peso molecolare (g/mol)	Densità (g/mL)
AuNP	-	-	-	-
L-Acido ascorbico	50-81-7	Sigma	176.12	-
CTAB (98%)	57-09-0	Sigma	364.46	-
Acido cloroaurico	16903-35-8	Aldrich	339.8	1.637
Acido cloridrico (37%)	7647-01-0	Sigma Aldrich	36.46	1.2 (25 °C)
Idrossido di sodio	1310-73-2	Carlo Erba	39.997	-
TEOS (98%)	78-10-4	Fluka	208.33	0.933 (20 C°)
Etanolo assoluto	64-17-5	Supelco	46.07	0.789
Rodamina B isotiocianato	36877-69-7	Aldrich	536.1	-
APTES (99%)	919-30-2	Aldrich	221.37	0.946 (25 C°)

Tabella 3.1-1: specie chimiche utilizzate nella sintesi degli spaser.

3.1.1 Sorting delle particelle per centrifugazione

Una soluzione di AuNP da ablazione laser è stata centrifugata a 50 RFC per un'ora al fine di separare per precipitazione la frazione grande di queste. Le nanoparticelle rimaste in soluzione sono state ulteriormente centrifugate a 250 RFC per un'altra ora, ottenendo così un precipitato, la frazione di AuNP medie utilizzate da qui in seguito.

3.1.2 Preparazione ed accrescimento delle particelle

Per la sintesi degli spaser è stata utilizzata la frazione media di AuNP precedentemente separata che, previa diluizione in 5.00 mL di acqua milliQ, possedeva una concentrazione in oro pari a 0.77 mM. Tale concentrazione è stata determinata effettuando un'analisi di assorbimento UV-vis.

3.1.2.1 SDR5

A 4.00 mL di questa frazione media sono stati aggiunti 0.40 mL di CTAB 0.1 M, lasciando la soluzione rosso scuro ottenuta (figura 3.1-1, a)) sotto agitazione vigorosa per tre ore. Successivamente, è stata centrifugata a 4000 RFC per 30 minuti e il precipitato è stato disperso in 6.00 mL di acqua milliQ. Dallo spettro UV-vis di questa soluzione è stata ricavata una concentrazione pari a 0.46 mM.

3.1.2.2 SDR6

In una *vial*, sotto agitazione vigorosa, sono stati aggiunti nell'ordine: 5.00 mL di acqua milliQ, 5.00 μ L di HCl 1 M, 25.00 μ L di HAuCl₄ 50 mM, 100 μ L di AuNP e 25 μ L di L-acido ascorbico 0.1 M. Questi ultimi due sono stati aggiunti uno dopo l'altro velocemente per prevenire la formazione di aggregati, senza toccare le pareti. Infine, dopo circa 1 minuto, sono stati aggiunti 0.50 mL di CTAB 0.1 M e la soluzione è rimasta sotto agitazione per tre ore. Essa, più violetta rispetto a SDR5 (figura 3.1-1, a)), è stata centrifugata a 4000 RFC per 30 minuti ed il precipitato è stato disperso in 3.90 mL al fine di ottenere una concentrazione di 0.46 mM. Anche in questo caso sono stati registrati degli spettri UV-vis per la determinazione delle concentrazioni.

3.1.3 Sintesi della *shell* di SiO₂ con Rodamina B

La sintesi della *shell* di silice con RhodB, attraverso un metodo di Stöber modificato, è stata la stessa per SDR5 e SDR6. In ogni soluzione sono stati aggiunti, sotto agitazione, 80 µL di NaOH 0.1 M. Ogni 30 min, per tre volte, sono stati aggiunti goccia a goccia 180 µL di TEOS al 2% in etanolo e 30 µL di una soluzione di RhodB isotiocianato (9.14 mM) e APTES 1:1. Infine, è stata effettuata un'ultima aggiunta di 180 µL della stessa soluzione di TEOS. In entrambi i sistemi si è presentata una sospensione più scura data dall'eccesso di TEOS (figura 3.1-1, b)). I campioni sono stati lasciati in agitazione per tre giorni, per poi essere centrifugati due volte a 4000 RFC per 20 minuti. I precipitati finali di SDR5 e SDR6 sono stati dispersi ciascuno in 6.00 mL di acqua milliQ (figura 3.1-1, c)) e i surnatanti sono stati conservati a parte (figura 3.1-1, d)).

Dei due campioni ottenuti sono state effettuate diverse analisi di caratterizzazione: DLS, TEM, assorbimento UV-vis, SNOM, emissione di fluorescenza, tempi di vita dello stato eccitato e pompaggio.

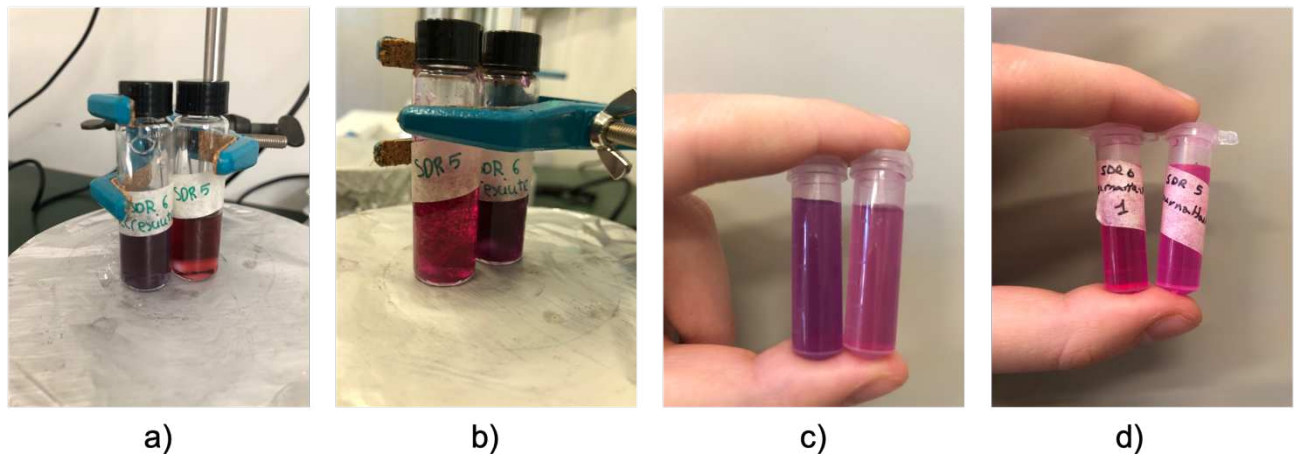


Figura 3.1-1: immagini raccolte durante la sintesi; a) AuNP senza shell dopo le tre ore di agitazione, b) soluzioni finali subito dopo la fine della sintesi, con eccesso di TEOS, c) soluzioni finali centrifugate (SDR6 a sinistra, SDR5 a destra), d) surnatanti.

4 RISULTATI & DISCUSSIONI

Per il trattamento dei dati e relative discussioni si seguirà il filo logico con cui la sintesi è stata realizzata. Si inizierà parlando della dimensione e struttura *core-shell* degli spaser, per arrivare a parlare della loro emissione e tempi di vita dello stato eccitato perturbati, concludendo con il pompaggio vero e proprio degli spaser.

4.1 Dimensione delle nanoparticelle

4.1.1 DLS

4.1.1.1 *Principi della tecnica DLS*

DLS è l'acronimo per *Dynamic Light Scattering*, una tecnica che si basa sulla sezione d'urto di *scattering* della luce per la determinazione delle dimensioni delle particelle in soluzione acquosa.

Lo strumento prevede l'irraggiamento della soluzione con luce visibile in modo continuo nel tempo. I colloidali, capaci di scatterare maggiormente rispetto alle molecole, provocano delle fluttuazioni le cui intensità vengono registrate dal detector posto a 90° rispetto il campione.

La distinzione fra particelle grandi e piccole è possibile grazie alla loro diversa velocità di diffusione in soluzione. Le particelle si muovono secondo un moto browniano, ossia il moto dovuto alle collisioni casuali delle particelle con le molecole del mezzo in cui si trovano. Ne consegue che particelle più piccole si muovono di più, ma scatterano di meno; per le particelle più grandi è il contrario (12). Dunque, per le prime ci si aspettano molte oscillazioni (si muovono molto) ma poco intense (equivalenti a poco *scattering*); per le particelle più grandi ci si aspettano poche oscillazioni, ma molto intense.

4.1.1.2 *Dati ottenuti al DLS*

Per i due campioni finali SDR5 e SDR6 sono stati misurati lo *Z-Average* e l'indice di polidispersività Pdl. Quest'ultimo è un indice che descrive la dispersione della

distribuzione delle dimensioni del campione di colloidi, vale a dire un indice della larghezza della curva di distribuzione. Secondo note del produttore dello strumento, solo se il valore del Pdl è minore di 0.5 è possibile utilizzare lo *Z-Average* per indicare la dimensione media delle particelle del campione. Nella tabella riassuntiva seguente vengono riportate tre letture indipendenti per ogni campione.

Campione	<i>Z-Average</i> (diametro, nm)	Pdl
SDR5, 1	35.28	0.336
SDR5, 2	36.87	0.301
SDR5, 3	38.09	0.242
SDR6, 1	57.39	0.482
SDR6, 2	41.51	0.317
SDR6, 3	61.49	0.489

Tabella 4.1-1: dati sperimentali raccolti al DLS. Sono riportati i valori di *Z-Average*, i diametri medi delle AuNP, e i Pdl, indici di polidispersività.

Quello che si può notare è che effettivamente le SDR6, essendo state accresciute nel corso della loro sintesi, risultano essere più grandi delle SDR5.

Per quanto riguarda gli indici di polidispersività, sono in tutti i casi un po' elevati, ma inferiori a 0.5, abbastanza piccoli cioè da poter usare lo *Z-Average* come parametro per la determinazione della dimensione media delle particelle. Un alto valore di Pdl potrebbe significare, oltre ad un'alta polidispersività del campione, anche un certo grado di aggregazione delle nanoparticelle.

Per avere indicazioni più precise riguardo dimensione e forma dei due campioni, la migliore analisi è la microscopia elettronica a trasmissione.

4.1.2 TEM

4.1.2.1 Concetti base del TEM

La Microscopia Elettronica a Trasmissione è una tecnica di *imaging* che utilizza un fascio di elettroni accelerati per visualizzare oggetti di dimensioni nanometriche, quindi al di sotto del limite di diffrazione della luce visibile.

Il campione, posizionato su un supporto di carbonio adagiato su una griglia di rame, viene bombardato di elettroni provenienti da una sorgente posta al di sopra del campione stesso. Il sistema è mantenuto sotto alto vuoto per minimizzare gli urti fra gli elettroni ed altre particelle o molecole di aria. Gli elettroni trasmessi dal campione vengono rilevati da un detector posto al di sotto del campione stesso, da cui il nome di microscopia a trasmissione. Quello che si ottiene sono immagini a contrasto (figura 4.1-1), più scure per materiali più densi o spessi.

4.1.2.2 Dati ottenuti al TEM

Alcune delle immagini registrate dei quattro campioni SDR5 e SDR6 prima e dopo il pompaggio sono riportate in figura 4.1-1. Si è ritenuto importante eseguire delle analisi TEM anche dopo il pompaggio, in previsione di un'alterazione dei campioni a causa delle elevate energie utilizzate durante questa fase. Tale processo prevede l'eccitazione del mezzo attivo mediante una sorgente esterna, elettrica o luminosa. Il pompaggio dei campioni verrà meglio discusso nella sezione 4.4.

Tramite il *software ImageJ* sono stati misurati i diametri dei *core* delle AuNP presenti nelle diverse immagini. Sono stati raccolti un numero di valori sufficiente per poter avere un campione dimostrativo di ogni sistema. Di questi set di misure, uno per ogni campione, è stato calcolato il diametro medio.

Campione	SDR5	SDR5 post pompaggio	SDR6	SDR6 post pompaggio
Diametro medio del core delle AuNP (nm)	26.34	20.58	59.84	56.04

Tabella 4.1-2: diametro medio (nm) del core delle AuNP sintetizzate.

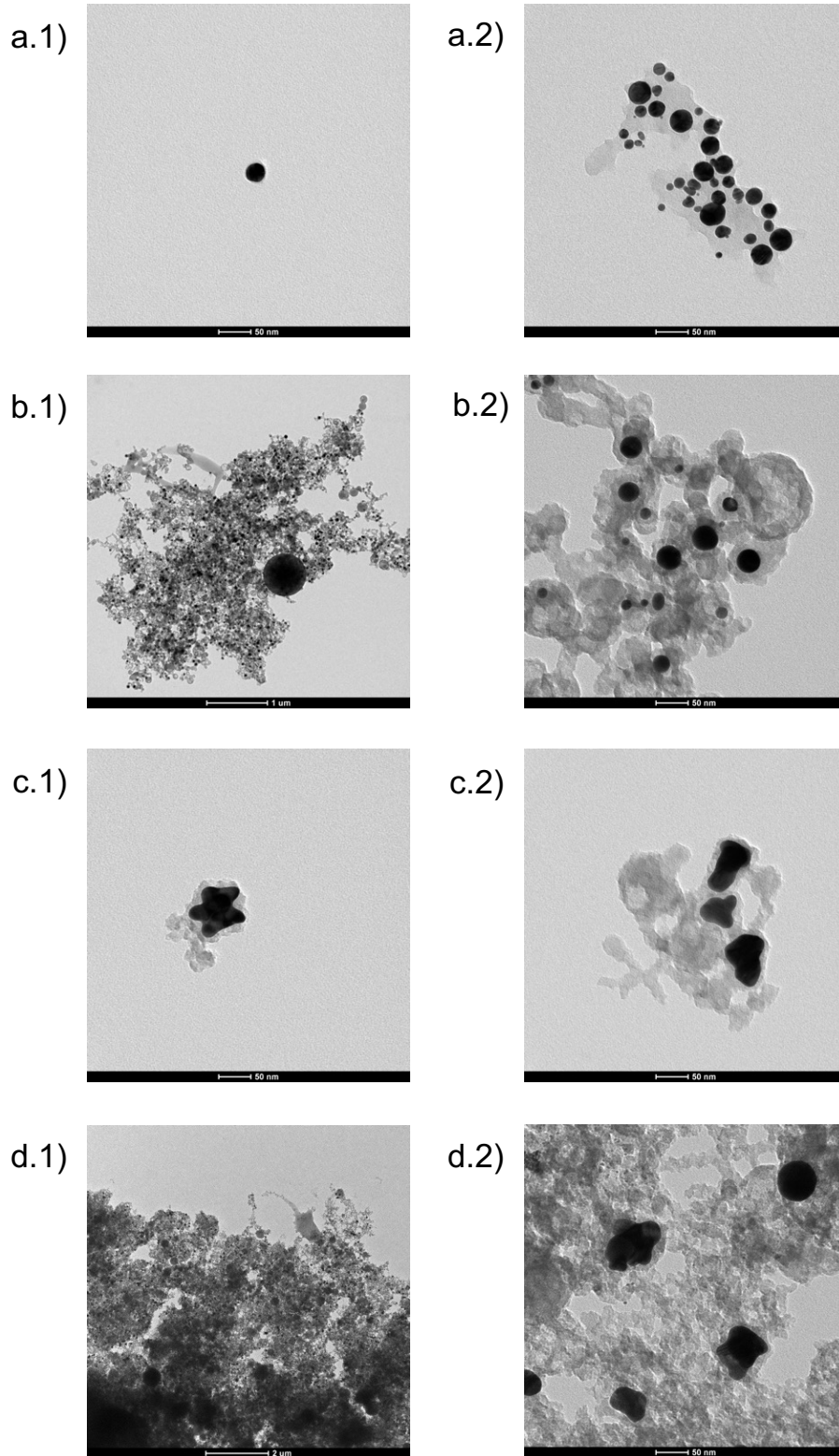


Figura 4.1-1: immagine al TEM di a) SDR5, b) SDR5 post pompaggio, c) SDR6 e d) SDR6 post pompaggio.

Si vede che, effettivamente, il campione SDR5 presenta delle strutture più piccole rispetto al campione SDR6, come dichiarano le misure al DLS. Da notare, comunque, che per le AuNP SDR5 si riscontrano valori leggermente diversi al TEM e al DLS, più grandi in questo ultimo caso. Il motivo potrebbe risiedere nel fatto che al DLS si ottiene indirettamente il valore medio delle dimensioni delle particelle, cioè attraverso la capacità di *scattering* di queste. Il vantaggio delle tecniche di *imaging* è proprio quello di ottenere informazioni visive e dirette, capaci di fornire subito risposte sul composto sintetizzato.

Dai valori riportati in tabella 4.1-2 si consta anche come, una volta pompate, le nanoparticelle diminuiscano in dimensione e come le distribuzioni, in termini di diametro dei *core*, si spostino (figura 4.1-2, -3).

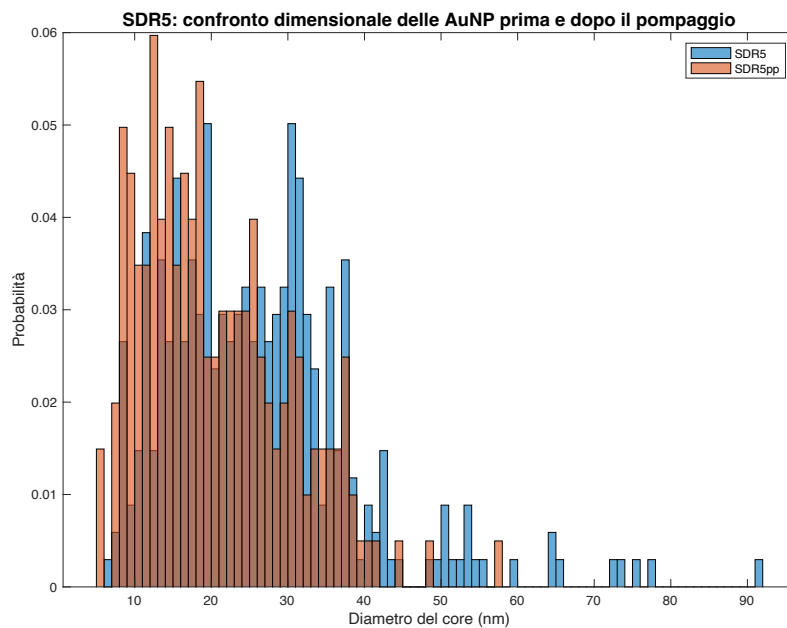


Figura 4.1-2: istogramma di confronto del campione SDR5 con le due distribuzioni dei diametri del core delle AuNP prima e dopo il pompaggio.

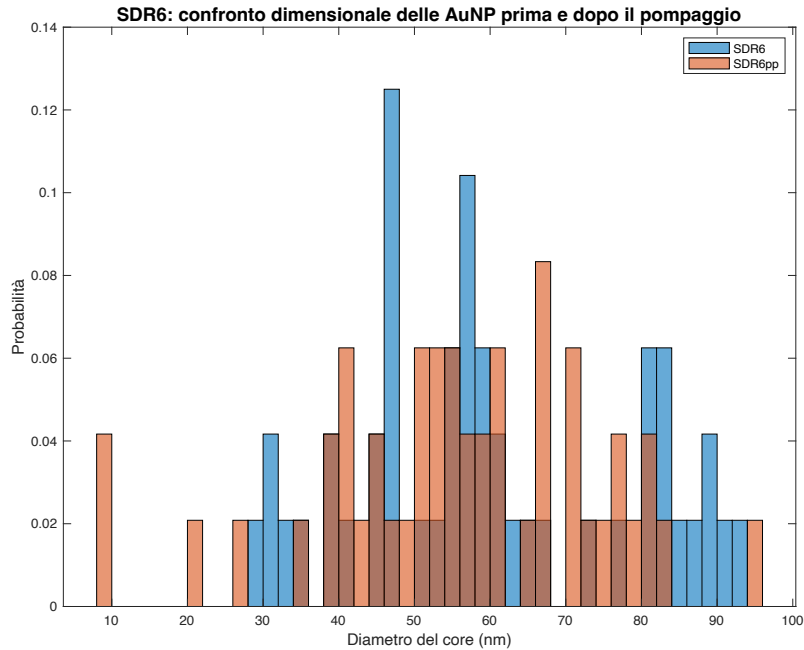


Figura 4.1-3: istogramma di confronto del campione SDR6 con le due distribuzioni dei diametri del core delle AuNP prima e dopo il pompaggio.

Quello che molto probabilmente è accaduto è che l'energia conferita ai campioni durante il pompaggio ha parzialmente distrutto le strutture sintetizzate, frammentandole in particelle più piccole. Effettivamente è quello che accade durante l'ablazione laser, modalità con cui sono state ottenute le AuNP medie iniziali per questa sintesi (anche se con una lunghezza d'onda del laser impiegato differente).

Oltre alle dimensioni, le immagini al TEM permettono di visualizzare le strutture sintetizzate. In entrambi i campioni SDR5 e SDR6 la silice si è depositata attorno alle particelle, non creando però una *shell* uniforme e separata per ogni particella. In figura 4.1-1, a.1, si vede come una *shell* si sia formata intorno ad una AuNP, ma è estremamente sottile. Se per il campione SDR5 sono state ottenute delle particelle sferiche e che, anche dopo il pompaggio, hanno mantenuto la loro forma, lo stesso non si può dire per le SDR6. Queste ultime, infatti, durante l'accrescimento hanno assunto delle geometrie particolarmente irregolari, tanto da assomigliare più a delle *nanostar*. Nonostante ciò, attorno si è depositata ugualmente la silice. Per capire se la forma anisotropa delle AuNP, così come la *shell* non ottimale, abbiano impattato negativamente

sul fine ultimo di struttura di *spacing*, è necessario eseguire altre analisi, in particolare di assorbimento e fluorescenza.

4.1.3 Note sulla sintesi

La sintesi di Stöber modificata utilizzata è quella propria per la produzione di *nanostar* di oro. In questi casi vengono utilizzati HAuCl_4 come precursore di Au, CTAB per stabilizzare i centri di nucleazione di Au, acido ascorbico come riducente a temperatura ambiente e AgNO_3 come agente capace di bloccare lo sviluppo di determinati piani cristallografici delle particelle di Au in favore di altri (13).

È stato notato che non aggiungendo AgNO_3 alla soluzione di accrescimento si presentavano nanoparticelle quasi sferiche (14). Inoltre, è risultato importante mantenere il pH al di sotto della pK_a dell'acido ascorbico, pari a 4.1, perché se il pH venisse mantenuto al di sopra di questo valore, la specie dominante diventerebbe lo ione ascorbato. Questa specie, dotata di una reattività maggiore rispetto all'acido ascorbico, incentiverebbe la formazione di *cluster* di Au (14).

La sintesi sopra descritta segue il procedimento di accrescimento per *nanostar* in assenza di AgNO_3 , mantenendo il giusto pH tramite le giuste quantità e concentrazioni di HCl e NaOH.

4.1.4 Assorbimento UV-vis

4.1.4.1 *Assorbimento UV-vis per le AuNP*

Gli spettri di assorbimento UV-vis delle AuNP sintetizzate sono in grado di fornire informazioni importanti sulla natura del sistema.

Innanzitutto, la larghezza del picco plasmonico permette di capire se le particelle siano andate incontro ad aggregazione o meno. Questo fenomeno non è desiderabile, perché all'assorbimento potrebbe essere favorito lo *scattering*, oltre al fatto che un sistema anisotropo è più difficile da controllare.

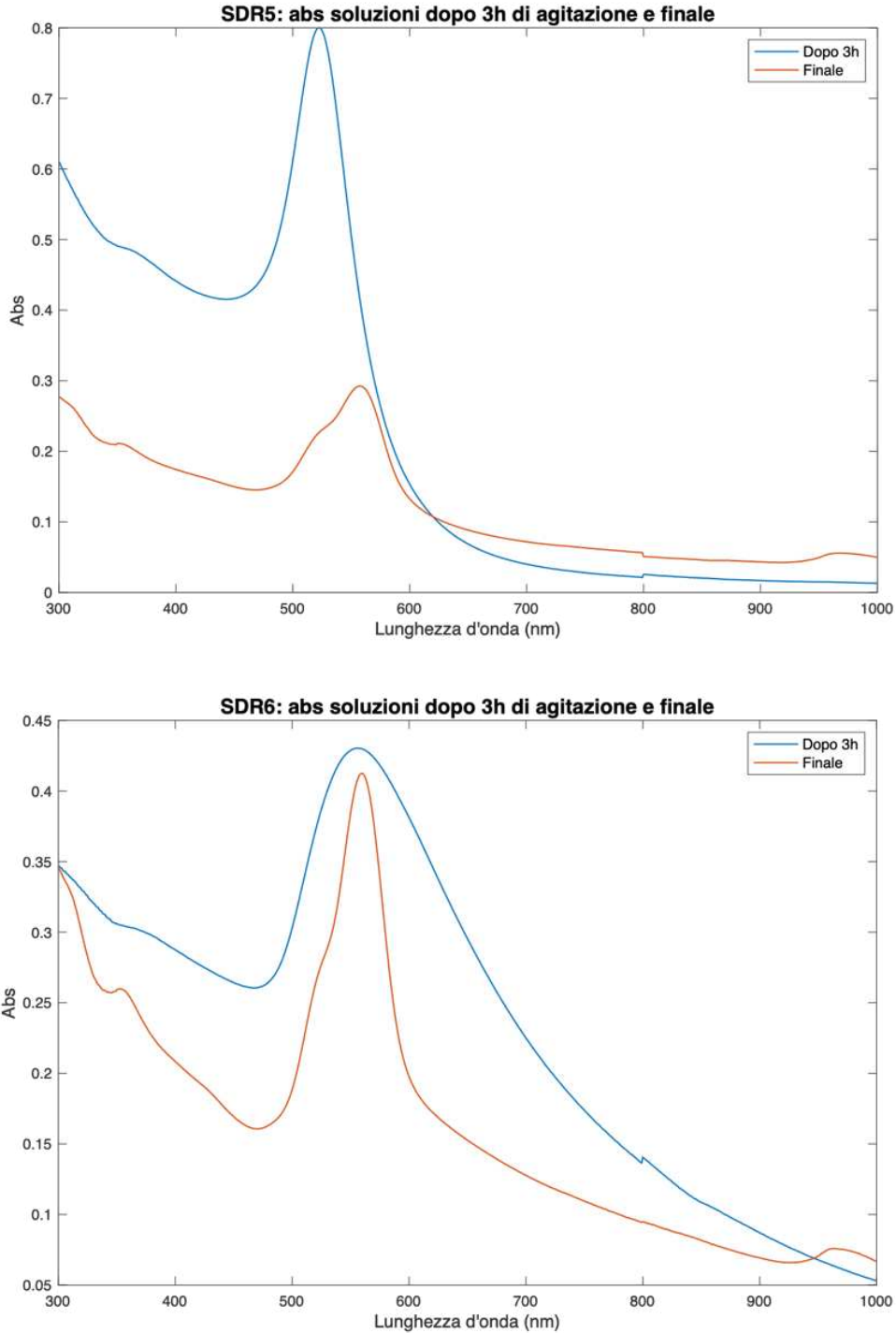


Figura 4.1-4: spettri di assorbimento UV-vis delle soluzioni AuNP senza shell dopo tre ore di agitazione (linee blu) e finali (linee rosse), campioni SDR5 e SDR6.

Le risonanze plasmoniche per SDR5 e SDR6 si sono presentate, rispettivamente, a 522 e 557 nm, come si vede dallo spettro registrato per le soluzioni delle AuNP senza *shell* dopo le tre ore di agitazione (figura 4.1-3). La differente posizione del picco plasmonico

è dovuta principalmente alle diverse dimensioni dei *core* metallici. Le SDR5 sono più piccole, come dichiarano le analisi DLS e TEM; dunque, il picco si trova a lunghezze d'onda minori. Inoltre, il picco delle SDR6 è più allargato: molto probabilmente ciò non è dovuto ad aggregazioni delle AuNP, come si evince dal basso Pdl al DLS, ma bensì dall'anisotropia delle particelle stesse. Le strutture simil *nanostar* delle SDR6, comunque, sembrerebbero non influenzare la posizione della plasmonica di queste. Se così fosse, si dovrebbe presentare uno *shift* significativo del picco verso il rosso dovuto alla risonanza plasmonica longitudinale proprio delle punte, oltre che ad un aumento in numero dei picchi (15).

Negli spettri in figura 4.1-3 delle soluzioni finali dei campioni non sono presenti solo le risonanze plasmoniche, ma anche altri picchi di assorbimento. A basse lunghezze d'onda si vede la coda di un picco: è l'assorbimento del CTAB, che cade intorno a 200 nm. Il CTAB, infatti, assorbendo nell'UV, si presenta sotto forma di polvere bianca. Il picco plasmonico, inoltre, presenta una gobba sul lato sinistro. Questa è dovuta alla presenza della RhodB (16): essa consta di un picco di assorbimento intorno a 558 nm, con una gobba che ricade intorno a 525 nm.

Dalle sovrapposizioni degli spettri delle due soluzioni in figura 4.1-3, dopo tre ore di agitazione e finale, si osserva come l'assorbimento della RhodB predomini su quello delle AuNP: il profilo, particolarmente visibile per il campione SDR5, ricalca proprio quello del colorante. Lo stesso accade anche per il campione SDR6, anche se ciò risulta meno intuibile a causa della larghezza del picco plasmonico.

4.1.4.2 Rodamina B e surnatanti

Per osservare il fenomeno di *spacing* è necessario che il picco plasmonico delle AuNP e i due picchi di assorbimento ed emissione del colorante siano alle giuste lunghezze d'onda. Se ciò non avvenisse, non sarebbe possibile osservare il fenomeno di *coupling* precedentemente citato. Della posizione relativa fra i picchi se ne parlerà meglio al paragrafo 4.3.

Fondamentale è capire quanta RhodB sia rimasta all'interno delle *shell* delle nanoparticelle. Per farlo, sono state calcolate le moli di colorante aggiunte, nota la concentrazione della soluzione; poi sono state calcolate, registrando uno spettro UV-vis,

le moli di RhodB rimaste all'intero dei surnatanti dei due campioni; per differenza si ottengono le moli di RhodB nelle *shell* e dunque la concentrazione (volume finale: 6.00 mL). Per la determinazione del coefficiente di estinzione molare del colorante all'interno della silice è stata utilizzata una soluzione 28 mM che, a 551 nm, presentava un'assorbanza pari a 0.437 (cammino ottico: 0.2 cm). Tale coefficiente è risultato essere pari a $7.8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Campioni	Moli aggiunte RhodB	Moli surnatante RhodB	Moli nelle <i>shell</i> RhodB	Percentuale moli inglobate RhodB	Concentrazione RhodB nelle <i>shell</i> (M)
SDR5	$8.2 \cdot 10^{-7}$	$3.2 \cdot 10^{-7}$	$5.0 \cdot 10^{-7}$	61%	$8.4 \cdot 10^{-5}$
SDR6	$8.2 \cdot 10^{-7}$	$3.8 \cdot 10^{-7}$	$4.4 \cdot 10^{-7}$	53%	$7.3 \cdot 10^{-5}$

Tabella 4.1-3: calcolo della concentrazione della RhodB rimasta all'interno delle shell di silice delle AuNP.

4.2 SNOM

4.2.1 Principi di funzionamento dello SNOM

Lo SNOM, *Scanning Near-field Optical Microscopy*, è una tecnica microscopica a scansione di sonda che si basa sull'utilizzo di un *probe* ottico per lo studio in riflessione o trasmissione di luce e della topografia di un campione.

Il *probe* è costituito da due elementi principali:

- *la fork*: struttura a forma di diapason per approccio alla superficie del campione che permette l'analisi topografica. Quando la *fork* è lontana dal campione, oscilla alla sua frequenza di risonanza libera. Avvicinandosi al campione, la *fork* percepisce una graduale attenuazione della sua frequenza di oscillazione. Questa

variazione viene utilizzata per mantenere un'altezza costante della *fork* sul campione, con risoluzione nanometrica.

- *La fibra*: fibra ottica metallizzata che permette lo studio ottico *near-field*. Si utilizza luce visibile e per scendere al di sotto del limite di diffrazione si sfrutta una fenditura nanometrica all'uscita della fibra. Questa fibra è posizionata ad un estremo della *fork*, sporgendo verso il campione, in modo tale che questo sia investito dalla luce che esce subito dopo l'apertura (*near-field*). Questo è il modo con cui viene superato il limite di diffrazione.

L'analisi può essere eseguita sia in riflessione che in trasmissione ponendo i rilevatori, rispettivamente, sopra e sotto il campione. La luce, una volta irraggiato il campione, si allarga nuovamente in *far-field*, ma questo non è un problema perché essendo una tecnica in scansione è noto il punto del campione da cui la luce deriva.

4.2.2 Analisi effettuate allo SNOM

Per le analisi sui campioni è stata utilizzata luce a 660 nm come lunghezza d'onda di eccitazione con una potenza di 30 mW alla sorgente. In riflessione è stato utilizzato un filtro per la fluorescenza cutoff a 700 nm. La presenza di quest'ultimo è fondamentale, al fine di non confondere la fluorescenza con lo *scattering* della luce incidente. L'apertura della fibra è di 100 nm.

Sono state raccolte delle misure di topografia ed ottiche in riflessione ed in trasmissione. L'area analizzata secondo queste tre modalità è la stessa, raccogliendo così immagini differenti dello stesso punto.

4.2.2.1 *SNOM per SDR5 e SDR6*

Le misure raccolte per i due campioni sono riportate nelle figure 4.2-1 e 4.2-2. Nonostante i campioni siano stati eccitati a 660 nm, una lunghezza d'onda per cui la RhodB assorbe molto poco, è possibile comunque ricavare qualche informazione utile dalle immagini e i rispettivi grafici.

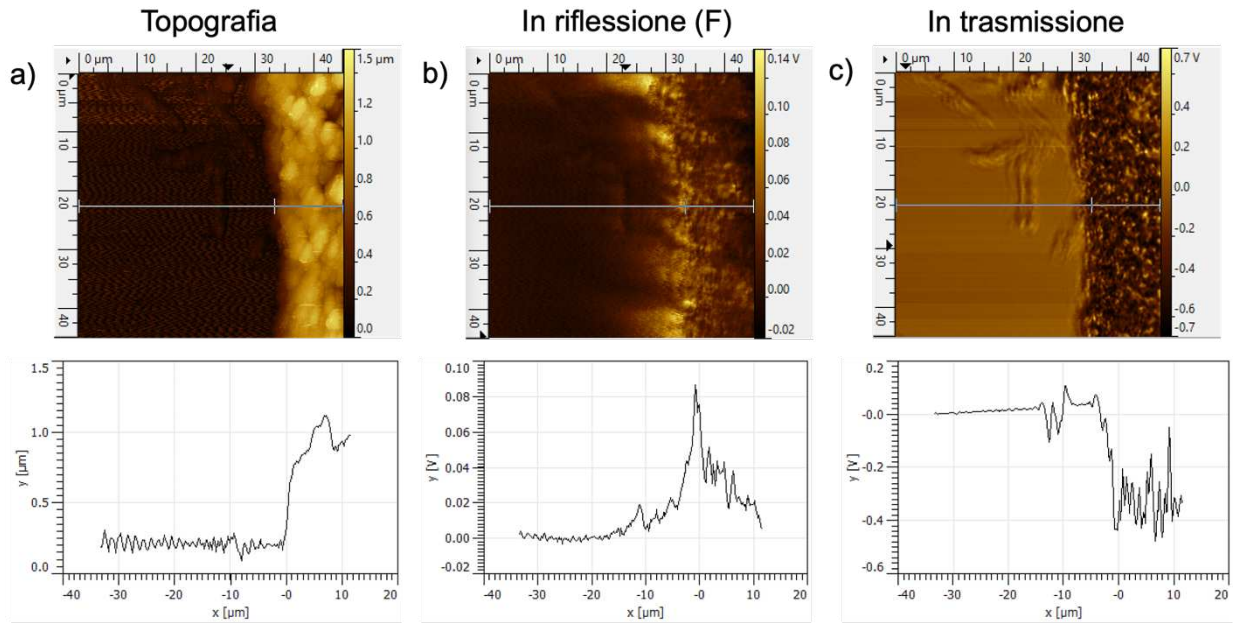


Figura 4.2-1: analisi SNOM SDR5, scansione a $6 \mu\text{m/s}$ su un'area $45 \times 45 \mu\text{m}$; al di sotto delle tre immagini è riportato il relativo grafico di interazione con la fork (a) e di rilevazione dell'intensità ricevuta dal detector (b,c).

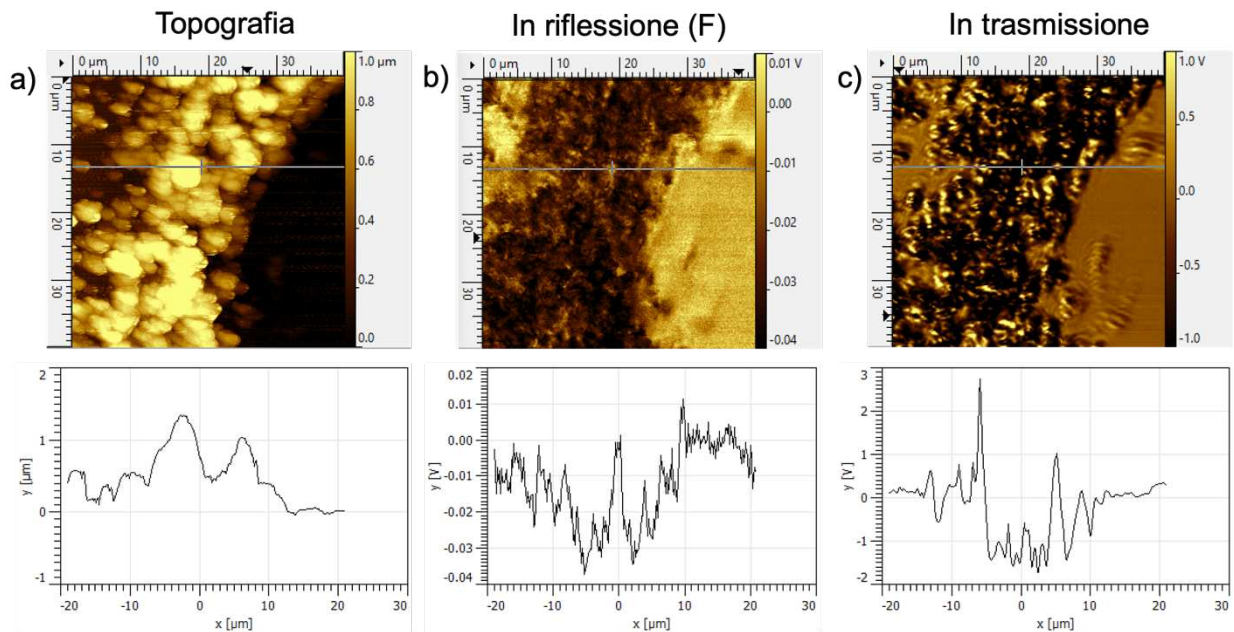


Figura 4.2-2: analisi SNOM SDR6, scansione a $5 \mu\text{m/s}$ su un'area $40 \times 40 \mu\text{m}$; al di sotto delle tre immagini è riportato il relativo grafico di interazione con la fork (a) e di rilevazione dell'intensità ricevuta dal detector (b,c).

Dalle analisi topografiche è possibile analizzare la rugosità del campione. Lungo la linea tracciata nelle immagini a), infatti, è stata misurata l'altezza delle particelle presenti sulla superficie. Per i due campioni si presentano delle strutture di qualche centinaio di nanometri. Molto probabilmente, essendo il campione del materiale acquoso depositato e lasciato seccare su vetrino, le particelle si sono sovrapposte le une alle altre. Non è infatti detto che le strutture in soluzione si presentino allo stesso modo se asciugate. Per la determinazione delle dimensioni delle AuNP, quindi, è meglio affidarsi a tecniche di analisi in soluzione acquosa, come il DLS sopra discusso.

Per le analisi in riflessione, così come quelle in trasmissione, sono state riportate una scala colorimetrica in falsi colori per le scansioni ed un profilo lungo la medesima linea tracciata per la topografica. Gli zero di riferimento sono stati calibrati rispetto il vetrino (1 mm) su cui sono stati depositati i campioni.

Il filtro è stato posizionato in riflessione, così da eliminare eventuale *scattering* della luce incidente. Nel caso si presentassero parti più luminose rispetto al vetrino, allora si potrebbe supporre siano fluorescenza della RhodB. Questo sembra presentarsi particolarmente per il campione SDR5, perché, nella regione in cui sono presenti le AuNP, ci sono zone più luminose rispetto lo zero, come riporta anche il grafico corrispondente, sotto all'immagine. Non si può dire lo stesso per il campione SDR6, per il quale le zone più luminose del vetrino sono molto meno.

In trasmissione si ottengono immagini a contrasto delle strutture depositate sul vetrino. Quelle che si vedono nelle figure c) non possono essere che AuNP, dato che il vetro non può fare contrasto, ma funge solo da superficie di appoggio dei campioni. Anche in trasmissione si vedono delle zone più luminose rispetto allo zero. A differenza delle analisi in riflessione, è più difficile che le zone luminose siano *scattering* della luce incidente, perché le particelle dovrebbero in un qualche modo scatterare la luce fra di loro e farla uscire al di sotto del campione. Non è da escludere quindi, che i punti luminosi osservati siano effettivamente fluorescenza della RhodB.

Per poter quantificare meglio quale dei due campioni sia più fluorescente e, nel caso, constatare un'amplificazione della fluorescenza stessa, è necessario analizzare gli spettri di emissione dei campioni e il tempo di vita dei loro stati eccitati.

4.3 Emissione

4.3.1 Spettri di Emissione

4.3.1.1 *Picco plasmonico e rodamina B*

Come accennato nel sottoparagrafo 4.1.3.2., la posizione relativa fra la risonanza plasmonica e picchi di assorbimento ed emissione del colorante è fondamentale.

Quello che ci si chiede è se sia preferibile aver maggior sovrapposizione del picco di risonanza plasmonica della AuNP con quello di assorbimento o di emissione del colorante. La scelta dipende dall'effetto che si vuole ottenere, ossia se sia la fluorescenza ad eccitare il plasmone, oppure il plasmone ad eccitare il colorante. Comunque, in base alla posizione di questi picchi si possono ottenere risultati differenti:

- *L'emissione del colorante è sovrapposta con la risonanza plasmonica:* essa è in grado di eccitare il plasmone. Il problema risiede nel fatto che il plasmone possa riassorbire l'emissione che dovrebbe invece uscire come laser dal sistema; questo richiederebbe più alte energie di pompaggio.
- *L'emissione del colorante è fuori dalla risonanza plasmonica:* è più probabile che si abbia una buona emissione. Però, proprio per il fatto di essere fuori dal picco plasmonico, il plasmone potrebbe non essere eccitato e la cavità di *spasing* essere quindi meno efficiente.

In generale quello che si cerca è di avere entrambi i picchi, di assorbimento ed emissione del colorante, sotto il picco plasmonico. Essendo quest'ultimo a 522 e 557 nm per i campioni, rispettivamente, SDR5 e SDR6, si cerca il colorante più adatto che si accoppi ad essi.

La RhodB, quando inglobata dalla silice, vede un picco di assorbimento a 559 nm ed un picco di emissione a 583 nm (figura 4.3-1). La posizione del picco di assorbimento è stata trovata registrando uno spettro di eccitazione con una lunghezza d'onda di emissione di 580 nm, mentre per lo spettro di emissione è stata scelta 540 nm come lunghezza d'onda di eccitazione.

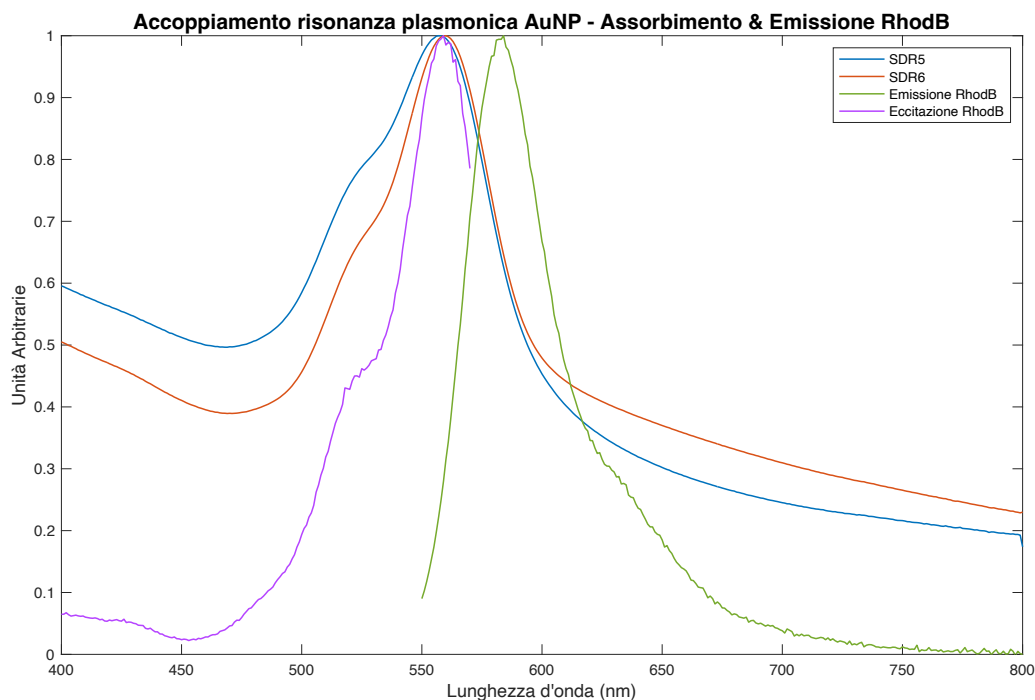


Figura 4.3-1: sovrapposizione della risonanza plasmonica delle AuNP con shell e RhodB per i campioni SDR5 e SDR6 e gli spettri di emissione ed eccitazione della RhodB.

In figura 4.3-1 sono stati riportati gli spettri di estinzione dei campioni SDR5 e SDR6, insieme agli spettri di emissione ed eccitazione della RhodB. Quello che si nota è che il picco di emissione spontanea del colorante cade parzialmente al di fuori. Dunque, è possibile vedere una buona fluorescenza ed eccitazione del plasmone senza che quest'ultimo riassorba l'emissione stimolata. Bisogna dunque capire, in base alla posizione del picco plasmonico delle AuNP, se l'emissione spontanea venga spenta o meno da tale assorbimento.

4.3.1.2 SDR5 & SDR6

Per ognuno dei due campioni è stato registrato uno spettro di emissione utilizzando 540 nm come lunghezza d'onda di eccitazione (figura 4.3-2).

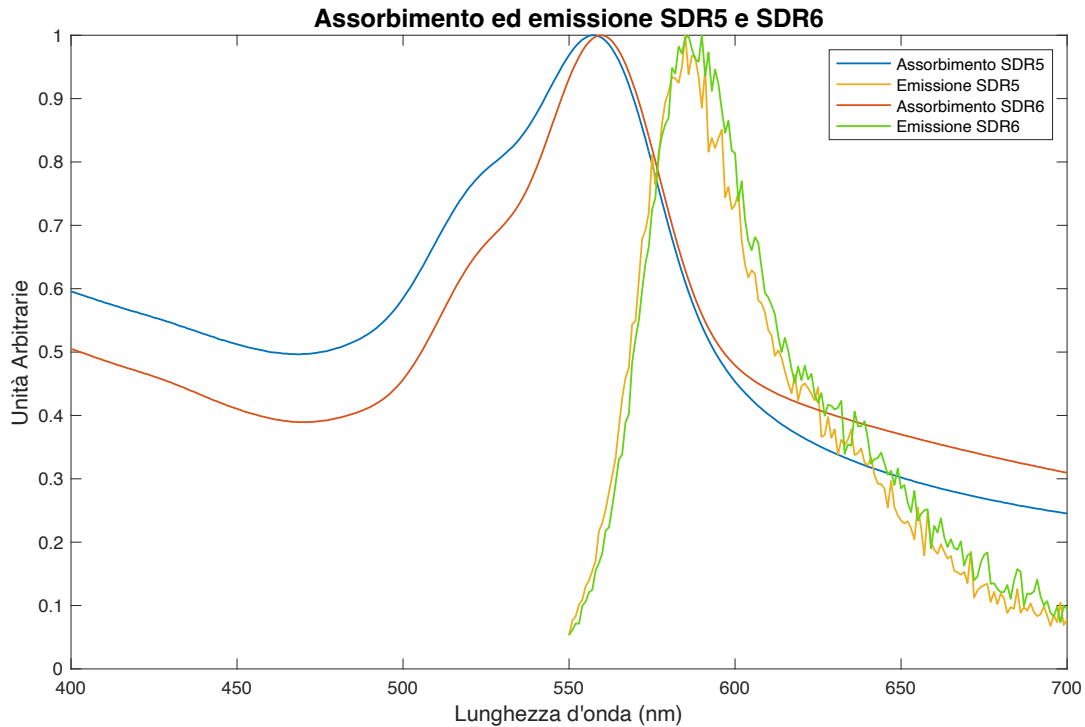


Figura 4.3-2: sovrapposizione degli spettri di assorbimento ed emissione dei campioni SDR5 e SDR6.

I due spettri di emissione dei due campioni mostrano come il picco di emissione della RhodB, anche all'interno del sistema *core-shell* di uno spaser, mantenga la sua posizione, con un leggero shift di 1 e 2 nm, rispettivamente, per i campioni SDR5 e SDR6.

Risulta utile confrontare l'intensità dell'emissione dei due campioni al netto della concentrazione di RhodB presente nelle *shell* delle AuNP. Per confrontare i diversi spettri, l'ordinata di ciascuno è stata normalizzata dividendola per la concentrazione in RhodB (vedi tabella 4.1-3) del campione. Come si vede in figura 4.3-3, l'emissione del campione SDR5 è maggiore di quella del campione SDR6.

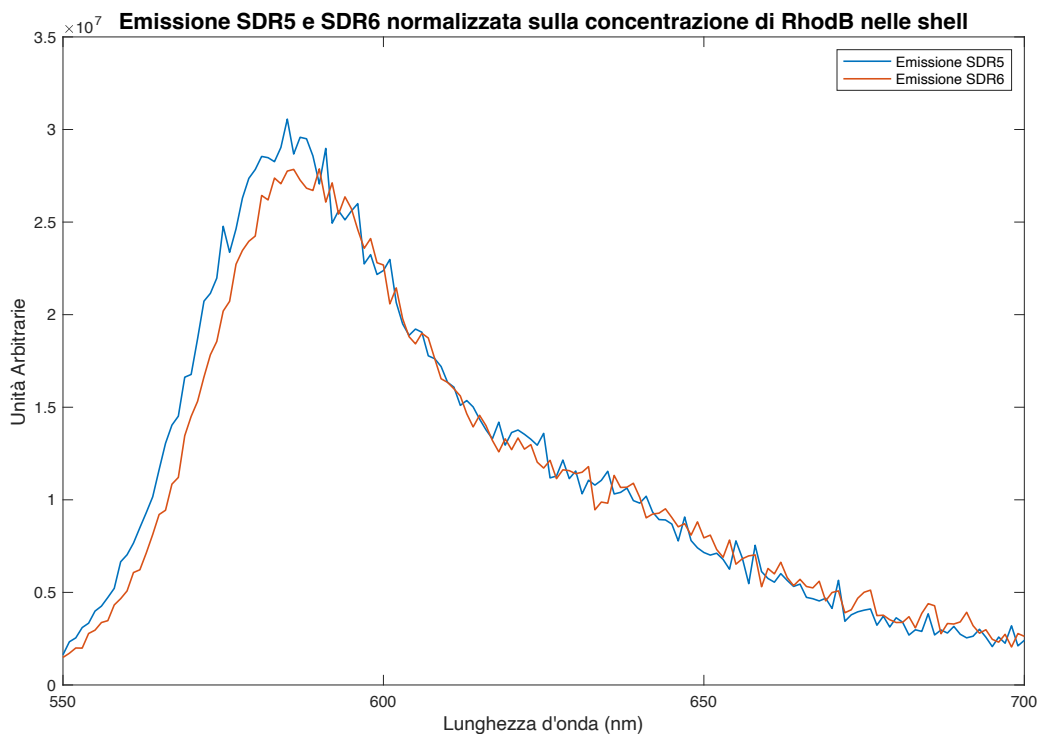


Figura 4.3-3: spettri di emissione dei campioni SDR5 e SDR6 normalizzati sulla concentrazione di RhodB presente nelle shell delle AuNP di ciascun campione.

Per vedere però se effettivamente le dinamiche di rilassamento del colorante siano influenzate dalla presenza del core metallico, bisogna confrontare il tempo di vita della RhodB all'interno del sistema spaser rispetto a quando è libera.

4.3.2 Tempi di vita dello stato eccitato

4.3.2.1 Definizione di tempo di vita

La velocità con cui un colorante è in grado di riportarsi allo stato fondamentale, una volta eccitato, permette di determinare quello che viene chiamato tempo di vita dello stato eccitato. Questo è un importante parametro che descrive le dinamiche dello stato eccitato del colorante e le sue interazioni con le altre molecole (17), ma anche le influenze date dall'ambiente e la concentrazione della specie.

Secondo la teoria fenomenologica di Einstein per i fenomeni di emissione ed assorbimento, il tempo di vita dello stato eccitato, τ_e , è definito come l'inverso della somma fra la costante di velocità che indica la probabilità di avere emissione spontanea, A , e la velocità di decadimento attraverso processi non radiativi, k_{nr} :

$$\tau_e = \frac{1}{A + k_{nr}} \quad [4.3-1]$$

4.3.2.2 Modifica del tempo di vita della rodamina B

Per soluzioni a concentrazioni maggiori di 10^{-3} M, il tempo di vita della RhodB in acqua dipende dalla concentrazione (17). All'interno delle *shell* della AuNP è stata calcolata una concentrazione di colorante dell'ordine di 10^{-5} M; nel nostro caso, dunque, per il tempo di vita dello stato eccitato non si dovrebbe presentare una dipendenza dalla concentrazione di RhodB.

È stato anche notato che per soluzioni acquose di RhodB a concentrazioni di 10^{-5} M si verifica un doppio decadimento esponenziale. Il motivo potrebbe risiedere nel fatto che in acqua questo colorante, anche a basse concentrazioni, sia in grado di formare aggregati, causando così due vie di decadimento per lo stato eccitato (17).

Per i due campioni SDR5 e SDR6 sono stati misurati i due tempi di decadimento, τ_1 e τ_2 , con i rispettivi pesi, B_1 e B_2 . Il peso di un tempo di vita indica quale tra i due percorsi di decadimento sia il preferito.

Campioni	τ_1 (ns)	B_1	τ_2 (ns)	B_2	Peso percentuale di τ_1
SDR5	0.11	0.263	1.46	0.015	56 %
SDR6	0.11	0.294	1.45	0.009	70 %

RhodB 10^{-5} M in acqua (17)	0.42	-	1.42	-	-
------------------------------------	------	---	------	---	---

Tabella 4.3-1: tempi di vita dello stato eccitato della RhodB 10^{-5} M in soluzione acquosa e all'interno delle shell dei campioni SDR5 e SDR6; per questi ultimi sono riportati i rispettivi pesi assoluti e quello percentuale per τ_1 .

Dai dati riportati in tabella 4.3-1, si può notare come τ_1 risulti essere il tempo di vita più importante fra i due rilevati, oltre ad essere considerevolmente inferiore rispetto a quando la RhodB si trova semplicemente in soluzione acquosa.

Il nuovo sistema in cui il colorante si trova è in grado di alterare la sua velocità di decadimento. Questo significa che c'è un'interazione fra la RhodB e le AuNP. Se la RhodB si trovasse direttamente legata alla superficie metallica, si verificherebbero dei decadimenti non radiativi molto efficaci, ossia un *quenching* totale della fluorescenza. Nel nostro caso invece, il colorante si trova ad una distanza tale per cui il *quenching* non è totale, ma anzi l'emissione viene accelerata accorciando il tempo di vita dello stato eccitato. In questo modo, in un certo intervallo di tempo, la molecola è in grado di emettere più volte secondo un *turnover* di emissioni, portando l'emissione stessa all'amplificazione.

Il fattore di Purcell del sistema calcolato, secondo l'equazione [2.1-3] sopra riportata, è pari a 3.8, ossia il decadimento nella cavità risonante è quasi 4 volte più veloce del normale.

Questo processo di *turnover* è quello che usualmente permette di osservare il fenomeno di *spasing*. Per verificare che lo *spasing* avvenga, infine, bisogna pompare il mezzo attivo del sistema, ossia il colorante stesso, e vedere se si raccolgono segnali più intensi e stretti all'aumentare della potenza di pompaggio.

4.4 Pompaggio

4.4.1 Set-up di pompaggio

Durante la fase di pompaggio il campione è stato sottoposto ad un fascio laser impulsato a 532 nm per 10 impulsi al secondo e ad intensità via via maggiori. Il detector, posto a 90° rispetto al fascio incidente, registra le intensità che riceve dal campione. Anche in questo caso viene utilizzato un filtro, arancione, per non confondere il segnale con il fascio incidente. Per vedere l'effetto spaser si dovrebbero raccogliere, oltre all'emissione spontanea del colorante, dei segnali molto intensi e stretti (18).

Per ogni intensità, misurata in mW, si ottiene un determinato spettro. La potenza viene qui riportata in fluensa, una grandezza le cui unità di misura sono mJ/cm^2 . Per ottenere i dati in fluensa, la potenza è stata divisa per il prodotto fra il numero di impulsi al secondo e l'area dello spot su cui il fascio incide. Questo spot è stato calcolato utilizzando un foglio bianco e tracciando l'area incidente del fascio, pari a $0,33 \text{ cm}^2$.

4.4.2 Pompaggio dei campioni

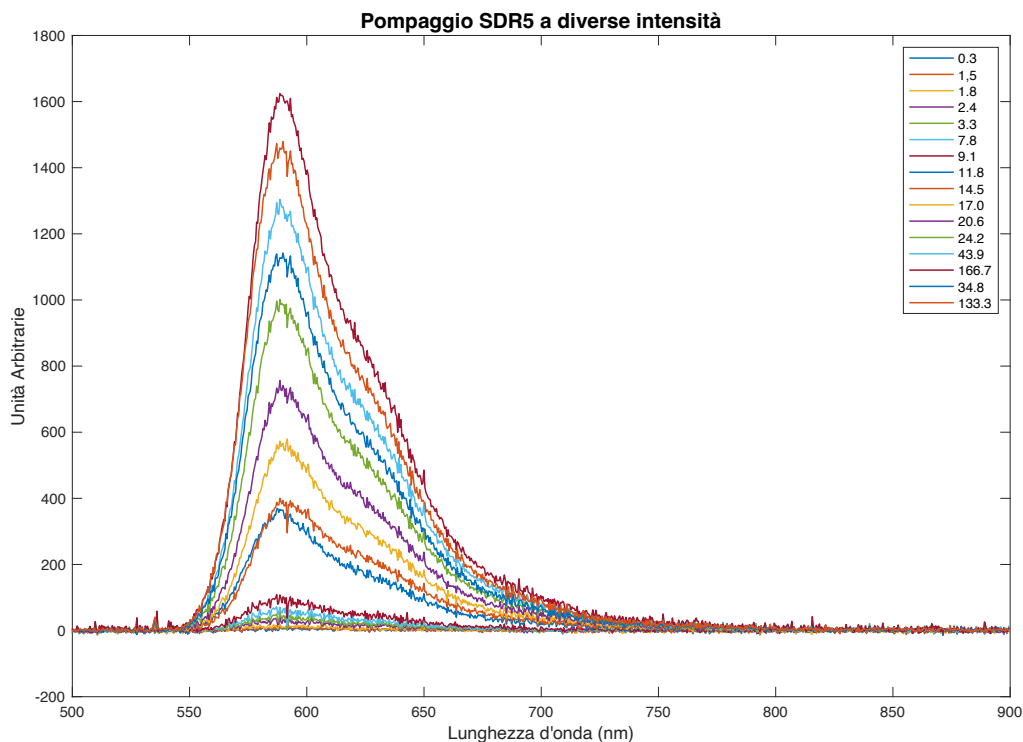


Figura 4.4-1: sovrapposizione degli spettri di pompaggio per il campione SDR5 a diverse intensità; nella legenda sono riportate le fluense delle curve in mJ/cm^2 .

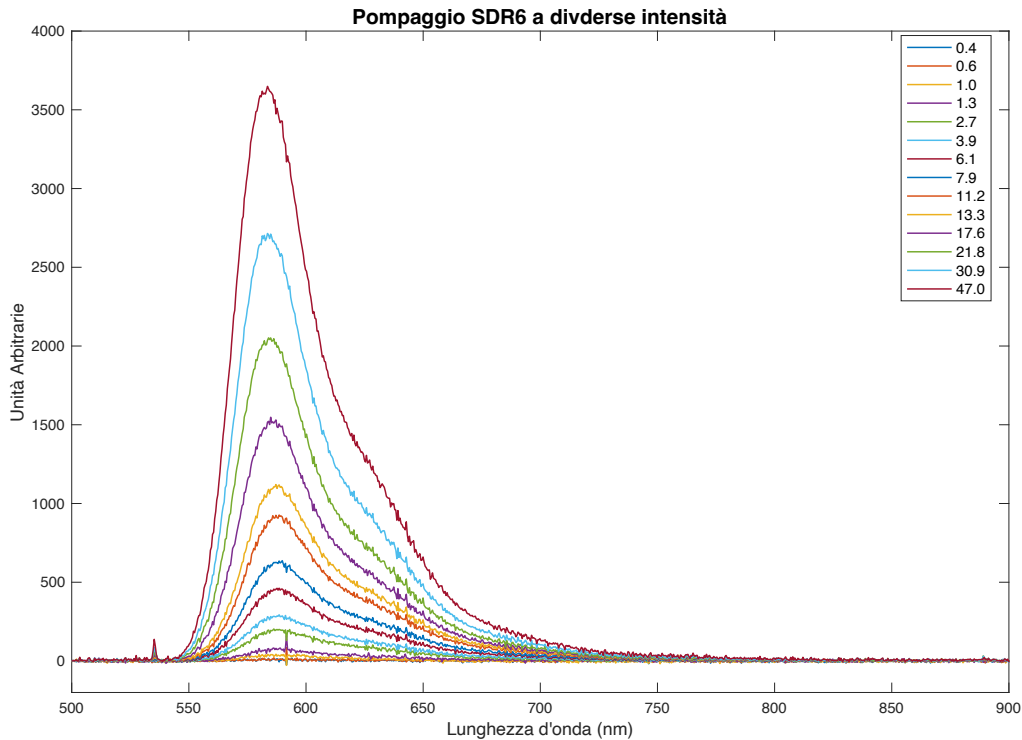


Figura 4.4-2: sovrapposizione degli spettri di pompaggio per il campione SDR6 a diverse intensità; nella legenda sono riportate le affluenze delle curve in mJ/cm^2 .

Nelle figure 4.4-1 e -2 non si vedono, per nessuno dei due campioni e per nessuna flukenza, picchi particolarmente intensi e stretti. Questo significa che il fenomeno di *spasing* non si presenta per i campioni sintetizzati, ma viene rilevata solo la fluorescenza della RhodB.

Le alte intensità di pompaggio hanno provocato l'alterazione dei campioni: dalle immagini b) e d) in figura 4.1-1 e dagli istogrammi nelle figure 4.1-1, -2 si vede come le particelle siano state ridotte di grandezza; anche la silice viene alterata. Questo potrebbe essere un problema per eventuali applicazioni biologiche degli spaser, oltre al fatto di rendere non riutilizzabili le particelle sintetizzate.

5 CONCLUSIONI

L'effetto di *spasing* desiderato non si è verificato. Comunque, l'accoppiamento fra RhodB e AuNP è avvenuto, perché i tempi di vita dello stato eccitato del colorante sono stati cambiati. Probabilmente l'interazione non è stata abbastanza forte ed efficace da portare ad amplificazione dell'emissione stimolata al punto da osservare il fenomeno di *spasing*.

Il campione SDR5 presenta, a parità di concentrazione di RhodB, un'emissione leggermente più intensa rispetto a SDR6. Molto probabilmente ciò è dovuto alla posizione del picco plasmonico, spostato a lunghezze d'onda minori rispetto a quello del campione SDR6. Il vantaggio di questa posizione risiederebbe nel limitato assorbimento della fluorescenza della RhodB, permettendo così una maggiore amplificazione dell'emissione del campione. Dunque, possedere AuNP minori e con forme meno anisotrope fra di loro ha permesso di avere un picco plasmonico più stretto e più lontano dall'emissione della RhodB, migliorando le proprietà del sistema.

6 BIBLIOGRAFIA

1. Svelto, O. *Principles of Lasers*. Springer, New York (2010), 5, p. 1-14.
2. Schawlow, A. L., Townes, C. H.; *Phys. Rev.* **1958**, *112*, p. 1940-1949.
3. Hill, M. T., Gather, M. C.; *Nat. Phot.* **2014**, *8*, p. 908-918.
4. Bergman, D. J., Stockman, M.I.; *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, p. 1-4.
5. Kuzma, A., et al.; *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*.
6. Mayer, K. M., Hafner, J. H.; *Chem. Rev.* **2011**, *111*, p. 3828-3857.
7. Azzam, S. I., et al.; *Light: Sci. & App.* **2020**, p. 1-21.
8. Li, J.-F., Li, C.-Y., Aroca, R. F.; *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, p. 3857-4112.
9. Romeira, B., Fiore, B.; *IEEE J. Quant. Electr.* **2018**, *54*.
10. Ghimire, P. P., Jaroniec, M.; *J. Coll. Interf. Sci.* **2021**, *584*, p. 838-865.
11. Pastoriza-Santos, I., Pérez-Juste, J., Liz-Marzán, L. M.; *Chem. Mater.* **2001**, *18*, p. 2465-2467.
12. Malvern Instruments Ltd. *Zetasizer Nano Series - User Manual*. Malvern, Worcestershire, United Kingdom (2013), p. 4.8-4.9, 11.1-11.2.
13. Becerril-Castro, I. B., et al.; *Analy. & Sens.* **2022**, *2*, p. 1-16.
14. Silvestri, A., et al.; *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, p. 9732-9735.
15. Liu, X.-L., et al.; *J. Phys. Chem.* **2014**, *118*, p. 9659-9664.
16. Fujii, T., Nishikiori, H., Tamura, T.; *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *233*, p. 424-429.
17. Kristoffersen, A. S., et al.; *J. Fluoresc.* **2014**, p. 1015-1024.
18. Stockman, M. I.; *Adv. Phot.* **2020**, *2*, p. 1-13.