



Dissertação

Mauricio Vicente

**Estudo Computacional de Biochip em Fibra Óptica
Baseado na Ressonância de Plásmons de Superfície**

João Pessoa - PB
Março de 2017



Dissertação

Mauricio Vicente

Estudo Computacional de Biochip em Fibra Óptica Baseado na Ressonância de Plásmons de Superfície

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, como requisito necessário à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de Concentração: Eletromagnetismo

Rossana Moreno Santa Cruz, Dra.
Orientadora

Cleumar da Silva Moreira, Dr.
Coorientador

João Pessoa – PB
Março de 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação – CIP
Biblioteca Nilo Peçanha – IFPB, *campus* João Pessoa

V632e

Vicente, Maurício.

Estudo computacional de biochip em fibra óptica baseado na Ressonância de Plásmons de Superfície / Maurício Vicente. – 2017.

83 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – IFPB / Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, 2017.

Orientadora: Rossana Moreno Santa Cruz, Dr^a.

Coorientador: Cleumar da Silva Moreira, Dr.

1. Biossensor 2.Fibra óptica. 3. Ressonância de Plásmons de Superfície. I. Título.

CDU 621.38

MAURICIO VICENTE

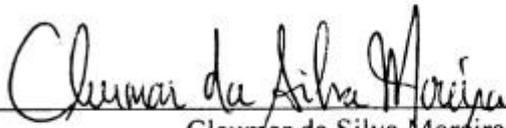
**ESTUDO COMPUTACIONAL DE BIOCHIP EM FIBRA
ÓPTICA BASEADA NA RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE
SUPERFÍCIE**

Dissertação Aprovada pela Banca Examinadora em: 13/03/2017

BANCA EXAMINADORA



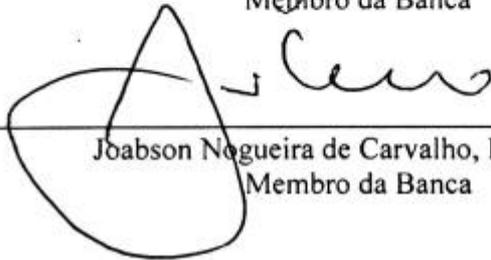
Rossana Moreno Santa Cruz, Dra. – IFPB
Orientadora



Cleumar da Silva Moreira, Dr. – IFPB
Coorientador



Antônio Marcus Nogueira Lima, Dr. – UFCG
Membro da Banca



Joabson Nogueira de Carvalho, Dr. – IFPB
Membro da Banca

A Deus, o Pai Eterno, e seu filho Jesus Cristo pelo amor dispensado a minha pessoa e pelos milagres que tem realizado diuturnamente em minha vida. A minha família pelo carinho, apoio, compreensão e incentivo, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Ao eterno Deus e seu filho Jesus Cristo, pelos milagres que tem realizado em minha vida, bem como pelo seu imenso amor e compreensão em me sustentar nos momentos críticos dessa jornada.

À minha família José, meu pai, Maria, minha mãe incentivadora e crédula em minha capacidade, a todos os meus irmãos, que não são poucos e que me propocionaram muitos sobrinhos que encenharam minha alma de alegria e de esperança, a esposa e a minha amada filha Abish pelo apoio e compreensão pela ausência em virtude da dedicação ao trabalho.

Ao Instituto Federação de Educação, Ciencia e Tecnologia da Paraíba e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, por me permitirem a realização desse projeto.

A professora Rossana Moreno Santa Cruz e o professor Cleumar Moreira pela orientação e pela paciência em me mostrar que caminho tomar para consecução dos objetivos a alcançar.

A todos os demais professores do programa que contribuíram com minha formação e pelo carinho e empenho em nos ajudar nessa árdua, mas feliz jornada acadêmica.

Eu não poderia deixar de mencionar os colegas que partilharam comigo das alegrias e angustias do aprendizado, contribuindo com suas habilidades e companheirismo como o foram Maciel, Evanderson, Laís, Fabrício, Pablo, Kaline, Paulo, Gilberto e todos os demais companheiros de sala do mestrado.

“Se você for capaz de enxergar o tamanho das bênçãos vindouras, você será capaz de entender a magnitude da batalha que você está lutando”.

Kim B. Clark.

RESUMO

O fenômeno de Ressonância de Plásmons de Superfície (RPS) tem sido utilizado para a produção de biossensores por apresentar vantagens, como a possibilidade de miniaturização, baixo custo, alta sensibilidade, alta seletividade e velocidade de resposta. Este trabalho tem como objetivo realizar um estudo computacional dos biossensores RPS em fibra óptica convencional (sílica e/ou polímero). Neste caso, a casca da fibra é removida na região sensora, e o núcleo é recoberto por uma camada fina de metal, formando o *biochip* óptico. A análise computacional é realizada com o auxílio do *software* MATLAB, em que foi implementado o modelo de multicamadas de Fresnel, e o *software* COMSOL Multiphysics, baseado no método dos elementos finitos, para a modelagem do *biochip*. O objetivo é modificar e investigar os parâmetros geométricos (dimensões da fibra, espessura da camada metálica) e eletromagnéticos (comprimento de onda, índice de refração, ângulo de incidência, dentre outros) do *biochip*. Além disso, o tipo de metal utilizado é de fundamental importância, uma vez que sua oxidação pode implicar na diminuição do desempenho do biossensor, em contato com o analito (solução aquosa). O uso de metais nobres, como Ouro e Prata, na configuração do biossensor oferece bons resultados, observados por meio dos valores de FWHM e refletividade, tanto para a ocorrência do fenômeno RPS, quanto ao se analisar os parâmetros de desempenho do biossensor. Análises foram realizadas utilizando os modos de interrogação angular e espectral. Por fim, também são consideradas configurações de *biochip* com camadas de grafeno dispostas nas interfaces metal-fibra e metal-analito, com o fito de estudar a possibilidade de aumento da transmissividade do campo elétrico evanescente. Os resultados das análises são mostrados e discutidos.

Palavras-Chave: Biossensor. Fibra Óptica. Ressonância de Plásmons de Superfície.

ABSTRACT

Surface Plasmon Resonance (SPR) phenomenon has been used for the development of biosensors due to several advantages, such as the possibility of miniaturization, low cost, high sensitivity, selectivity, and fast response. This work aims to perform a computational analysis of SPR biosensors in conventional optical fibers (silica and/or polymer). In this case, the fiber cladding at the sensing region is removed and the core is covered by a thin metal layer to constitute the optical *biochip*. The computational analysis is performed using MATLAB software to simulate Fresnel multilayer model and COMSOL Multiphysics software, based on the finite element method, to model the biochip. The purpose is to modify and investigate the biochip geometrical (fiber dimensions, thickness of the metal layer) and electromagnetic (wavelength, refractive index, angle of incidence, among others) parameters. Moreover, the type of metal used is very important, since oxidation may result in biosensor performance decrease, when in contact with the analyte (aqueous). The use of noble metals such as gold and silver provides satisfactory results, which can be observed through the FWHM and reflectance values, not only for the occurrence of the SPR phenomenon but also when analyzing the biosensor performance parameters. The analysis were performed considering both the angular and spectral interrogation modes. Ultimately, graphene layers are introduced at the metal-fiber and metal-analyte interfaces, in order to investigate the possibility of increasing the transmissivity of the evanescent electric field. The results of the performed analysis are presented and discussed.

Keywords: Biosensor .Optical Fiber. Surface Plasmon Resonance.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Fórmula Estrutural do PMMA.....	16
Figura 2. Fórmula Estrutural do Policarbonato (PC).....	16
Figura 3. Fórmula Estrutural do TOPAS.....	17
Figura 4. Tipos de Conformações de Sensores RPS em Fibra Óptica: a – multicamadas metálicas; b – formato D; c – formato cônico no centro; d – região terminal com espelho de Prata; e – remoção de toda a casca, no centro; f – formato cônico no final da fibra.	19
Figura 5. O Fenômeno RPS.	21
Figura 6. Reflexão Interna Total no Interior de uma Fibra Óptica.	23
Figura 7. Guia de Onda Cilíndrico.	27
Figura 8. Modos de Propagação em Uma Fibra Óptica.....	28
Figura 9. Função de Bessel de 1ª Ordem para $\nu = 1, 2, 3$ e 4	29
Figura 10. Função de Bessel de 2ª ordem, para $\nu = 1, 2, 3$ e 4	29
Figura 11. Modos de Propagação em uma Fibra POF, de raio do núcleo $R_{núc} = 1,96$ mm.	31
Figura 12. Diagrama de Blocos de um Biossensor com Substrato Óptico.	36
Figura 13. Modelo de Quatro Camadas de um Biossensor Óptico.....	37
Figura 14. Fibra Óptica Recoberta com Metal (<i>biochip</i>).....	38
Figura 15. Propagação de um Feixe de Luz na Estrutura em Camadas.	40
Figura 16. Polarização P ou S de uma Onda Incidente.	44
Figura 17. Estrutura Planar do Grafeno.....	45
Figura 18. Variação do Índice de Refração do PMMA, TOPAS e PC em Relação à Variação do Comprimento de Onda.	53
Figura 19. Variação do Índice de Refração do BK7 (a) e da Sílica (b), em Relação à Variação do Comprimento de Onda.	54
Figura 20. Variação do Índice de Refração Real dos Metais Nobres e do Alumínio com a Variação do Comprimento de Onda.....	55
Figura 21. Variação do Índice de Refração Imaginário dos Metais Nobres e do Alumínio com a Variação do Comprimento de Onda.	56
Figura 22. Variação da Espessura do Filme Fino Metálico (Ouro).....	57
Figura 23. Simulação dos Tipos de Fibras com Au e Analito ($n = 1,3310$) para o Comprimento de Onda da Fonte Emissora de Luz de 650 nm.....	58

Figura 24. Variação da Refletividade (a), Variação do FWHM (b) e a Variação do Ângulo de Ressonância (c), Todos em Função do Índice de Refração da Fibra Utilizada.....	59
Figura 25. Simulação da Fibra (PMMA) e 50 nm de filme metálico com Três Metais, Ouro, Prata e Cobre para $\lambda = 650$ nm.....	60
Figura 26. Variação do Índice de Refração do Analito utilizando a Fibra de PMMA e 50 nm de Au, com uma Variação do Índice de Refração do Analito de 1,3310 a 1,3910.	61
Figura 27. Variação do Ângulo de Ressonância em Função da Variação do Índice de Refração do Analito em uma Fibra de PMMA com 50 nm de Ouro, Prata ou Cobre a 650 nm.....	63
Figura 28. Comportamento do Campo Elétrico Observado na Modelagem Desenvolvida no COMSOL Multiphysics®, para uma Fibra de PMMA com Ouro e Uma Camada de Grafeno, para $\lambda = 650$ nm, com os índices de refração de cada camada como indicado no texto.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros Inseridos no <i>software</i> COMSOL para o comprimento de onda de 650 nm.	48
Tabela 2. Parâmetros da Matriz de Transferência para o Comprimento de Onda de 650 nm.....	49
Tabela 3. Variáveis Inseridas no <i>SOFTWARE</i> e Utilizadas na Simulações.....	49
Tabela 4. Valores de Refletividade e FWHM ($\lambda = 650$ nm), no modo AIM com o Metal Ouro	58
Tabela 5. Valores do Ângulo de Ressonância e Refletividade dos Principais Metais Simulados, utilizando a Fibra de PMMA e com Comprimento de Onda de 650 nm. .	61
Tabela 6. Fibra de PMMA com uma Camada de 50 nm de Ouro e Camadas de Grafeno com Comprimento de Onda de 650 nm.....	64

LISTA DE SIGLAS

CCD	<i>Charge-Coupled Device</i> (Dispositivo de Carga Acoplada)
CMOS	<i>Complementary Metal-Oxide Semiconductor</i> (Semicondutor de Metal-Óxido Condutor)
EDPs	Equações Diferenciais Parciais
EWM	<i>Electromagnetic Wave</i> (Onda Eletromagnética)
FEM	<i>Finite Element Method</i> (Método dos Elementos Finitos)
FoM	<i>Figure of Merit</i> (Figura de Mérito)
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> (Largura Total à Meia Altura)
LSPR	<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i> (Ressonância de Plásmons de Superfície Localizada)
NA	<i>Numerical Aperture</i> (Abertura Numérica)
PC	Policarbonato
PMMA	Polimetilmetacrilato (Acrílico)
POF	<i>Plastic Optic Fiber</i> (Fibra Óptica de Plástico)
RF	<i>Radiofrequency</i> (Radiofrequência)
RIT	Reflexão Interna Total
RPS	Ressonância de Plásmons de Superfície
RTA (ATR)	Reflexão Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflection</i>)
SNR	<i>Signal-To-Noise Ratio</i> (Relação Sinal Ruído)
TE	Transverso Elétrico
TEM	Transverso Eletromagnético
TM	Transverso Magnético
UIR	Unidade de Índice de Refração

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA.....	10
1.1.1 Justificativa.....	11
2. BIOSSENSORES RPS EM FIBRA ÓPTICA	15
2.1 TIPOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS PARA A CONFECÇÃO DA FIBRA ÓPTICA.....	15
2.1 TIPOS DE BIOSSENSORES	17
2.2 PRINCÍPIO DA RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE	19
2.2.1 O Fenômeno de Ressonância de Plásmons de Superfície.....	20
3. A FIBRA ÓPTICA	23
4. CONSIDERAÇÕES SOBRE OS METAIS UTILIZADOS EM BIOSSENSORES PRS	32
4.1 AS PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS METAIS	32
5. BIOSSENSORES RPS EM FIBRA ÓPTICA E MODELO MULTICAMADAS	36
5.1 CONDIÇÕES PARA A OCORRÊNCIA DO FENÔMENO RPS EM FIBRA ÓPTICA.....	38
5.2 MODELO MULTICAMADAS E APLICAÇÃO DA LEI DE SNELL	39
5.3 POLARIZAÇÕES DA LUZ EMITIDA PELA FONTE LUMINOSA	44
5.4 GRAFENO E POLÍMEROS CONDUTORES.....	44
6. MODELAGEM COMPUTACIONAL	47
6.1 ETAPAS DA MODELAGEM.....	47
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52

7.1 SIMULAÇÕES DE UM <i>BIOCHIP</i> RPS UTILIZANDO MABTLAB® E COMSOL MULTIPHYSICS®	52
7.1.1 Variação do Índice de Refração da Fibra Óptica	53
7.1.2 Variação do Índice de Refração dos Metais: Ouro, Prata, Cobre e Alumínio	54
7.1.3 Variação da Espessura da Camada Metálica (WIM)	56
7.1.4 Variação do Material da Fibra no <i>Biochip</i>	57
7.1.5 Variação do Material do Filme Metálico no <i>Biochip</i>	59
7.1.6 Variação do Analito	61
7.1.7 Utilização de Camadas de Grafeno Antes e Depois do Ouro	63
8. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	66
8.1 TRABALHOS FUTUROS	67
REFERÊNCIAS.....	69

1. INTRODUÇÃO

A engenharia biomédica em conjunto com a engenharia de precisão tem empreendido esforços hercúleos com o fito de melhorar a qualidade de vida da população mundial, concebendo nas últimas décadas instrumentos de análises e tratamento que vêm aumentando a eficiência de tratamentos médicos, assim como antecipando diagnósticos que no passado só seriam possíveis em estágios mais adiantados das doenças [1].

Nesse contexto, o fenômeno de Ressonância de Plásmons de Superfície tem sido muito pesquisado nos últimos anos para os mais diversos fins [2], uma vez que são muito sensíveis a pequenas alterações no índice de refração, presentes na região de interface do fenômeno, portanto, são considerados de interesse na aplicação em sensoriamento e biossensoriamento. Uma área que, indubitavelmente, os pesquisadores têm dado bastante ênfase é a área médica. Nesta área, tal fenômeno é utilizado no desenvolvimento de biossensores empregados na análise laboratorial, a fim de detectar doenças com mais rapidez e com um nível de confiabilidade maior. Um exemplo claro dessas questões foi a vinculação na mídia nacional de sua aplicação na detecção de doenças como a dengue, *zika* e *chikungunya*, que têm apavorado e deixado o país em pânico, em especial, as mulheres grávidas, uma vez que os efeitos dessas mazelas são devastadores para os nascituros [3].

Com a introdução das fibras ópticas nos sensores RPS, por Jorgenson e Yee [4] em 1993, foram abertas novas possibilidades para a utilização desses sensores, no que tange à: redução do material utilizado na sua fabricação, inserção em ambientes de difícil acesso para sensores usando prismas como substratos ópticos, possibilidade de sensoriamento remoto e condição da região sensora situar-se na parte central ou na extremidade da fibra, o que implicaria na possibilidade de inserção em locais de difícil acesso.

A evolução dos sensores RPS tem sido uma constante [4]. Inicialmente, o prisma foi utilizado como substrato para esse tipo de sensor, baseado nas configurações de Otto e Kretschmann [1]. Após alguns anos surgiram novas propostas, como a de Jorgenson e Yee [4], que apresentaram um trabalho utilizando fibra óptica, dando origem a diversas formas de arranjo para a deposição da camada metálica sobre a fibra [5] - [6], além do uso de outros tipos de fibras ópticas como as

fibras de cristais fotônicos (*Photonic Crystal Fiber, PCF*) [7]. Desta forma, surge a necessidade da utilização de modelos para equacionar as dificuldades de operacionalização e aprimorar as configurações já existentes e as ainda em desenvolvimento [5], [8], [9].

Portanto, considerando a evolução da tecnologia desses sensores, assim como as novas demandas que essa tecnologia impõe, faz-se necessária a implementação de modelos que possam apontar, ou prever com certo grau de confiabilidade, o comportamento das novas configurações que venham a surgir para os novos *biochips*. Para tanto, definir quais investigações realizar para que se possa atingir a proposta desse trabalho é passo fundamental da pesquisa, o que será feito na próxima seção.

1.1 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

Este trabalho propõe realizar um estudo paramétrico das características do sensor em fibra óptica baseado no fenômeno RPS, por meio de uma análise computacional para, por meio de modificações na conformação e constituição da estrutura das camadas que compõem o *biochip*, seja apontado um cenário de melhor resposta do dispositivo óptico em um ponto de operação definido, em que valores de parâmetros, como FWHM (*Full Width at Half Maximum*) e sensibilidade serão utilizados para comparar o desempenho das estruturas estudadas, a fim de se obter, ao final dos estudos, os melhores constituintes das camadas do dispositivo, as melhores condições topológicas e morfológicas e, assim, possibilitar a análise do desempenho apresentado pelo sensor nas diversas configurações testadas.

Com base no objetivo geral, foram determinados os seguintes objetivos específicos para este trabalho:

- Realizar uma revisão bibliográfica acerca (i) da técnica RPS, (ii) dos tipos de biossensores RPS existentes e suas aplicações, (iii) dos tipos de fibras ópticas mais utilizados/adequados às aplicações de sensoriamento e (iv) dos modelos computacionais que envolvam as técnicas de elementos finitos e diferenças finitas voltadas às aplicações de sensoriamento;
- Estudar ferramentas computacionais, para auxiliar e validar a análise computacional proposta;

- Realizar o modelamento de um biossensor RPS utilizando fibra óptica como substrato, ressaltando a análise paramétrica desenvolvida e justificando a escolha dos tipos e dimensões dos componentes escolhidos para modelar o sensor;
- Estudar o efeito de camadas adicionais (grafeno, polímeros orgânicos, etc.) ao *biochip*, para melhoramento das características de desempenho do dispositivo;
- Buscar uma configuração mais adequada para aplicações biossensoras.

1.1.1 Justificativa

A carência da aplicação de modelos computacionais existentes, que apontem o comportamento de sensores RPS em fibras ópticas para biossensoriamento é notória e pode ser justificada pela diversidade de fibra ópticas disponíveis no mercado, ou pela multiplicidade de configuração desses tipos de dispositivos, uma vez que sua implementação completa, a priori, não é algo muito barato nem muito rápido. Esta implementação envolve uma gama de estudos específicos, por exemplo, a influência de cada modo que se propaga dentro da fibra sobre os parâmetros do sensor, a interação entre os modos, a possibilidade da fibra óptica manter ou não a polarização do feixe luminoso incidente, dentre outros aspectos. Logo, a possibilidade de simular o fenômeno RPS nesse tipo de dispositivo torna-se atraente, já que a análise computacional permite resolver uma gama de problemas que venham a surgir no momento de elaboração, reduzindo custos e o tempo de obtenção de resultados. Além disso, a possibilidade de dispor de um modelo computacional para diversos tipos de conformação desses sensores fornece uma ideia dos resultados de seu desempenho, o que facilita muito o trabalho dos pesquisadores deste tema.

Muitos são os estudos da aplicação de métodos numéricos na resolução de problemas em escalas nanométricas [10], [5]. Devido à complexidade das estruturas em tal escala, torna-se necessária a utilização de métodos que considerem as singularidades e as características que essas estruturas possuem. Métodos como o das Diferenças Finitas no Domínio do Tempo (*Finite-Difference Time Domain*, FDTD) e o Método dos Elementos Finitos (*Finite Element Method*, FEM) são incorporados por programas comerciais como o Lumerical Solutions[®], e o COMSOL Multiphysics[®], dentre outros.

A utilização desses métodos traz vantagens [11] sobre alguns problemas em que alterações nanométricas em estruturas são cruciais, possibilitando ainda um estudo detalhado do campo eletromagnético em cada recanto da estrutura, mesmo em um ambiente 3D. A complexidade da estrutura aumenta o esforço computacional exigido e associado aos inúmeros cálculos efetivados. Consequentemente, conduz a um tempo relativamente alto para o processo de simulação.

O Método FDTD basicamente resolve as equações diferenciais parciais no domínio do tempo. Para isso, ele discretiza a estrutura em estudo em subunidades menores e então utiliza equações que forneçam os valores naturais para cada elemento discretizado. O método FEM, por sua vez, procura uma solução aproximada das equações diferenciais parciais.

No intuito de estudar os sensores em fibra óptica baseados no fenômeno RPS, foram utilizadas ferramentas computacionais reconhecidas pela comunidade acadêmica, como os programas comerciais MATLAB® e COMSOL Multiphysics®, sendo este último baseado no Método dos Elementos Finitos (*Finite Element Method* – FEM) [12]. O MATLAB foi escolhido devido a sua larga utilização pela comunidade acadêmica dentre outras facilidades, como o fato da Instituição possuir licença. Já o COMSOL Multiphysics® torna-se atraente por utilizar um método que apresenta vantagens na resolução de problemas relacionados com tecnologias nanoestruturadas.

O aperfeiçoamento constante dos biossensores RPS procura aumentar a eficiência e eficácia desses dispositivos, sendo a introdução das fibras ópticas uma forma de simplificar e reduzir os custos, além do que, permite realizar operações antes improváveis com os dispositivos disponíveis [5]. Desta forma, dois fatores são levados em consideração neste trabalho: o custo-benefício e a simplificação, visando a menor relação custo computacional versus melhores resultados, para alcançar um modelamento que forneça resultados para a melhoria do desempenho, aumento da faixa dinâmica e miniaturização do *biochip*. Os modelamentos analítico e numérico permitem simular variações nas dimensões, no material e na física envolvida no fenômeno RPS do *biochip* em estudo, permitindo o alcance teórico da melhor relação custo-benefício e a maior simplificação teórica possível.

O presente trabalho aponta o desenvolvimento de um modelo proposto para um biossensor RPS em fibra óptica multimodo, por meio da análise dos parâmetros que o constituem, com o auxílio de programas como o MATLAB® e o COMSOL

Multiphysics®. As razões pelas quais foram escolhidas as fibras multimodo são, dentre outras, a maior facilidade de acoplamento, pois possuem dimensões maiores e a presença de um número maior de modos de propagação, o que garante que haverá modos que chegarão à região da casca, assegurando, portanto, a ocorrência do fenômeno RPS. Serão realizadas simulações em ambos os programas, visando o aprimoramento dos parâmetros do biossensor, como os relacionados à topologia e ao tipo de material do substrato (fibra óptica convencional de sílica ou polímero) e do filme fino metálico, que resultem em uma configuração que apresente a melhor resposta em termos de sensibilidade, relação sinal-ruído, FWHM (*Full Width at Half Maximum* - Largura Total à Meia Altura) e refletividade.

Como os *biochips* baseados em RPS apresentam uma elevada sensibilidade, baixa susceptibilidade a interferências eletromagnéticas, inércias térmicas e mecânicas baixas, resistentes a altas temperaturas, resistentes a oxidação e não emitem centelhas durante seu funcionamento [13] são considerados boas alternativas para aplicação na detecção de quantidades mínimas de analitos em soluções. Ademais, há possibilidade de coleta de material em tempo real, com o sensoriamento de forma remota, tendo ainda a vantagem de apresentar uma alta precisão quando comparados a outros tipos de *chips*, ou *biochips* para aplicações similares [14] - [15]. Dito isto, este trabalho configura um tema de interesse, com possibilidades multifacetadas de desdobramentos, como a escolha do tipo de material ideal da fibra óptica, a forma de inserção do metal na fibra, o comprimento de onda desejado, a modelagem que mais se adeque a resultados experimentais, etc.

Este trabalho está dividido em sete capítulos. O Capítulo 2 versa sobre os tipos de biossensores e os princípios que norteiam os fenômenos de ressonância de superfície. No Capítulo 3, é apresentada uma pequena abordagem acerca da propagação da luz em fibras ópticas. No Capítulo 4, são analisados os modelos que descrevem o comportamento dos metais utilizados nos biossensores RPS, como os modelos de Drude e Lorentz. O Capítulo 5 aborda os tipos de biossensores RPS em fibra óptica e o modelo multicamadas da matriz de transferência, para cálculos da refletividade e transmissividade. No Capítulo 6, é apresentada a metodologia desenvolvida e utilizada neste trabalho, apontando as variáveis e os parâmetros introduzidos no programa computacional COMSOL® e no MATLAB®, para a realização das simulações computacionais. No Capítulo 7, são apresentados os resultados e as discussões das simulações realizadas nos dois programas comerciais e, por fim, no

Capítulo 8, são postas as conclusões finais do trabalho, assim como sugestões para pesquisas futuras, em relação ao tema de estudo.

Desta forma, com o objetivo principal do presente trabalho definido e apresentada a sua justificativa, a próxima etapa do processo é compreender o mecanismo e a física envolvida no fenômeno de RPS, bem como suas aplicações em sensores com fibras ópticas.

2. BIOSSENSORES RPS EM FIBRA ÓPTICA

Os biossensores são ferramentas analíticas que utilizam um elemento bioativo e um transdutor para a detecção/quantificação de substâncias bioquímicas nas mais variadas aplicações. Em outras palavras, os biossensores são dispositivos analíticos que consistem em uma biocamada e um transdutor elétrico com elementos de condicionamento e processamento de sinais elétricos [3].

Os trabalhos de vários autores têm atraído a atenção para a utilização das fibras ópticas nos biossensores que empregam a técnica RPS, por elas apresentarem algumas vantagens em relação a outros tipos de substratos, como, baixo peso, flexibilidade, pequenas dimensões imunidade à interferência eletromagnética e a possibilidade de multiplexação do sinal [14], [16] - [17].

2.1 TIPOS DE POLÍMEROS ORGÂNICOS PARA A CONFECÇÃO DA FIBRA ÓPTICA

O *biochip* específico desse estudo é um *biochip* RPS baseado em fibra óptica polimérica convencional (*Polymer Optical Fiber*, POF), como as feitas de polimetilmetacrilato (*Polymethylmethacrylate*, PMMA), que é um material termoplástico rígido e apresenta uma resistência a soluções aquosas, ácidos inorgânicos diluídos ou não, hidrocarbonetos alifáticos, amoníaco, alcalinos, óleos e gorduras. Porém, não resistem ao contato com hidrocarbonetos aromáticos, halogênios, cetonas, ésteres, ácidos orgânicos, álcool etílico e metílico [18].

As fibras POF de PMMA, apresentam ainda outras características bem interessantes como baixa densidade, variando de 1,150 a 1,190 kg/m³ (menos 0,5 da densidade do vidro), resistência ao impacto muito maior que o vidro, maior flexibilidade, menor consumo de energia em sua produção, dentre outras. Possuindo uma estabilidade bem maior que a do policarbonato [7], o PMMA é um polímero termoplástico produzido a partir de monômeros de metil-metacrilato (metil metacrilato, metacrilato de metila ou 2-metilpropenoato de metila, ou ainda éster metil propeonato de metila, ou MMA), como pode ser visto, entre parênteses, na Figura 1.

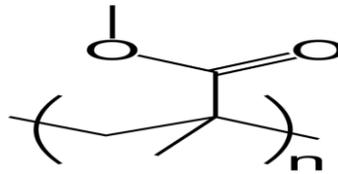


Figura 1. Fórmula Estrutural do PMMA.
Fonte: Elaborada pelo Autor.

Outras POF foram utilizadas no estudo, tais como as de Policarbonato, o polímero TOPAS COC que foram utilizadas para efeito de comparação com os resultados obtidos com a fibra de PMMA.

O Policarbonato (*Polycarbonate* - PC), que é um termoplástico muito semelhante ao vidro, mas altamente resistente ao impacto e à chama, porém, frágil frente aos mesmos agentes que prejudicam o PMMA e também a alguns ácidos inorgânicos, além do que sua base é o bisfenol. É contraindicado para a fabricação de brinquedos ou produtos para crianças [19], com uma estrutura mostrado na Figura 2.

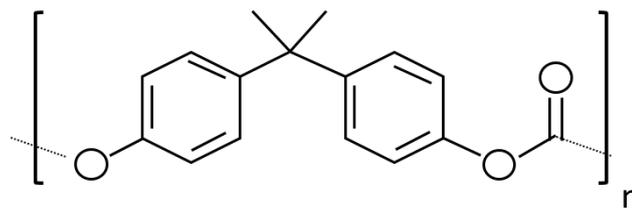


Figura 2. Fórmula Estrutural do Policarbonato (PC).
Fonte: Elaborada pelo Autor.

Topas COC (Copolímero de Olefinas Cíclicas – COC), é um nome comercial para Topas *Advanced Polymers* [15], sendo um polímero amorfo de COC, considerando propriedades como absorção de água, transmitância da luz, índice de refração, coeficiente de expansão linear, estabilidade química e birrefringência. Este polímero apresenta coeficientes similares aos anteriores, possuindo em alguns dos itens citados valores mais atraentes, como, por exemplo, como uma transmitância e uma estabilidade química maior que a do PMMA [15], sua estrutura pode ser observada na Figura 3.

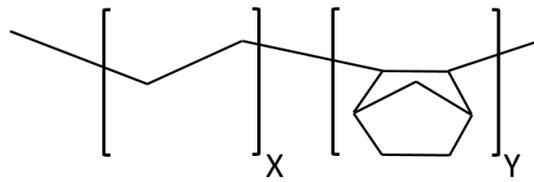


Figura 3. Fórmula Estrutural do TOPAS.

Fonte: Elaborada pelo Autor

O próximo tópico tratará dos tipos de biossensores, dentre eles, os biossensores RPS, e das diversas conformações possíveis utilizando a fibra óptica como substrato desses sensores.

2.1 TIPOS DE BIOSSENSORES

Existe uma diversidade de tipos de biossensores classificados de acordo com parâmetros como o tipo de biocamada e o transdutor utilizado na detecção. Com relação ao tipo de biocamada, podem ser citados os biossensores enzimáticos, caracterizados por serem utilizados como biorreceptores; os imunobiossensores, que utilizam o mecanismo de interação anticorpo-antígeno; e os biossensores celulares, que utilizam organismos vivos para monitoramento [15].

Por outro lado, se o parâmetro para classificação for o tipo de transdutor, existem os biossensores eletroquímicos, em que o transdutor analisará a corrente gerada por uma interação de íons ou substâncias químicas e as converterá em sinal elétrico; os biossensores calorimétricos, que analisam as mudanças de temperaturas que ocorrem em reações químicas; os biossensores acústicos, que se baseiam em cristais anisotrópicos e suas propriedades piezoelétricas; e os biossensores ópticos, que se baseiam nas alterações das propriedades ópticas, com a vantagem de não necessitar de elementos ativos na biocamada. Dentre os biossensores ópticos, destacam-se os biossensores RPS, apresentando uma maior sensibilidade, medida em termos de Unidades de Índice de Refração (UIR).

O estudo dos biossensores RPS intensificou-se nas últimas décadas, mesmo que o fenômeno tenha sido descoberto desde o início do século XX por Wood, especificamente no ano de 1902, ao realizar medições da refletividade da luz em redes de difração metálicas [20]. A primeira explicação para essas anomalias de Wood foi proposta por Rayleigh dois anos depois, mas, só puderam ser descritas

matematicamente meio século após isso, por David Payne, com o nome “plásmons de superfície”. Esse termo foi cunhado por R. H. Ritchie em 1957 e, na época de sua primeira publicação, gerou muitas críticas [21].

Passaram alguns anos até que “o primeiro modelamento computacional” fosse proposto por Maystre [20], utilizando cálculos numéricos e ferramentas modernas da época. As aplicações no campo da detecção foram realizadas mais tarde por Otto e Kretschmann nos anos 70, utilizando prismas como substratos [1], sendo aplicado no biossensoriamento a partir do trabalho de [22], já a fibra óptica só foi utilizada pela primeira vez em 1993, por Jorgenson e Yee, enquanto substrato desses biossensores [4].

As conformações mais comumente utilizadas para os sensores RPS em fibra ópticas [23] - [24], de um modo geral, são:

- ✓ Fibras em formato de D, em que ocorre a remoção da casca em apenas um lado da fibra, no qual é depositada a camada metálica;
- ✓ Na região terminal da fibra com ou sem a aposição de um espelho de prata no fim da fibra;
- ✓ Formato cônico em uma das extremidades da fibra;
- ✓ Formato bicônico na região medial.

Outras conformações utilizam as estruturas já citadas e acrescentam a combinação de vários metais postos em camadas sobre a fibra, ou a utilização de outra camada acima da camada metálica, ou antes da camada metálica, como mostrado na Figura 4.

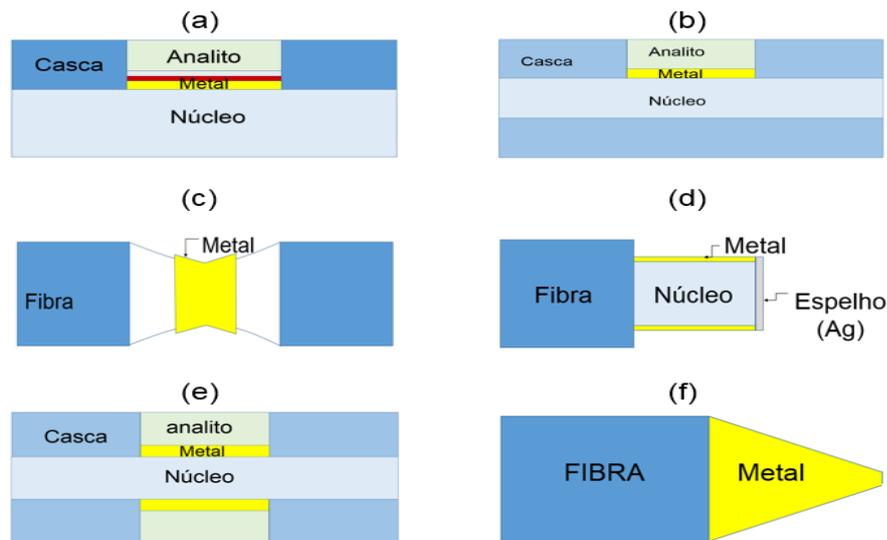


Figura 4. Tipos de Conformações de Sensores RPS em Fibra Óptica: a – multicamadas metálicas; b – formato D; c – formato cônico no centro; d – região terminal com espelho de Prata; e – remoção de toda a casca, no centro; f – formato cônico no final da fibra.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

2.2 PRINCÍPIO DA RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE

A técnica de Ressonância de Plásmons de Superfície (RPS) é fundamentada nas propriedades ópticas, sendo empregada em estudos de fenômenos de superfície, podendo ser utilizada como sensor de alterações no índice de refração em diferentes meios. Também pode ser entendida como uma oscilação da densidade de carga que pode existir na interface entre dois meios com constantes dielétricas de sinais opostos, um metal e um dielétrico [25].

A técnica RPS vem sendo desenvolvida como uma tecnologia viável que atende a uma ampla gama de aplicações. O fenômeno RPS permite a realização de análises de superfícies e interações moleculares sobre elas [11]. A técnica RPS é uma ferramenta valiosa para investigar um grande número de eventos dinâmicos, e sua diversidade permite realizar análises interfaciais em muitas superfícies. Além disso, é possível determinar propriedades dielétricas e físicas (índice de refração ou espessura do filme metálico), bem como monitorar processos interfaciais [26] [27].

Existem várias conformações para gerar o fenômeno RPS utilizando prismas, guias de ondas tradicionais e fibras ópticas. A partir do mesmo princípio do fenômeno RPS, uma variante desse fenômeno ocorre quando, ao invés de ser depositado um filme metálico sobre a fibra, são depositadas nanopartículas para as quais as oscilações plasmônicas são localizadas. Neste caso, o fenômeno é denominado

LSPR (*Localized Surface Plasmon Resonance*) [25]. As nanopartículas metálicas que estão junto a materiais dielétricos exibem uma forte extinção (absorção + espalhamento) da luz incidente no comprimento de onda onde ocorre o fenômeno LSPR.

A viabilização dos estudos e desenvolvimento de biossensores ópticos baseados em RPS só é possível graças a um trabalho conjunto de diferentes áreas do conhecimento humano, como as engenharias com outras áreas como a medicina, química e biologia, resultando no desenvolvimento de dispositivos que apresentem aos futuros usuários possibilidades aprimoradas de configurações, técnicas de análises teóricas e experimentais, nos processos de concepção, modelagens e produção [11] [25].

O próximo item trará uma exposição da teoria acerca do fenômeno RPS.

2.2.1 O Fenômeno de Ressonância de Plásmons de Superfície

Ao incidir um feixe luminoso sobre um substrato (prisma, fibra óptica ou outro guia de onda) que partilha de uma interface com um filme fino metálico, como Ouro, ou Prata, o ângulo de incidência na interface núcleo-casca, " φ ", deve ser superior a um determinado limite, chamado de ângulo crítico, para que o fenômeno RIT (Reflexão interna Total) ocorra, conforme mostrado na Figura 5, na qual, $\varphi = \theta_{SPR}$, ou seja o ângulo em que o fenômeno de ressonância de plásmons de superfície ocorre. Espera-se, normalmente, que a energia oriunda da fonte luminosa seja refletida totalmente, contudo, como já foi descrito anteriormente, Wood e outros pesquisadores que se seguiram perceberam que ocorre uma reflexão total atenuada (*Attenuated Total Reflection*, ATR), ou seja, parte da energia da onda eletromagnética é absorvida e/ou dissipada pela interface entre o metal e o dielétrico, provocando o surgimento de um campo elétrico evanescente que interage com o campo dos elétrons livres da superfície do metal, originando a chamada ressonância de plásmons de superfície.

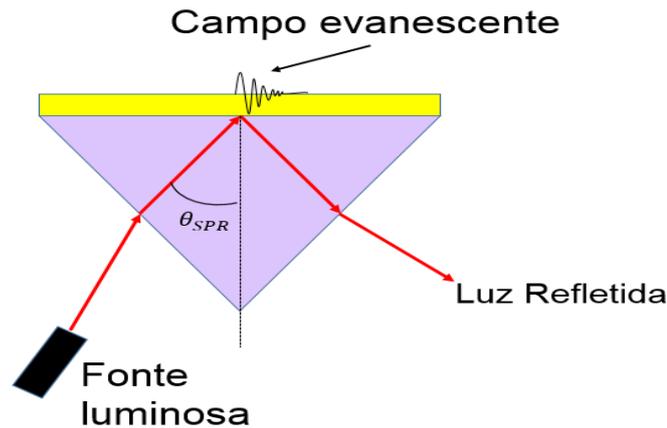


Figura 5. O Fenômeno RPS.

Fonte: Elaborada pelo Autor

Quando há a ocorrência desse fenômeno a refletividade ou refletividade da onda eletromagnética é reduzida a um mínimo (dip), que pode ser detectado por um espectrofotômetro ou por uma câmera que, em geral, é uma câmera CCD (*Charge-Coupled Device*), mas que sempre há a possibilidade de utilização da uma CMOS (*Complementary Metal-Oxide Semiconductor*). Quando o valor do mínimo tende a zero, a sensibilidade do dispositivo é máxima. Como a penetração do campo elétrico evanescente é pequena, ou seja, da ordem de uma dezena de nanômetros e está diretamente relacionada com o comprimento da onda eletromagnética emitida pela fonte luminosa, qualquer pequena alteração nos índices de refração entre o metal o analito será detectada.

Quando a ressonância ocorre, o vetor de onda da onda eletromagnética, (k_x), p-polarizada e a parte real do vetor de onda dos plásmons de superfície, (k_{SP}), se igualam, ou seja:

$$k_x = \frac{\omega}{c} n_{n_fibra} \text{sen}(\theta_{SPR}) = \text{Re}(k_{SP}) = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Em que, ω é a velocidade angular da fonte luminosa que incide na interface metálica, n_{n_fibra} é o índice de refração do núcleo da fibra, (θ_{SPR}) é o ângulo formado entre o raio incidente e uma normal a interface metal-fibra, como mostrado na Figura 3, ε_m é a função dielétrica complexa do metal e ε_d é a função dielétrica complexa do dielétrico (analito).

Tal condição $k_x = \text{Re}(k_{SP})$ só ocorrerá nos metais que apresentam a parte real da constante dielétrica complexa (ε_{mreal}) muito maior que sua parte imaginária

(ϵ_{mimag}), isto é, $\epsilon_{mreal} \gg \epsilon_{mimag}$. Dentre os metais que atendem a essa condição imposta, destacam-se o Ouro, a Prata, o Cobre e o Alumínio, cada um com suas vantagens e desvantagens associadas.

3. A FIBRA ÓPTICA

A propagação de ondas eletromagnéticas em guias dielétricos pode ser estudada recorrendo-se à óptica geométrica. De acordo com o formalismo matemático correspondente, deverá ser associado a cada modo de propagação do guia de ondas um conjunto de raios (vetores que indicam a direção de propagação de uma onda plana) que fazem um determinado ângulo como o eixo do z.

Nesse contexto, a fibra óptica [17] é um filamento transparente e flexível, cuja constituição é à base de plástico, ou de vidro, usada, preponderantemente, para a transmissão de luz entre suas duas extremidades, sendo imune a interferências eletromagnéticas, composta de duas camadas, uma interna chamada de núcleo, cujo índice de refração é superior ao da camada externa, denominada de casca.

O fenômeno pelo qual a luz propaga-se confinada no interior do núcleo de uma fibra óptica é a reflexão interna total (RIT) [26]. Para acontecer a RIT na interface núcleo-casca da fibra óptica, o ângulo de incidência nessa interface, (φ), mostrado na Figura 6, deve ser maior que um valor limite para que o raio de luz permaneça confinado no interior do núcleo da fibra óptica. Além disso, a direção de propagação da onda incidente no interior do dielétrico dependerá do ângulo de incidência, (θ_i), na interface ar-fibra, como dos índices de refração do núcleo e da casca da fibra óptica.

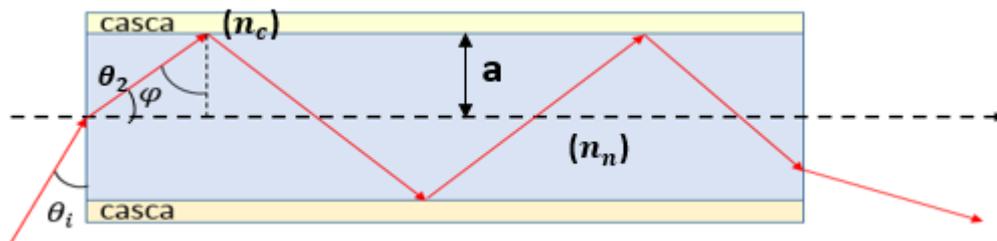


Figura 6. Reflexão Interna Total no Interior de uma Fibra Óptica.

Fonte: Elaborada pelo Autor

O ângulo crítico, (θ_{crit}), pode ser calculado utilizando a lei de Snell, e representa o ângulo de incidência na interface núcleo-casca da fibra, assumindo uma refração sobre a superfície, ou seja, fazendo o ângulo de refração igual a 90° . Assim, obtém-se:

$$\text{sen } \theta_{crit} = \frac{n_c}{n_n}, \quad (2)$$

Na qual, n_c e n_n são os índices de refração da casca e do núcleo, respectivamente. Assim, para haver a RIT nessa interface, o ângulo de incidência deve ser maior que o valor de ângulo crítico e o índice de refração do núcleo deve ser maior que o da casca da fibra óptica, isto é, deve ser assumida a propagação do meio mais refringente para o meio menos refringente [17].

Utilizando a Equação (2) e admitindo que o meio do acoplamento fonte-fibra seja o ar com $n_{ar} = 1$, o ângulo de incidência na interface núcleo-casca é $\varphi = 90^\circ - \theta_2$, e está relacionado com o ângulo de incidência pela expressão $\cos \varphi = \text{sen } \theta_i / n_n$. O ângulo de transmissão para casca pode ser calculado usando a lei de Snell, sendo dado por [17].

$$\text{sen } \theta_t = n_n \text{sen } \varphi / n_c \quad (3)$$

Nas condições descritas nos parágrafos anteriores nada será transmitido para a casca, e a onda se propagará ao longo do núcleo da fibra óptica, mas isso não implica que o campo eletromagnético seja nulo na casca da fibra. Na realidade, os elementos fasoriais do campo eletromagnético na casca são proporcionais a expressão [28] $e^{-jk_c \cdot r}$, em que, o vetor k_c assume a direção de propagação da onda e seu módulo é igual a:

$$k_c = \omega \sqrt{\mu_c \varepsilon_c} = \omega n_c / c \quad (4)$$

De acordo com a definição do ângulo θ_t , obtém-se [28]:

$$k_c = (\omega n_c) / c [\cos(\theta_t) \mathbf{y} + \text{sen}(\theta_t) \mathbf{z}] \quad (5)$$

Na condição de reflexão interna total, ou seja, quando $\varphi > \theta_{crit}$, pode-se observar que: $\text{sen } \theta_t > 1$ e $\cos(\theta_t) = \pm \sqrt{1 - \text{sen}(\theta_t)^2}$, tornando-se imaginário. É também importante mencionar que para garantir o decaimento exponencial associado aos campos evanescentes presentes nesta situação, deve ser escolhido o sinal

negativo na expressão de $\cos(\theta_t)$, podendo escrever-se $\cos(\theta_t) = -j\sqrt{n_n^2 \sin^2 \theta_t - n_c^2}/n_c$. Escolhendo a raiz associada ao sinal negativo e simplificando o resultado, conclui-se que o campo eletromagnético na casca é proporcional a [29] $\exp\left[-\frac{\omega}{c}\sqrt{n_n^2 \sin^2 \varphi - n_c^2} y\right] \exp\left[-j\frac{\omega}{c}n_n \sin \varphi z\right]$, o que significa que a amplitude da onda decresce exponencialmente com y . É interessante notar que este é o resultado obtido quando se estudam estes campos recorrendo às equações de Maxwell [17].

Pode-se então concluir que, para que uma onda seja guiada pela fibra óptica, é necessário que $\varphi \geq \theta_{crit}$, isto é, $\sin \varphi \geq \sin \theta_{crit} = n_c/n_n$. Isto significa que $\cos \varphi \leq \sqrt{1 - \left(\frac{n_c}{n_n}\right)^2}$.

O resultado anterior, impõe restrições ao valor de θ_t permitido, o qual deverá satisfazer [29]:

$$\sin \theta_i \leq \sqrt{n_n^2 - n_c^2} \quad (6)$$

A quantidade $\sqrt{n_n^2 - n_c^2}$ é conhecida como abertura numérica, e é habitualmente representada como NA (*Numerical Aperture*). Uma outra forma de representar essa característica da fibra é considerando a diferença relativa entre os índices de refração (Δ) da casca e do núcleo, ou seja, como $\Delta = \frac{n_n^2 - n_c^2}{2n_n^2}$, então [17]:

$$NA = n_n \sqrt{2\Delta} \quad (7)$$

O ângulo de incidência máximo, conhecido como ângulo de aceitação, é então dado por [29]:

$$\theta_A = \arcsen\left(\sqrt{n_n^2 - n_c^2}\right) = \arcsen(NA) \quad (8)$$

A explicação para a propagação da luz na fibra óptica também pode vir pela teoria eletromagnética com a utilização das equações de Maxwell [17]:

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (9)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (10)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) \quad (11)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (12)$$

Em que \mathbf{E} , \mathbf{B} , \mathbf{H} , \mathbf{D} e \mathbf{J} são campo elétrico, indução magnética, campo magnético, indução elétrica (ou densidade de fluxo elétrico) e densidade de corrente elétrica, respectivamente. Já o \mathbf{r} representa as coordenadas cilíndricas (r , ϕ e z) da fibra no espaço, t representa o tempo e ρ representa a densidade de carga elétrica [17].

Como a fibra óptica é um guia de onda de geometria cilíndrica, a propagação de uma onda eletromagnética com frequência angular definida por “ ω ” em um meio linear sem fontes, ou seja um meio cujas correntes elétricas inexistem e cuja densidade de carga elétrica é zero ($\rho = 0$, $\mathbf{J} = 0$), de parâmetros (ϵ e μ) será governada pelas equações de onda de Helmholtz [30]:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \omega^2 \mu \epsilon \mathbf{E} = 0 \quad (13)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} + \omega^2 \mu \epsilon \mathbf{H} = 0 \quad (14)$$

Nas quais \mathbf{E} e \mathbf{H} são os vetores dos campos elétrico e magnético da onda eletromagnética respectivamente, sendo μ e ϵ a permeabilidade magnética e a permissividade elétrica.

Considerando a propagação da onda em um guia cilíndrico sem perdas, isto é, que o guia é homogêneo em relação aos parâmetros de permeabilidade magnética e permissividade elétrica, com possibilidade de limitação por um condutor elétrico perfeito, ou seja, com condutividade elétrica infinita ($\sigma = \infty$), tem-se uma condição de contorno de modelagem que define a componente tangencial do campo elétrico tendendo a zero [29].

Nas fibras ópticas, assim como em outros guias de onda, também se faz necessário considerar as condições de fronteira nas interfaces que constituem as

camadas do guia. Desde já é importante considerar que as densidades de carga e de corrente são nulas, em outras palavras [17]:

$$E_{tan} = \text{contínuo}$$

$$B_{norm} = \text{contínuo}$$

$$D_{norm} = \text{contínuo}$$

$$H_{tan} = \text{contínuo}$$

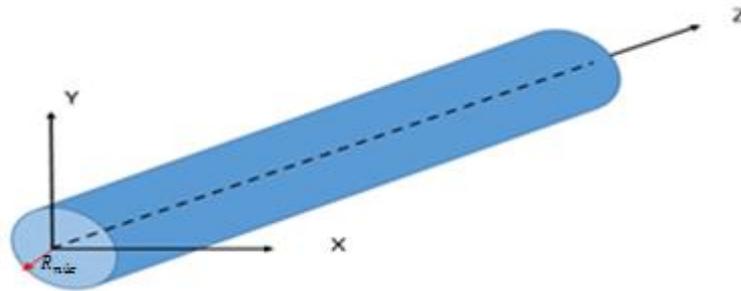


Figura 7. Guia de Onda Cilíndrico.

Fonte: Elaborada pelo Autor

Na Figura 7, é ilustrada a configuração de um guia de ondas cilíndrico básico, que será considerado no estudo da fibra óptica polimérica convencional empregada como substrato do biossensor RPS. Também serão considerados, por simplificação, que os materiais de casca e do núcleo não são magnéticos, ou seja, $n_n = \sqrt{\epsilon_{Rnúc,n}}$ e $n_c = \sqrt{\epsilon_{Rcas,n}}$ não apresentam perdas, “ $R_{núc}$ ” é o raio do guia de ondas (considerando seu diâmetro total) e que serão desprezados os efeitos de borda.

Como a fibra não está limitada por superfícies metálicas, as ondas eletromagnéticas não serão nulas no espaço que rodeia o dielétrico central, sendo por isso necessário resolver as equações de onda que permitem determinar os componentes longitudinais dos campos nos dois meios considerados. Como tais componentes são paralelas às interfaces existentes, deve-se garantir que a continuidade das soluções das equações encontradas seja satisfeita nessas interfaces.

Ao resolver as equações (13) e (16) aplicando as condições de contorno e da geometria da fibra, são obtidas várias soluções possíveis para a luz propagar-se no interior da fibra óptica. Essas soluções possíveis denominam-se modos de propagação da fibra, ilustrados na Figura 8.

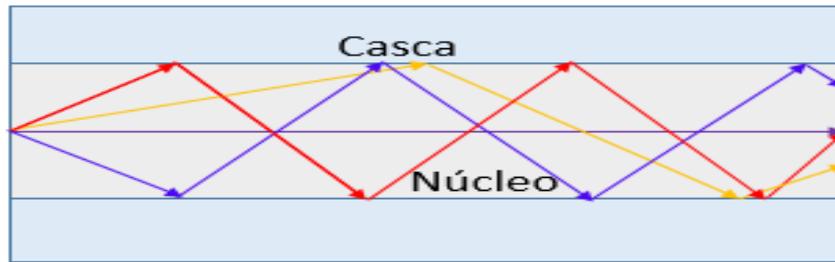


Figura 8. Modos de Propagação em Uma Fibra Óptica.

Fonte: Elaborada pelo Autor

Os grandes determinantes do número de modos de propagação em uma fibra óptica são os seus parâmetros geométricos (diâmetro do núcleo, NA, etc.), os índices de refração da casca e do núcleo e o comprimento de onda de operação da fonte luminosa [29].

Contudo, nem todas as ondas planas que incidem no guia com um ângulo menor do que o ângulo de aceitação correspondem a ondas que efetivamente serão propagadas ao longo do guia de onda. Na verdade, o fenômeno de interferência (construtiva ou destrutiva) entre os diferentes raios sucessivamente refletidos nas interfaces deverá ser considerado [17].

Para descobrir quais modos estão se propagando na fibra óptica, aplicam-se as equações de Bessel, obtidas por meio das equações de Maxwell, e permitem determinar a propagação da onda eletromagnética luminosa em todas as camadas que compõem a fibra óptica.

As componentes longitudinais do campo elétrico e do campo magnético na fibra óptica podem ser obtidas por meio de $R_v(r)$ [29]:

$$R_v(r) = CJ_v(x) + DN_v(x) \quad (15)$$

Em que, C e D são valores de amplitudes relacionadas com a potência carregada por cada modo que se propaga na fibra, J_v é a função de Bessel de primeira ordem e N_v é a função de Bessel de segunda ordem.

A Figura 9 apresenta a variação de J_n com x para valores escolhidos.

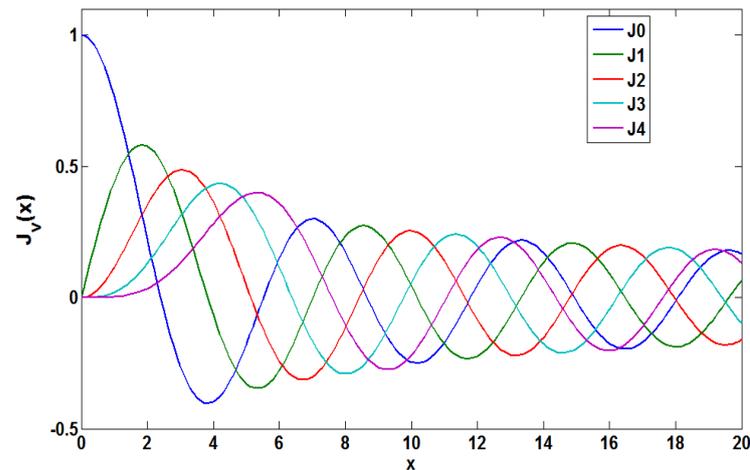


Figura 9. Função de Bessel de 1ª Ordem para $v = 1, 2, 3$ e 4 .
Fonte: Elaborada pelo Autor

Na Figura 9, é possível observar algumas características das funções de Bessel [29]:

✓ Para $x = 0$, tem-se que:

$$v \neq 0 \rightarrow J_v(0) = 0$$

$$v = 0 \rightarrow J_v(0) = 1$$

✓ Estas funções são alternadas, têm amplitude decrescente, anulando-se em pontos cada vez mais próximos.

Na Figura 10, pode-se verificar a função de Bessel de segunda ordem assumindo valores infinitos quando $x = 0$. Isto quer dizer que, quando a região de interesse incluir a origem, a solução não pode envolver $N_v(x)$ [29].

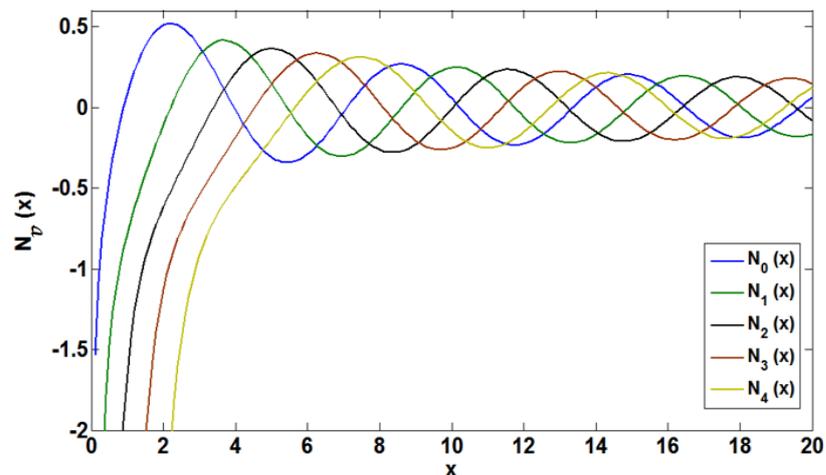


Figura 10. Função de Bessel de 2ª ordem, para $v = 1, 2, 3$ e 4 .
Fonte: Elaborada pelo Autor

Com o uso das equações de Bessel, são encontrados os modos que podem se propagar na fibra óptica, tanto os modos que se propagam pelo núcleo da fibra, quanto os que estão presentes na sua casca. Nesta região, os modos apresentam decaimento exponencial, tornando-se ínfimos, quiçá nulos na interface casca-ar. Essas informações são muito úteis para este trabalho, uma vez que trata de um fenômeno que ocorre na interface núcleo-casca, logo, há um interesse real na determinação de quantos e quais os modos que se estendem até tal interface.

Ao se trabalhar com a fibra óptica, é conveniente utilizar o parâmetro V , chamado também de número V ou frequência normalizada, definido como [29]:

$$V^2 = \left(\frac{\omega a}{c}\right)^2 (n_n^2 - n_c^2) \quad (16)$$

Ou, alternativamente:

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda_0} \sqrt{n_n^2 - n_c^2} \quad (17)$$

Na qual, $\lambda_0 = \frac{c}{f}$, sendo o número de modos possíveis na fibra relacionados com o parâmetro V e o tipo de fibra e sendo a o raio da fibra, com n_n e n_c sendo os índices de refração do núcleo e da casca, respectivamente. Considerando as condições de corte dos modos TE, TM e os modos híbridos HE e EH, se $V \leq 2,405$, só um modo estará se propagando na fibra e essa fibra é chamada de fibra monomodo, porém se $V > 2,405$, outros modos estarão se propagando na fibra e essa fibra recebe o nome de fibra multimodo [29].

No caso de fibras multimodo de perfil de índice em degrau pode-se calcular o número de modos que se propagam na fibra por meio da aproximação:

$$N \cong \frac{V^2}{2} \quad (18)$$

Esta aproximação é válida se o valor de V for maior que dez, $V > 10$; já no caso de uma fibra com perfil gradual, o número de modos de propagação dessa fibra é aproximadamente a metade do número de modos de propagação de uma fibra multimodo, se o perfil de índice de refração for parabólico ($\alpha = 2$) [29].

Nas fibras ópticas, as componentes de campo elétrico e magnético, em geral, são diferentes de zero, mesmo na direção de propagação da onda, resultando em uma quantidade superior de modos híbridos se propagando na fibra. Tais modos podem ser agrupados em série e podem ser chamados de modos Linearmente Polarizados (LP), definidos por dois parâmetros: azimute (ν) e número de modos radiais (j), com os quais obtém-se a constante de propagação da fibra igual a [17]:

$$\gamma_{\nu j} = \sqrt{(k_0 n_i)^2 - k_{\nu j}^2} \quad (19)$$

Com n_i sendo índice de refração da camada em que o modo se propaga, k_0 o número de onda no espaço livre e $k_{\nu j}$ o número de onda da camada da fibra.

Para este estudo, considerou-se uma fibra de PMMA de índice em degrau, com diâmetro total de 2 mm e abertura numérica $NA = 0,5$, acoplada a uma fonte luminosa monocromática, de 650 nm de comprimento de onda, para simular os modos de propagação dentro da fibra. O cálculo do número de modos utilizando as Equações (19) e (20) resultou em um valor de, aproximadamente, $11,26 \times 10^6$ modos, com $V = 4,75 \times 10^3$.

A Figura 11 mostra a simulação dos modos de propagação nesta fibra, para visualização.

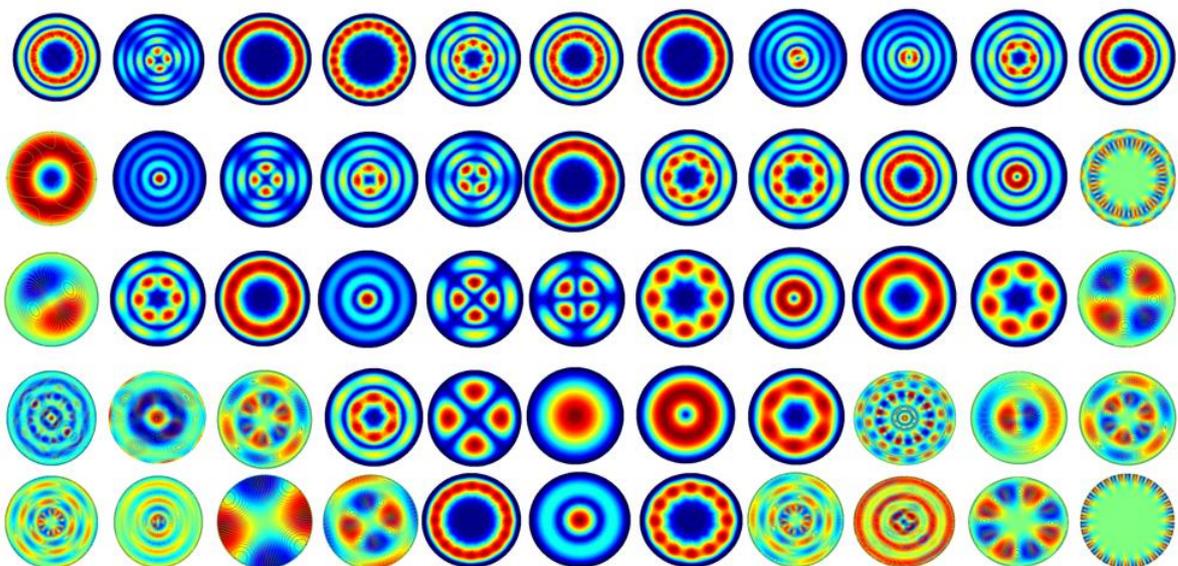


Figura 11. Modos de Propagação em uma Fibra POF, de raio do núcleo $R_{núc} = 1,96$ mm.
Fonte: Elaborada pelo Autor

4. CONSIDERAÇÕES SOBRE OS METAIS UTILIZADOS EM BIOSSENSORES PRS

O entendimento e o emprego das propriedades ópticas dos metais são essenciais para a realização do estudo computacional proposto neste trabalho. É na camada metálica que estão os elétrons livres que sofrerão as oscilações e darão origem aos plásmons de superfície, portanto, é fundamental rever os modelos teóricos que são utilizados para descrever o comportamento dos metais em relação a sua interação com a luz.

4.1 AS PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS METAIS

O que caracteriza um metal é a existência de elétrons livres. Os elétrons deslocam-se livremente para qualquer parte no interior da banda de condução, sendo considerado que sua energia total é de natureza cinética, desprezando a energia potencial [31], [32]. Essa é a propriedade que influencia a resposta dos metais, de forma mais impactante, frente à presença de um campo eletromagnético, conferindo propriedades como a alta condutividade elétrica [32], [33]. O modelo de Drude aponta a descrição da resposta desses elétrons livres na presença de um campo elétrico que varia no tempo, como o que ocorre com a luz visível. No caso específico dos metais, os elétrons oscilam completamente fora de fase em relação ao campo elétrico incidente. Essa característica é perceptível devido à alta refletividade na camada metálica [34].

Com o intuito de detalhar um pouco mais esse fenômeno, será abordada a teoria da interação da onda eletromagnética com os metais.

O modelo de Drude é o modelo fundamental que trata das propriedades ópticas dos diferentes metais. Quase todos os demais modelos derivam ou são melhorias do modelo de Drude, com abordagem experimental não paramétrica, como exemplo, podem ser citados, além do modelo de Drude [30]: o modelo de Lorentz, o modelo de Brendel-Bormann e o modelo Multioscilador. Apesar da confiabilidade dos resultados desses modelos, a literatura indaga a falta de variedade de estudos quanto à variabilidade das condições de aplicação.

O modelo de Drude, considera um metal típico, com um dos seus elétrons livres (ou quase livre) sujeito a um campo elétrico $\mathbf{E}_{ex}(t) = E_0 e^{i\omega t}$, cuja frequência de oscilação é dada por ω . Esse elétron estará sujeito a uma força decorrente desse campo elétrico. A equação de movimento do elétron para a posição \mathbf{r} será dada por [30]:

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}_e}{\partial t^2} + m_e \Gamma_D \frac{\partial \mathbf{r}_e}{\partial t} = \mathbf{E}_{ex} e^{i\omega t} \quad (20)$$

Na qual, m_e é a massa do elétron e Γ_D é o termo de amortecimento das oscilações (frequência de colisões) que está relacionado ao livre caminho médio, l_∞ , e à velocidade de Fermi dos elétrons, v_F , com $\Gamma_D = 2\pi(v_F/l_\infty)$. O termo de amortecimento das oscilações, Γ_D , é inversamente proporcional ao tempo médio entre colisões dos elétrons.

Uma possível solução para a Equação (20) é obtida por: $\mathbf{r}_e(t) = \mathbf{r}_e e^{-i\omega t}$. Essa oscilação representa uma informação de como o elétron se desloca em relação ao núcleo positivo do átomo, devido ao campo elétrico $\mathbf{E}(t)$ da luz incidente [29]:

$$\mathbf{r}_e(t) = \frac{e}{m_e(\omega^2 + i\omega\Gamma_D)} \mathbf{E}_{ex}(t) \quad (21)$$

Nota-se que $\mathbf{r}_e(t)$ está associada a um momento de dipolo, $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}_e(t)$. Esse efeito pode ser considerado microscópico uma vez que é a resposta de apenas um átomo do metal ao campo elétrico oscilante. A resposta macroscópica é a polarização e é encontrada considerando a resposta coletiva dos átomos [17]:

$$\mathbf{P} = \rho \mathbf{p} = \frac{\rho e^2}{m_e(\omega^2 + i\omega\Gamma_D)} \mathbf{E}_{ex} \quad (22)$$

Na qual, ρ é a densidade de elétrons livres por unidade de volume.

Utilizando a relação: $\varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \mathbf{E}_{ex}(\omega) = \varepsilon_0 \mathbf{E}_{ex}(\omega) + \mathbf{P}(\omega)$, é possível determinar a função dielétrica do metal [30]:

$$\varepsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + i\Gamma_D)} = \mathbf{1} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma_D^2} + i \frac{\Gamma_D \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma_D)} \quad (23)$$

Na qual, $\omega_p = \sqrt{\rho e^2 / \varepsilon_0 \mu}$ é a frequência de plásmons, ou frequência de oscilações coletiva dos elétrons. A parte imaginária de $\varepsilon_D(\omega)$ está relacionada à dissipação de energia.

Nesse modelo, fótons de baixa energia são absorvidos pelas transições dentro da banda de condução do metal. Ocorre que, para fótons de energias menores do que a correspondente à frequência de plásmons, o metal comporta-se como refletor; já para frequências maiores, o comportamento do metal é similar a um dielétrico [35].

O Modelo de Lorentz está representado na Equação (23) e é um modelo que procura ampliar o modelo de Drude [36], inserindo um termo de frequência de oscilação natural dos elétrons na Equação (20). Essa frequência de oscilação natural equivale ao processo de transição interbanda, comum na região do visível para metais como Ouro e Cobre e ligeiramente deslocado para o ultravioleta no caso da Prata. Assim, obtém-se [35]:

$$m_{ef} \frac{\partial^2 \mathbf{r}_e}{\partial t^2} + m_{ef} \Gamma_L \frac{\partial \mathbf{r}_e}{\partial t} + m_{ef} \omega_0^2 \mathbf{r} = \mathbf{E}_{ex} e^{i\omega t} \quad (24)$$

Em que, $m_{ef} \omega_0^2 \mathbf{r}_e$ é o termo de oscilação natural do sistema na frequência ω_0 . Observa-se que a energia média necessária para promover uma transição interbanda é dada por $E = \hbar \omega_0$, onde \hbar é a constante reduzida de Planck.

Na Equação (24), a massa, m_{ef} , representa a massa efetiva dos elétrons promovidos à banda de condução e é normalmente diferente daquela dos elétrons livres, representado por m_e . O coeficiente de amortecimento ou frequência de colisões, Γ_L , também apresenta diferença do coeficiente de amortecimento de Drude.

Derivando a função dielétrica de Lorentz da mesma forma que no modelo de Drude, obtém-se a contribuição interbanda na função dielétrica do metal, por meio da expressão [37]:

$$\varepsilon_L(\omega) = 1 - \frac{\omega_L^2}{((\omega^2 - \omega_L^2) + i\Gamma_D \omega)} \quad (25)$$

Na qual, $\omega_L = \sqrt{\rho_L e^2 / m_{ef} \epsilon_0}$, com ρ_L representando a densidade de elétrons ligados, é o termo análogo à ressonância de plásmons no modelo de Drude.

De acordo com [38], adicionar um termo constante em frequência, ϵ_∞ , que diz respeito à contribuição ao núcleo atômico positivo para a função dielétrica do metal melhora tanto o modelo de Drude quanto o de Lorentz.

Tanto o modelo de Drude quanto o de Lorentz [39] podem ser utilizados para descrever as propriedades ópticas dos metais de interesse neste trabalho, como é o caso do Ouro. As transições das bandas de interesse podem ser descritas pelo modelo de Drude, sendo o equivalente às mudanças de estado de um elétron dentro da mesma banda, saindo de um estado abaixo do nível de Fermi para outro acima. Já o modelo de Lorentz descreve as transições interbanda, que correspondem à energia necessária para excitar um elétron por meio do fóton, de acordo com a expressão $E = \hbar\omega_0$, como consonante com a Equação (25).

No próximo Capítulo, serão tratadas com mais detalhes as camadas que formam o *biochip* óptico RPS, incluindo os cálculos de refletividade e transmissividade de filmes finos por meio matricial. As equações apresentadas serão utilizadas nas simulações deste trabalho.

5. BIOSSENSORES RPS EM FIBRA ÓPTICA E MODELO MULTICAMADAS

Os primeiros sensores RPS feitos a partir da interação da luz guiada com um filme metálico fino foram discutidos na década de 1990. Alguns anos depois, estes dispositivos foram reduzidos a sensores RPS construídos a partir de fibras ópticas [40]. Fibras ópticas são estruturas que podem ser utilizadas como substratos ópticos para biossensores, capazes de atuar em locais hostis ou de difícil acesso, mantendo confiabilidade e eficiência nas medições realizadas [15], [11], [25].

Na Figura 12 [41], pode ser visto o diagrama de blocos de um biossensor onde o *biochip* é formado pelo substrato óptico e um filme fino metálico [25]. Para aplicar a técnica RPS em fibras ópticas, basicamente o que se faz é remover uma porção da casca da fibra e, em seguida, preencher o espaço com um filme fino metálico, por exemplo, o Ouro (Au) ou a Prata (Ag), que são, em geral, utilizados por apresentarem uma certa estabilidade química, sendo o Ouro muito mais estável que a Prata. Além disso, estes metais apresentam a melhor relação n_{rm}/n_{im} em comparação aos outros metais, em que n_{rm} representa a parte real do índice de refração e n_{im} a parte imaginária.

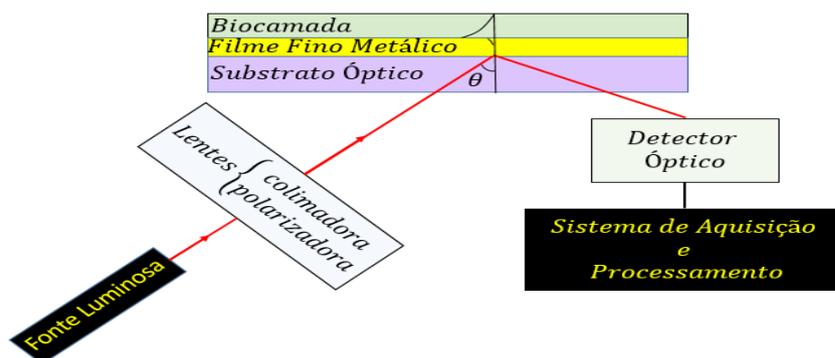


Figura 12. Diagrama de Blocos de um Biossensor com Substrato Óptico.

Fonte: Elaborada pelo Autor

Para obter um modelo matemático adequado que descreva o sistema de um sensor RPS, são utilizadas as equações de Fresnel [42], em seu modelo multicamadas. Com este modelo, é possível analisar a excitação óptica da ressonância de plásmons de superfície com variação de características da camada sensível, como espessura e índice de refração. Com um dado ângulo de incidência

entre dois meios com diferentes índices de refração, são calculados os coeficientes de reflexão e transmissão da luz incidente em uma estrutura de várias interfaces. A Figura 13 mostra um sistema de quatro camadas, com diferentes índices de refração [2].

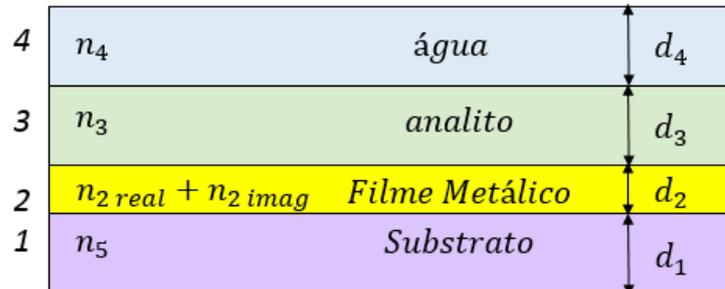


Figura 13. Modelo de Quatro Camadas de um Biossensor Óptico.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Neste trabalho, foi utilizada uma configuração de quatro camadas, em que o substrato é composto por uma fibra óptica cuja casca foi removida na região central, por meio de um processo químico/mecânico, para a deposição de um filme fino metálico. Isso permite a interação do campo eletromagnético propagante na fibra com o filme metálico e o analito a ser analisado.

Esse tipo de configuração é muito sensível a variações no analito, o que representa uma condição de fronteira (índice de refração do analito), ou seja, mínimas alterações nessa região, como no caso em que variações no índice de refração resultam em variações significativas nos resultados finais. Para esse problema de valores de fronteiras, deve haver uma solução única que, por sua vez, depende da continuidade das condições envolvidas no problema. No caso em estudo, as condições de fronteira são referentes ao campo eletromagnético dentro do núcleo da fibra óptica, na interface fibra-metal, fora do núcleo e dentro do metal, nas superfícies do metal, na interface metal-analito e no analito, regiões cruciais para os cálculos realizados pelo modelo adotado.

Dentre as várias configurações apresentadas no corpo desse trabalho, a Figura 14 ilustra a configuração do *biochip* RPS, escolhida para modelagem do *biochip* em estudo, formado pela fibra óptica, com o núcleo em contato com um filme fino de Ouro na região central, envolvendo todo o núcleo da fibra óptica nessa região, o que garante que os feixes de luz entrem em contato com o metal em algum ponto radial da interface núcleo-metal [43].

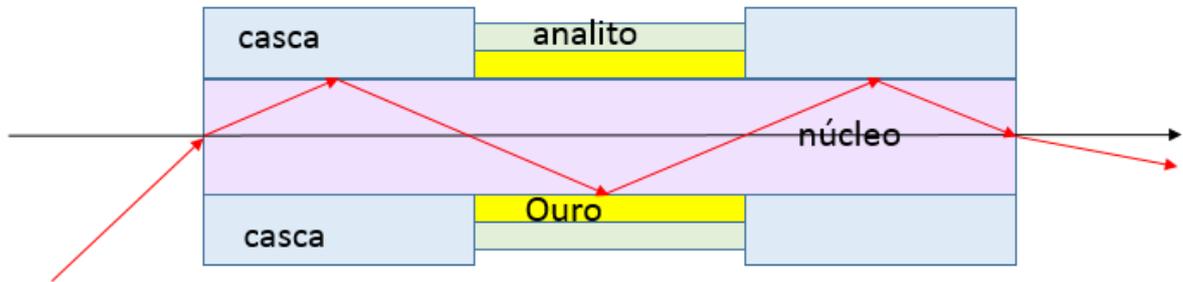


Figura 14. Fibra Óptica Recoberta com Metal (*biochip*).

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Essa é uma estrutura utilizada com maior frequência por apresentar uma das configurações mais fáceis de produção, além de ter sido a primeira utilizada por [4].

Uma das dificuldades dos biossensores RPS é a adsorção do elemento biológico e a consequente sensibilidade do dispositivo. Algumas estratégias envolvem o uso de elementos adicionais, que aumentem essa capacidade de adsorção do elemento biológico à camada metálica, como o grafeno [44] e os polímeros orgânicos [7].

5.1 CONDIÇÕES PARA A OCORRÊNCIA DO FENÔMENO RPS EM FIBRA ÓPTICA

Para que ocorra o fenômeno RPS em uma fibra multimodo, considera-se que há contribuição de todos os modos de propagação guiados no núcleo da fibra cujos ângulos de incidência compreendam o intervalo $\theta_c < \varphi < 90^\circ$. Assim, obtém-se [45]:

$$K_{SP(real)} = \frac{2\pi n_n \int_{\theta_c}^{\pi/2} p(\varphi) \sen \varphi d\varphi}{\lambda_{SP} \int_{\theta_c}^{\pi/2} p(\varphi)} \quad (26)$$

Em que, n_n é o índice de refração do núcleo, $p(\varphi)$ é a distribuição de potência associada à fonte de luminosa e λ_{SP} é o comprimento de onda dos plásmons de superfície.

Também se considerando que, basicamente, são utilizados dois tipos de fontes luminosas, dependendo do modo de interrogação utilizado, qual seja, AIM (*Angular Interrogation mode*) ou WIM (*Wavelength Interrogation Mode*), na excitação de plásmons de superfície em fibras ópticas e em prismas: fontes de espectro amplo, ou policromáticas e fontes coerentes monocromáticas, sendo suas distribuições de tensão calculadas de acordo com [46] :

✓ Fontes Lambertianas:

$$p(\varphi) \propto n_n^2 \text{sen } \varphi \cos \varphi \quad (27)$$

✓ Fontes Não Lambertianas:

$$p(\varphi) \propto \frac{n_n^2 \text{sen } \varphi \cos \varphi}{(1 - n_n^2 \cos^2 \varphi)^2} \quad (28)$$

É possível perceber nas Equações (27) e (28) que o valor da ressonância dos plásmons depende basicamente das características da camada metálica, das características da camada do analito e também das características no núcleo da fibra, como a *NA* e o índice de refração do núcleo, além das características da fonte luminosa utilizada.

A seguir, será descrito o modelo de multicamadas incluindo os cálculos dos valores de transmissividade e refletividade.

5.2 MODELO MULTICAMADAS E APLICAÇÃO DA LEI DE SNELL

O tratamento matricial [41], [47], [48] ou MMT (Método da Matriz de Transferência) é um método geral para calcular a transmissividade e a refletividade, tendo interferência entre os múltiplos feixes envolvidos.

Para auxiliar o entendimento do tratamento matricial, a Figura 15 apresenta camadas sobre um substrato, de maneira similar ao que ocorre em uma das configurações apresentadas neste estudo.

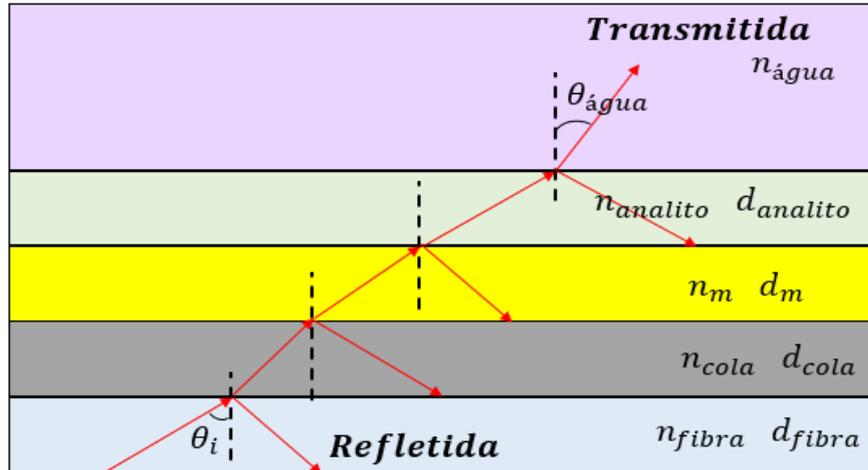


Figura 15. Propagação de um Feixe de Luz na Estrutura em Camadas.
 Fonte: Elaborada pelo Autor.

Na estrutura da Figura 15, o índice f refere-se à fibra óptica, o índice $cola$ é referente à camada utilizada para melhorar a aderência do metal à fibra, ' m ' refere-se ao metal, os coeficientes de refletividade (r) e transmissividade (t) de Fresnel dependem do campo elétrico (E_{inc}) e magnético (H_{inc}) no meio inicial ou de incidência (no caso da Figura 13, considera-se o ar), e são dados por [41]:

$$r = \frac{\eta_{inc}E_{inc} - H_{inc}}{\eta_{inc}E_{inc} + H_{inc}} \quad (29)$$

$$t = \frac{2\eta_{inc}E_{inc}}{\eta_{inc}E_{inc} + H_{inc}} \quad (30)$$

Nas quais, η_{inc} , é a admitância do meio de reflexão/incidência, que no caso da Figura 15 é o ar, mas que poderia ser a fibra, como o considerado neste trabalho.

A admitância para qualquer um dos meios é dependente da polarização da onda em relação ao plano de incidência. Neste caso, como a luz é p-polarizada a admitância é dada por [41]:

$$\eta_j = \frac{\sqrt{n_j^2 - (n_1 \text{ sen } \varphi_1)^2}}{n_j^2} \quad (31)$$

Em que, n_j representa o índice de refração de cada camada e φ é o ângulo de refração nessas camadas. Pode-se determinar φ pela lei de Snell (Equação 3), bastando apenas que se conheça o ângulo de incidência inicial θ_i .

O valor do campo eletromagnético no meio de incidência, presente nas Equações (29) e (30), é obtido por meio do produto das matrizes de cada camada do *biochip* [41], por meio das equações da (32) a (34):

$$M_{Total} = \prod_{j=1}^{j-1} M_j = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \quad (32)$$

Com M_j dada por:

$$M_j = \begin{bmatrix} \cos \delta_j & \frac{i}{\eta_j} \sin \delta_j \\ i\eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \quad (33)$$

Sendo M_j a matriz para a j -ésima camada do arranjo. O termo δ_j representa a variação da fase da onda na camada e é dado por [41]:

$$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} n_j d_j \cos(\varphi_j) \quad (34)$$

A refletividade (R) e a transmissividade (T) para o filme sobre o substrato podem ser então calculadas com o conjunto de Equações (31) a (36) e por:

$$r = \frac{(m_{11} + m_{12}\eta_j)\eta_1 - (m_{21} + m_{21} + m_{22})\eta_j}{(m_{11} + m_{12}\eta_j)\eta_1 + (m_{21} + m_{21} + m_{22})\eta_j} \quad (35)$$

Na qual, r é o coeficiente de refletividade de Fresnel [41], que considera uma sobreposição de refletividade ponderada da luz no comprimento de onda especificado.

$$R = |r|^2 \quad (36)$$

$$T = \frac{\eta_{ar}}{\eta_{\acute{a}gua}} |t|^2 \quad (37)$$

As Equações (31) e (38) podem ser aplicadas a qualquer quantidade de camadas, mesmo para aquelas em que os índices de refração são complexos, como no caso das camadas de filmes finos metálicos, como é o caso deste trabalho.

Um outro parâmetro importante que se deve conhecer é o ângulo de ressonância dos plásmons de superfície. De acordo com [2] e [41], pode-se calcular esse ângulo de ressonância por meio de [41]:

$$\theta_R = \sin^{-1} \left(\frac{n_{analito}}{n_{fibra}} \sqrt{\frac{\epsilon_m}{\epsilon_m + n_{analito}^2}} \right) \quad (38)$$

Na Equação (40), é possível observar que o ângulo de ressonância é dependente dos índices de refração da fibra óptica, do analito, ou biocamada e de parâmetros elétricos presentes no filme metálico escolhido para se trabalhar.

Outros parâmetros como a sensibilidade, ou sensibilidade, devem ser levados em consideração quando da escolha da configuração do *biochip*. Conforme [15], a sensibilidade de um biochip pode ser determinada por [43]:

$$S_\theta = \frac{\partial \theta_R}{\partial n_i} \quad (39)$$

A Equação (41) é utilizada para determinar a sensibilidade do *biochip* quando utilizado o modo de interrogação AIM, por meio da qual varia-se o ângulo de ressonância (θ_R) da configuração em função da variação do índice de refração (n_i), mantendo-se o comprimento de onda constante.

Para o Modo AIM, cacula-se o índice de refração do analito segundo a relação $\epsilon_{analito} = n_{analito}^2$, sendo então possível calcular o índice de refração do analito pela expressão dada por [15], $n_{analito} = \left[\frac{\epsilon_m (n_{fibra} \text{sen}(\theta_{RES})^2)}{\epsilon_m - (n_{fibra} \text{sen}(\theta_{RES})^2)} \right]^{1/2}$.

A sensibilidade consiste em um parâmetro de desempenho muito importante, pois, quanto maior a sensibilidade, maior a capacidade de a configuração utilizada

detectar a presença de um composto em uma concentração muito baixa na amostra a ser analisada, o que é muito útil para situações em que o agente patógeno encontra-se no início de sua infestação no organismo, ou mesmo em um período muito depois do pico máximo de sua reprodução no corpo do hospedeiro. A unidade da sensibilidade no modo AIM é dada em $^{\circ}/\text{UIR}$ (graus por unidades de índice de refração). No caso da utilização do modo WIM, a expressão a ser utilizada deve ser [41]:

$$S_{\lambda} = \left(\frac{\partial \lambda_{res}}{\partial n_j} \right) \quad (40)$$

Na qual, a sensibilidade do modo WIM, S_{λ} , é encontrada pela variação do índice de refração do analito (biocamada), n_j , em função da variação do comprimento de onda de ressonância λ_{res} . A unidade da sensibilidade no modo WIM é dada em nm/RIU (nanômetros por unidades de índice de refração).

Outro parâmetro de desempenho importante é a relação sinal ruído (*Signal to Noise Ratio*, SNR), calculada para o modo WIM por [46]:

$$SNR = \left(\frac{\partial \lambda_{res}}{FWHM} \right)^{-1} \quad (41)$$

Em que, o parâmetro $FWHM$ representa a meia largura à meia altura da curva de ressonância, $\partial \lambda_{res}$ é a variação do comprimento de onda de ressonância do *biochip*, o que determina se um sensor pode ou não distinguir a diferença de um sinal puro de interesse e o ruído de fundo (*background*).

Um outro fator de referência utilizado é a qualidade do parâmetro [46]:

$$Q_p = \left(\frac{FWHM}{S_{\lambda}} \right) \quad (42)$$

Esse fator procura informar se os elementos formadores das camadas escolhidas do sensor são ou não uma boa escolha. Autores como Fontana [42] gostam de utilizar essa métrica. Por analogia, pode-se considerar uma métrica similar utilizando a sensibilidade para o modo AIM no lugar da sensibilidade para o modo WIM.

Outra métrica similar à sensibilidade é a FOM (*Figure Of Merit*) [49], [50], que é o inverso da qualidade do parâmetro:

$$FOM = \frac{S_{\lambda}}{FWHM} \quad (43)$$

Há outros parâmetros que costumam ser utilizados por outros autores como é caso da detectividade [41], entre outras, que procuram mensurar a qualidade da resposta do biossensor independentemente do modo de operação (WIM, AIM).

A seguir, será feita uma pequena discussão acerca da polarização das fontes luminosas utilizadas no *biochip* em estudo.

5.3 POLARIZAÇÕES DA LUZ EMITIDA PELA FONTE LUMINOSA

Dizer que a luz é polarizada (em um meio isotrópico) significa que a radiação eletromagnética apresenta campos ortogonais entre si e transversais à direção de propagação na fibra. Denomina-se luz p-polarizada (ou TM – Transversal Magnética) quando a luz incidente, ou radiação, tem o vetor campo elétrico oscilando no plano de incidência. Quando a radiação apresenta o campo magnético oscilando no plano de incidência, a luz denomina-se s-polarizada (ou TE - Transversal Elétrica).

Na Figura 16, pode-se observar a condição de polarização P e S de uma onda luminosa (ou eletromagnética) considerando a oscilação no plano de incidência.



Figura 16. Polarização P ou S de uma Onda Incidente.
Fonte: Elaborada pelo Autor.

5.4 GRAFENO E POLÍMEROS CONDUTORES

Nesta seção, são feitas algumas considerações sobre o grafeno, que será utilizado para facilitar a transferência do campo elétrico entre as camadas do *biochip*

RPS como em [51] e [52], para fins de melhoria na sensibilidade e na faixa dinâmica do dispositivo em estudo.

O grafeno é um composto, descoberto em 2004, que tem apenas um átomo de espessura [44]. A estrutura do grafeno está ilustrada na Figura 17, em que os círculos nos vértices dos hexágonos são as posições que os átomos de carbono ocupam na estrutura planar do grafeno.

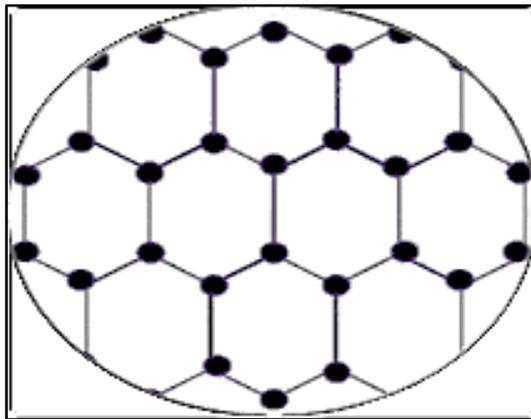


Figura 17. Estrutura Planar do Grafeno.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

O grafeno possui como vantagens flexibilidade de manuseio, alta condutibilidade elétrica, *bandgap* igual a zero, ou seja, a energia necessária para que nesse material os elétrons pulem da banda de valência para banda de condução é nula (inexistência da banda proibida para a transição dos seus elétrons), comportamento de um semimetal, alta condutividade térmica, sendo mais forte que o aço, além de apresentar algumas propriedades materiais exóticas, como a curva de dispersão linear e o fato de os portadores de carga agirem como partículas sem massa [53]. Por essas propriedades, o grafeno é capaz de movimentar os portadores de cargas por distâncias interatômicas sem que haja espalhamento. A sua opacidade constante em relação ao comprimento de onda da fonte luminosa e variável em função da espessura, fornece a possibilidade de trabalhar com esse material para melhorar o processo de adsorção do analito, com o intuito de incrementar a sensibilidade do dispositivo, independente do comprimento de onda da fonte emissora de luz utilizada. Todas essas características tornam o grafeno interessante para uso nos biossensores RPS.

5. BIOSSENSORES RPS EM FIBRA ÓPTICA E MODELO MULTICAMADAS

Os polímeros orgânicos, de uma forma geral, são estruturas que apresentam periodicidade em sua morfologia, formando longas cadeias orgânicas. No passado eram conhecidos por apresentarem propriedades elétricas isolantes, contudo, as pesquisas avançaram e surgiu uma possibilidade de produzir novos polímeros com possibilidade de conduzir corrente elétrica, chamados de polímeros condutores. Estes polímeros pertencem à classe dos polímeros conjugados [54], [55]. Em última análise, pode-se pensar no grafeno como uma camada adesiva do metal que se deseja impregnar no substrato. Para tanto, faz-se necessário um estudo para a verificação da sua capacidade de aderência nos materiais poliméricos e nos metais.

6. MODELAGEM COMPUTACIONAL

A metodologia utilizada neste trabalho utilizou uma modelagem computacional para realizar a investigação da análise paramétrica e os efeitos das modificações nos materiais que constituem as camadas do sensor, bem como de sua geometria, visando o melhoramento das características de desempenho do *biochip*.

O processo de modelagem aplicado neste trabalho é descrito a seguir:

6.1 ETAPAS DA MODELAGEM

Para realizar o modelamento do *biochip*, ou qualquer outro modelamento, pode-se lançar mão de um *Model Wizard*, que o programa possui, que guia o modelador em todo o processo, fazendo-o escolher características da modelagem em uma sequência de etapas que culminam com o esqueleto da modelagem.

O modelador escolherá a dimensão na qual o modelo será efetivado, ou seja, se irá utilizar uma, duas ou três dimensões, o tipo de física para estudo do comportamento do objeto de estudo e, por fim, escolherá o tipo de estudo a ser aplicado ao problema investigado.

Neste trabalho, foi utilizada a física denominada RF (Radiofrequência), sendo essa física um pacote que permite aos modeladores realizar o estudo das ondas eletromagnéticas no domínio da frequência. Foi realizado o estudo em regime estacionário das equações de ondas eletromagnéticas em meios lineares. Nesse caso específico, a modelagem foi realizada em uma geometria 2D.

Definido o espaço 2D e a física que estuda as ondas eletromagnética no domínio da frequência, com um estudo estacionário, sendo os meios lineares, homogêneos, não magnéticos e isotrópicos, o passo seguinte é construir a geometria adotada no modelo, independente do programa escolhido para a realização das simulações. No caso em estudo, considerou-se uma região de alguns micrômetros que contemple as camadas da fibra óptica, do filme fino metálico, do analito e da água.

Uma vez que o esqueleto da modelagem encontra-se pronto, o passo seguinte é determinar quais parâmetros serão introduzidos no modelo. O espaço bidimensional foi pré-estabelecido com o intuito de reduzir os esforços computacionais, em virtude das características da máquina disponível na Instituição para a realização dos

cálculos, que apresenta um processador AMD A8-5500B APU, uma memória RAM de 8 GB, rodando em um sistema operacional de 64 bits Windows 7 Professional. É necessário inserir os parâmetros na modelagem, para que seu estudo seja parametrizado e facilite o manuseio do modelo no momento em que se deseja realizar alterações. Alguns programas reservam uma área específica para introdução dessas variáveis de interesse, precisando apenas que se digite-se os parâmetros e seus valores, em um editor de texto, com uma extensão .txt, e importa-los para o programa. Na Tabela 1, encontram-se os parâmetros utilizados na modelagem.

Tabela 1. Parâmetros Inseridos no software COMSOL para o comprimento de onda de 650 nm.

Parâmetro	Valor	Definição
n_{agua}	1,3310	Índice de refração da água
n_{nfibra}	1,4881	Índice de refração do núcleo da fibra
n_{cfibra}	1,4036	Índice de refração da casca da fibra
n_{analito}	1,3310	Índice de refração do analito
$Teta_{\text{inc}}$	70,39°	Ângulo de incidência no filme metálico
Lambda	650 nm	Comprimento de onda da fonte luminosa
$n_{\text{realmetal}}$	0,1255	Índice de refração real do metal
$n_{\text{imagmetal}}$	3,7923	Índice de refração imaginário do metal

Para realizar a importação de um arquivo .txt, nesses programas, em geral, é necessário que, ao abrir a aba dos parâmetros, se acione o ícone que faz leitura de arquivos para inserção dos mesmos. O ícone que realiza a leitura dos parâmetros é variável de programa para programa. Esses parâmetros podem ser solicitados a qualquer momento que o modelador deseje utilizá-lo no seu modelo.

Como há uma necessidade de comparação entre o Método dos Elementos Finitos e o Método Matricial de Transferência, também será mostrada uma tabela com valores para os parâmetros dos elementos da matriz de transferência, como, por exemplo, a admitância e a fase de cada camada, determinadas por meio das Equações (31) e (36), respectivamente.

Em geral, a Tabela 2 pode ser inserida no mesmo processo de modelagem do *software*, como curva de controle, e deve ser utilizada para validação dos valores obtidos na simulação do programa, em relação a já conhecida matriz de transferência, cujos parâmetros são encontrados em função das Equações (31) a (37).

Tabela 2. Parâmetros da Matriz de Transferência para o Comprimento de Onda de 650 nm.

VARIÁVEL	VALOR	DEFINIÇÃO
B1	$(1,5708-0,3261*i)$	Fase da 1ª camada
B2	$(0,056895+1,9541*i)$	Fase da 2ª camada
B3	$(0+0,042514*i)$	Fase da 3ª camada
Q1	0,22543	Admitância da 1ª camada
Q2	$(0,010408-0,2807*i)$	Admitância da 2ª camada
Q3	0,24826*i	Admitância da 3ª camada
Q4	0,24946*i	Admitância da 4ª camada
B1	$(1,5708-0,3261*i)$	Fase da 1ª camada
B2	$(0,056895+1,9541*i)$	Fase da 2ª camada
B3	$(0+0,042514*i)$	Fase da 3ª camada
m211	cos_B2	Elemento da matriz
m212	$-i*sen_B2/Q2$	Elemento da matriz
m221	$-i*Q2*sen_B2$	Elemento da matriz
m311	Cos_B3	Elemento da matriz
m312	$-i*sen_B3/Q3$	Elemento da matriz
m321	$-i*sen_B3$	Elemento da matriz
M11	$m211* m311+ m212* m321$	1ª matriz
M12	$m211* m312+ m212* m311$	2ª matriz
M21	$m221* m311+ m211* m321$	3ª matriz
M22	$m221* m312+ m211* m311$	4ª matriz
Ref	$((M11+M12)*Q1-(M21+M22*Q4))/((M11+M12*Q4)*Q1+(M21+M22*Q4)$	Refletividade

Outro ponto de mesma importância é a inserção das variáveis utilizadas nas simulações, sobretudo os números de onda dos materiais.

Tabela 3. Variáveis Inseridas no SOFTWARE e Utilizadas na Simulações.

VARIÁVEIS	VALOR	VARIÁVEIS	VALOR
k_{nfibra}	$n_{nfibra} * emw.k0$	$k_{xanalito}$	$k_{analito} * sin_B1$
$k_{xnfibra}$	$k_{nfibra} * sin_Teta_{inc}$	$k_{yanalito}$	$k_{analito} * cos_B1$
$k_{ynfibra}$	$k_{nfibra} * cos_Teta_{inc}$	$k_{znfibra}$	0
$k_{analito}$	$n_{analito} * emw.k0$	$k_{zanalito}$	0

As variáveis que correspondem aos números de onda no núcleo da fibra e no analito, nos três eixos, são necessárias para determinar o campo elétrico nas camadas do *biochip*.

As equações utilizadas para a obtenção de tais variáveis neste estudo descrevem os campos eletromagnéticos, em função das seguintes distribuições de campo [12]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)e^{-j\omega t} \quad (44)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega)e^{-j\omega t} \quad (45)$$

Nas Equações (46) e (47), os campos possuem componentes reais e imaginárias, sendo a componente real a representação física do campo eletromagnético.

Como a modelagem supõe meios lineares, isotrópicos e também não magnéticos, ou seja, $\mu_r = 1$, as relações a seguir, oriundas das Equações (13) e (14), são válidas:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)e^{-j\omega t} \quad (46)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega)e^{-j\omega t} \quad (47)$$

Nas quais, a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do vácuo e a permissividade relativa do material são representadas, respectivamente, por ε_0, μ_0 e ε_r .

A equação utilizada na física da radiofrequência (RF) da modelagem no programa que será resolvida nas simulações é dada por:

$$\nabla \times \mu_r^{-1}(\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \left(\varepsilon_r - \frac{j\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) = 0 \quad (48)$$

Em que, o termo k_0 é igual a ω/c e representa o número de onda no vácuo, sendo c a velocidade de propagação da luz no vácuo e σ a condutividade elétrica da camada.

Na configuração da Equação (50), pode-se escolher entre as opções disponíveis no programa escolhido para calcular o deslocamento do campo eletromagnético, que dentre outras pode conter: permissividade relativa, índice de refração, tangente de perda, perdas dielétricas, modelo de dispersão de Debey ou utilizar o modelo de Drude-Lorentz. Neste trabalho, foi utilizado o índice de refração para a realização dos cálculos dos deslocamentos dos campos.

Na modelagem, também foram levados em consideração os modos de propagação a serem guiados na fibra óptica. Foi escolhido o modo TM, por ter sido

demonstrado por [35] que esse modo produz a ressonância de plásmons de superfície. Assim, deve-se formatar a porta da fonte geradora da onda eletromagnética (porta 1, ativa), ou seja, a fonte geradora da onda eletromagnética que é guiada na fibra óptica, e outra porta é configurada como inativa (porta 2), ou seja, a porta que monitora a onda emitida na porta 1.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, foram realizadas simulações das equações de Fresnel, voltadas a um modelo de três camadas, utilizando o *software* MATLAB[®] e, paralelamente, esse modelo também foi desenvolvido em 2D, com o auxílio do *software* COMSOL Multiphysics[®]. Foram feitas várias tentativas no *software* COMSOL Multiphysics[®], partindo de modelos pré-estabelecidos, adequando-os às necessidades do projeto. Neste Capítulo, são apresentados os resultados da análise teórica desenvolvida. Foram realizadas simulações com metais escolhidos para verificar qual deles apresenta o melhor desempenho na obtenção do fenômeno RPS, sendo eles: o Ouro (Au), a Prata (Ag), o Alumínio (Al) e o Cobre (Cu). Também foram verificadas as possibilidades da utilização do grafeno como um fator de melhoria no acoplamento do campo elétrico com o campo plasmônico.

7.1 SIMULAÇÕES DE UM *BIOCHIP* RPS UTILIZANDO MATLAB[®] E COMSOL MULTIPHYSICS[®].

Foram realizadas simulações das equações de Fresnel no MATLAB[®] e no COMSOL Mutiphysics[®], assim como a modelagem em 2D no segundo *software* modificando o tipo de metal, o material do substrato óptico e a espessura do filme fino metálico.

Essas simulações foram essenciais para a escolha do material do substrato óptico, considerando fibras ópticas compostas por:

- Polimetilmetacrilato (*Polymethylmethacrylate*, PMMA);
- Policarbonato (*Polycarbonate*, PC);
- Topas COC (Copolímero de Olefinas Cíclicas, COC);
- Vidros como BK7 e sílica fundida.

As simulações efetivadas com os vários materiais para a fibra e o filme metálico possibilitaram observar quais os metais e substratos que, em conjunto, apresentam o melhor desempenho [54], considerando-se, como ponto de operação, uma fonte emissora de luz de comprimento de onda (λ) 650 nm, para utilização do modo AIM. Para facilitar a apresentação dos resultados, as simulações foram divididas em subitens.

7.1.1 Variação do Índice de Refração da Fibra Óptica

O tipo de substrato para utilização no *biochip* RPS e em qualquer sensor é de alta relevância, pelo fato de que o acoplamento do campo elétrico da fonte emissora de luz com os plásmons de superfície do metal dependerá das características do dielétrico sobre o qual o metal se encontra depositado. Em virtude desse fato, foram realizadas algumas simulações do comportamento do índice de refração de materiais usados para a fabricação de fibras ópticas, em relação à variação do comprimento de onda. Utilizou-se a fórmula de dispersão de [56], baseada nas relações de dispersão de Sellmeier.

Para o polímero PMMA, além de [56], outros autores [57] - [58] realizaram medições cada vez mais precisas visando a aproximação dos valores simulados com os valores experimentais. A Figura 18 retrata o comportamento da fibra de PMMA, PC e TOPAS.

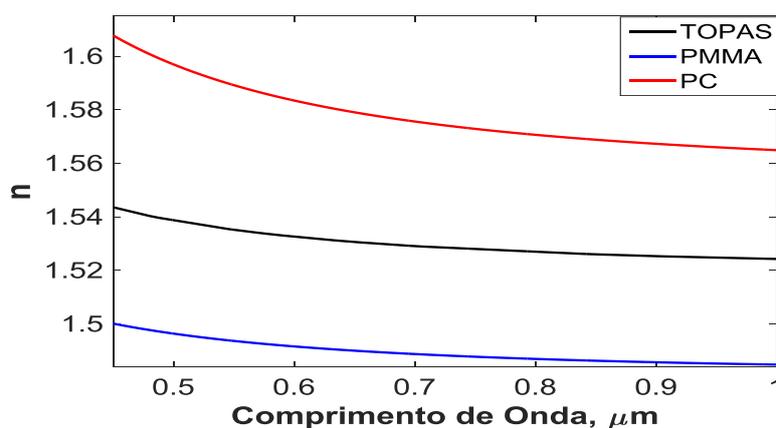


Figura 18. Variação do Índice de Refração do PMMA, TOPAS e PC em Relação à Variação do Comprimento de Onda.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

O comportamento do índice de refração em refração do PMMA em relação à variação do comprimento de onda é inversamente proporcional, ou seja, à medida que se aumenta o comprimento de onda, diminui-se o índice de refração. Para a faixa de luz visível, o índice de refração apresenta valores entre 1,48 e 1,5.

É perceptível, ao comparar as variações do índice de refração, na Figura 18, que o valor do índice de refração, para qualquer comprimento de onda, é maior para o policarbonato (PC), do que para o polimetilmetacrilato (PMMA), ou para o TOPAS,

e que a variação no policarbonato ocorre depois da quarta casa decimal, bem mais próximo ao PMMA do que o policarbonato.

Em relação ao polímero TOPAS, foram utilizados os dados de [15] nas suas simulações, sendo efetuada uma interpolação para a obtenção de valores extraídos da referência. É possível verificar para o polímero TOPAS uma proximidade maior com o comportamento do PMMA, pois o TOPAS varia o valor do índice de refração na segunda casa decimal, bem mais próximo ao PMMA do que o policarbonato.

Uma outra possibilidade é a utilização de fibras de vidros, como substrato do *biochip*. Foram escolhidas para fazer os testes a fibras de vidros feitas de sílica e vidro BK7, que se comportam como o mostrado na Figura 19.

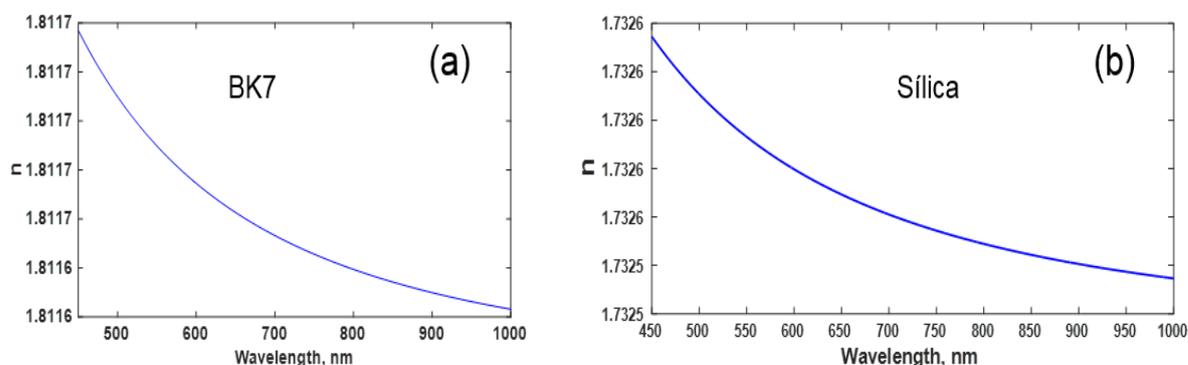


Figura 19. Variação do Índice de Refração do BK7 (a) e da Sílica (b), em Relação à Variação do Comprimento de Onda.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

A Figura 19 mostra que a variação do índice de refração, tanto do vidro BK7, como da sílica fundida, é muito pequena, na faixa do visível, em relação a variação dos polímeros PC e PMMA. Isto pode justificar a escolha das fibras ópticas poliméricas ao invés das fibras de vidro como substrato do *biochip*, já que há uma maior variação do índice de refração dos polímeros em relação ao comprimento de onda.

7.1.2 Variação do Índice de Refração dos Metais: Ouro, Prata, Cobre e Alumínio

Os metais da família do Cobre, também conhecidos como grupo 1, ou ainda o grupo dos metais nobres, apresentam, em sua última camada, 1 elétron no subnível mais externo “s” e um subnível “d” completo. São eles: Cobre, Prata, Ouro e Platina

[59]. A literatura aponta esses metais, como os metais que apresentam o melhor desempenho em fenômenos RPS na faixa do visível [33], [46].

Com o objetivo verificar o comportamento dos metais nobres e o do Alumínio, frente ao fenômeno RPS, simulou-se o comportamento do índice de refração em relação a variação do comprimento de onda, considerando, primeiramente, a parte real do índice de refração dos metais nobres e o do Alumínio, como mostrado na Figura 20.

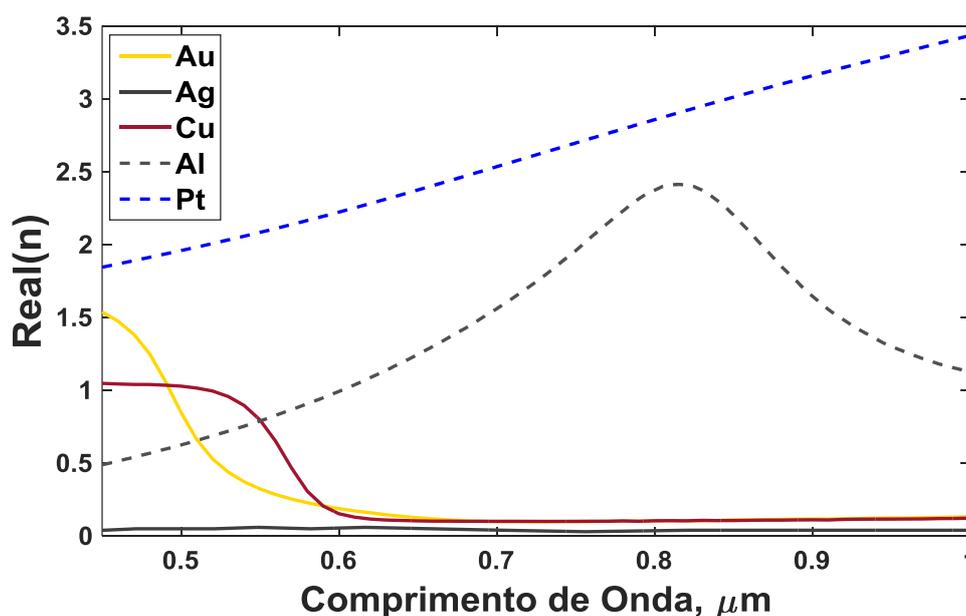


Figura 20. Variação do Índice de Refração Real dos Metais Nobres e do Alumínio com a Variação do Comprimento de Onda.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Pela Figura 20, observa-se que os valores da parte real do índice de refração do Ouro decaem para valores inferiores a 0,5 após 0,5 μm , aproximando-se de zero após 0,6 μm , enquanto que, para a Prata, os valores já são próximos de zero bem antes de 0,5 μm . O Cobre possui comportamento assintótico em relação ao Ouro e, após 0,6 μm , ambos se mantêm próximos em relação aos valores, que são superiores aos da Prata. Já os metais Alumínio e Platina apresentam valores elevados da parte real do índice de refração, comparados com os metais nobres Ouro, Prata e Cobre. Porém, a Platina apresenta uma curva crescente, na faixa do visível e do infravermelho próximo, enquanto que o alumínio, após o comprimento de onda de 800 μm , vai reduzindo esse valor. Vale ressaltar que, nos comprimentos de onda de 450 μm a 1000 μm , o valor da parte real do índice de refração do Alumínio fica acima de 1.

O comportamento da parte imaginária dos metais nobres e do Alumínio é apresentado na Figura 21, em que é mostrado que na faixa de 640 μm a 800 μm , os valores da parte imaginária do índice de refração do Cobre e do Ouro, são muito próximos, pouco divergindo nesse intervalo, sendo superados pela Prata em toda a faixa do visível. O Alumínio, por sua vez, apresenta valores maiores em todo o espectro analisado, divergindo da Platina que só supera os demais metais nobres no intervalo do ultravioleta até o valor aproximado de 743 μm , sendo superado pelo Ouro.

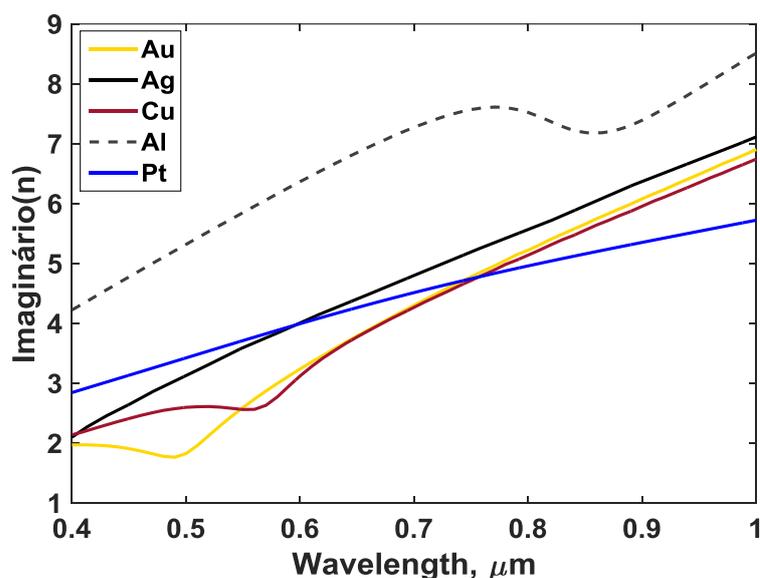


Figura 21. Variação do Índice de Refração Imaginário dos Metais Nobres e do Alumínio com a Variação do Comprimento de Onda.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Foram realizadas simulações com outros metais que não apresentaram um desempenho satisfatório em relação à presença da curva característica do fenômeno RPS. Essas simulações se encontram em uma única figura nos anexos.

7.1.3 Variação da Espessura da Camada Metálica (WIM)

Como o grupo de pesquisa de sensores e biossensores ópticos RPS do IFPB Campus João Pessoa tem realizado estudos com a fibra POF multimodo de PMMA, simulações deste trabalho foram voltadas, inicialmente, para esse tipo de fibra, variando-se a espessura do filme fino metálico. Foi usado o modo WIM para a descoberta do comprimento de onda de operação do sensor e a espessura da camada metálica, conforme mostra a Figura 24. Como o algoritmo gerador do índice de refração do PMMA para utilização na curva da Figura 22, é encontrado em [60].

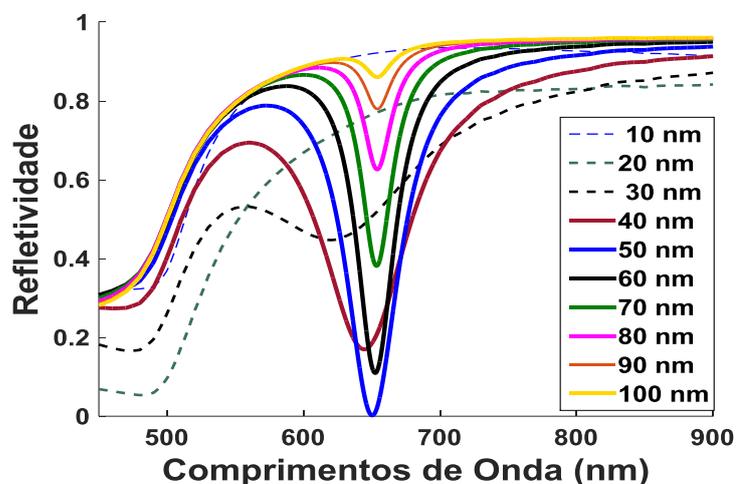


Figura 22. Variação da Espessura do Filme Fino Metálico (Ouro).
Fonte: Elaborada pelo Autor.

Como é possível observar na Figura 22, o dimensionamento do filme fino metálico apresenta melhor desempenho, em termos de refletividade, para a dimensão de 50 nm, como já preconizado na literatura [11], [15], [41].

7.1.4 Variação do Material da Fibra no *Biochip*

A Figura 23 apresenta as simulações da curva RPS com os substratos poliméricos PMMA, PS, PC e o vidro BK7, mostrando uma certa equivalência na refletividade dos diversos substratos utilizados, todos apresentando refletividade igual a zero, considerando uma casa decimal. Como o esperado, os polímeros com maiores índices de refração apresentaram um ângulo de ressonância menor, no caso o PS e o PC, na configuração em que o Ouro é o elemento da camada metálica. Esses valores foram encontrados utilizando uma configuração com o modo AIM.

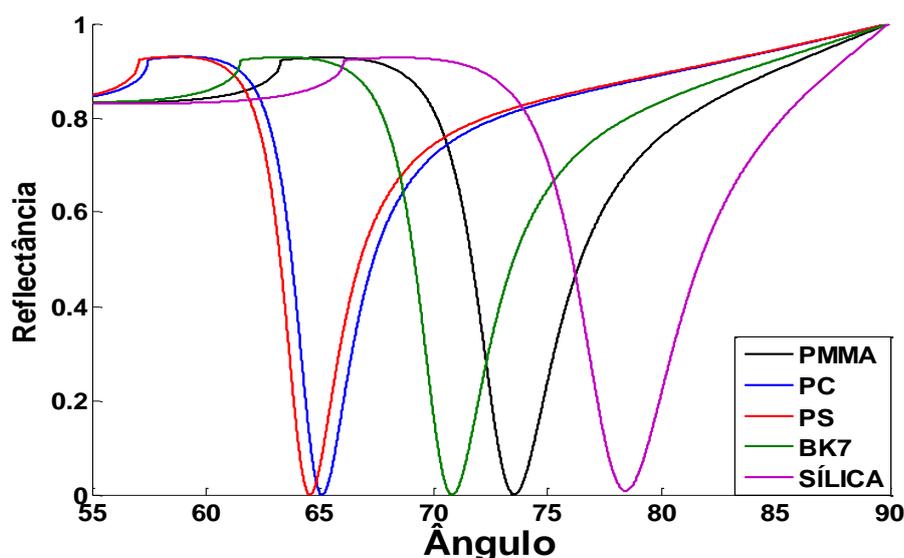


Figura 23. Simulação dos Tipos de Fibras com Au e Analito ($n = 1,3310$) para o Comprimento de Onda da Fonte Emissora de Luz de 650 nm.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Os resultados mostrados na Figura 23 e reforçados na Tabela 4 confirmam a literatura ao demonstrar que para a utilização dos substratos escolhidos há uma variação no valor do FWHM, logo a escolha do substrato da fibra é fundamental na confecção do *biochip*.

Tabela 4. Valores de Refletividade e FWHM ($\lambda = 650$ nm), no modo AIM com o Metal Ouro .

PARÂMETROS	PC	PMMA	PS	SÍLICA	BK7
Refletividade	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
θ_R (°)	64,22	72,31	63,71	78,43	72,82
FWHM	2,32	3,16	2,25	5,26	3,23
n_{n_fibra}	1,5791	1,4903	1,5862	1,4565	1,5145

Alternativamente, pode-se observar a Figura 24, que apresenta a variação da refletividade (Figura 24(a)) em função da variação do índice de refração característico da fibra escolhida, a variação do FWHM (Figura 24(b)) em função dos índices de refração das fibras e, na Figura 24(c), é mostrada a variação do ângulo de ressonância em função da variação do índice de refração das fibras analisadas. Todas as simulações foram realizadas com o comprimento de onda de 650 nm e o filme fino de Ouro.

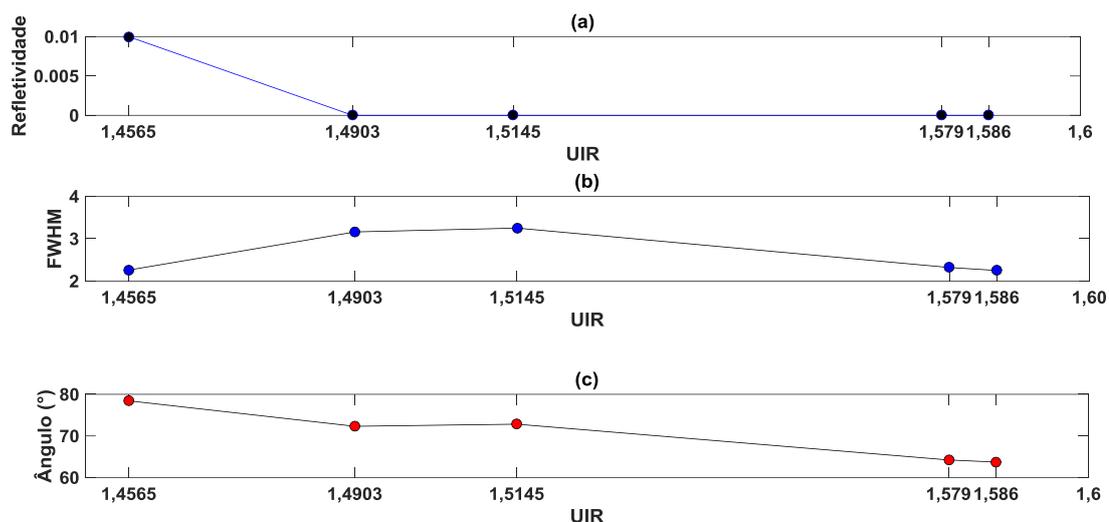


Figura 24. Variação da Refletividade (a), Variação do FWHM (b) e a Variação do Ângulo de Ressonância (c), Todos em Função do Índice de Refração da Fibra Utilizada.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Foi considerado o mesmo valor de abertura numérica para todas as fibras simuladas, tomando como referência o valor de $NA = 0,5$ (abertura numérica da fibra de PMMA). Ainda na Tabela 4, o ângulo de ressonância está em graus e n_{n_fibra} representa o índice de refração do núcleo da fibra. Pelos resultados obtidos, percebe-se que o aumento do índice de refração do núcleo da fibra provoca uma redução no ângulo de ressonância.

Também foram realizadas simulações com um substrato feito à base de silício puro, com índice de refração de 3,5, e foi obtida uma curva cujo FWHM é da ordem de $0,15^\circ$, utilizando-se um filme fino de Prata, e da ordem de $0,5^\circ$ para a utilização de Ouro como metal. Como todas as fibras possuem a mesma NA, as fibras de PC e PS não forneceram ângulo superior ao ângulo de corte, logo, conclui-se que para a utilização dessas fibras com o metal Ouro, deve-se adaptar o valor da abertura numérica NA para um valor diferente do valor da fibra de PMMA utilizada.

7.1.5 Variação do Material do Filme Metálico no *Biochip*

De acordo com as simulações de diversos tipos de metais, foi observado que alguns materiais apresentam uma curva RPS que indica a ocorrência desse fenômeno com bom desempenho, sendo eles: Ouro (Au), Prata (Ag), Cobre (Cu) e Alumínio (Al),

podendo ser visualizados valores mínimos de refletividade, o que os torna interessantes para uso com sensores RPS.

Pela Figura 25, observa-se que o Cobre (Cu) e o Ouro (Au) apresentam um ângulo de ressonância que satisfazem à condição de RIT na fibra de PMMA. Por outro lado, o Ouro apresenta o menor valor de refletividade, o que o torna mais apropriado para a construção do *biochip* em estudo. Vale ressaltar ainda que o parâmetro FWHM da Prata é bem menor que o apresentado pelos demais metais, sendo seguido pelo Cobre (Cu) e depois pelo Ouro (Au), porém, a Prata possui uma alta capacidade de oxidação frente aos produtos sulfurados e o Cobre tem uma oxidação bem mais acentuada frente ao oxigênio, sendo descartado para a análise. Entre o Ouro (Au) e a Prata (Ag), a escolha recai sobre o Ouro por apresentar maior estabilidade química em solução aquosa e apresentar menor refletividade na simulação realizada. A Figura 25 foi gerada utilizando os dados de [30], para os metais e de [58] para o PMMA.

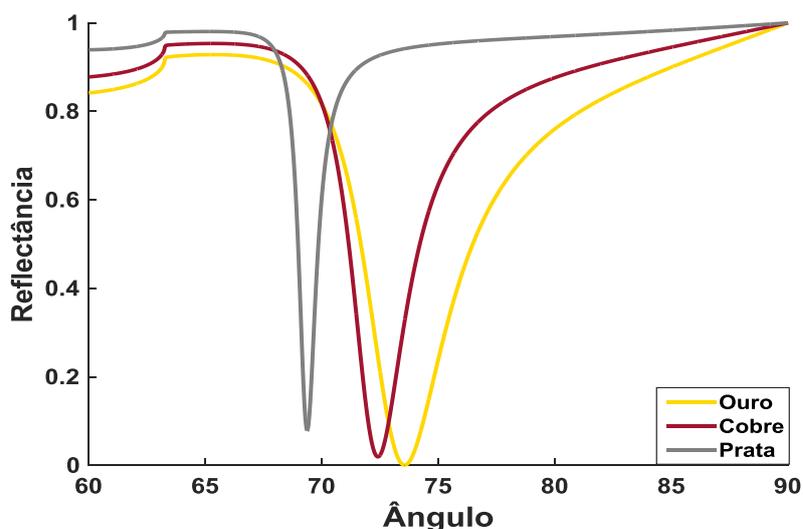


Figura 25. Simulação da Fibra (PMMA) e 50 nm de filme metálico com Três Metais, Ouro, Prata e Cobre para $\lambda = 650$ nm.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

A Tabela 5 mostra os valores dos ângulos de ressonância para os metais simulados, considerando uma fibra de PMMA, uma espessura metálica de 50 nm e o comprimento de onda da fonte emissora de luz em 650 nm (modo AIM). Alguns dos metais testados não apresentam uma curva RPS interessante sob a ótica dos parâmetros FWHM e Refletividade no ponto de operação utilizado, como o Alumínio, cuja curva gerada nos dois *softwares* apresentou uma variação de refletividade

mínima e uma largura de banda de dimensão muito grande, portanto, optou-se por não apresentar os resultados para eles neste documento.

Tabela 5. Valores do Ângulo de Ressonância e Refletividade dos Principais Metais Simulados, utilizando a Fibra de PMMA e com Comprimento de Onda de 650 nm.

METAL	$\theta_R(^{\circ})$ (COMSOL/MATLAB)	FWHM(nm)	Reflet.	SNR	$S_{\theta}(^{\circ}/\text{UIR})$	$S_{\lambda}(\text{nm}/\text{UIR})$	Q_p
Ag	69,59/69,61	35,6	0,08	36,7	4,9	27,5	0,008
Au	72,56/72,39	40,04	0,002	51,8	14,5	203,797	0,018
Cu	72,65/72,48	38,1	0,023	4,15	13,7	205,063	0,037

7.1.6 Variação do Analito

Com a escolha do Ouro como elemento para formação da camada metálica, é necessário verificar o seu comportamento frente à variação do índice de refração do analito, com o intuito de verificar qual a máxima taxa de variação do mínimo da refletividade e do ângulo de ressonância para aplicações em biossensoriamento. Na Figura 26, observa-se a variação do índice de refração do analito de 1,3310 até 1,3910, com passo de 0,01. Essa faixa foi escolhida pelo fato de a maioria dos compostos utilizados apresentarem valores de índices de refração compreendidos nesse intervalo e para efeito de comparação com resultados encontrados na literatura [33], [43]. Assim, torna-se possível diferenciar o ângulo de ressonância de cada curva para o Ouro e a fibra de PMMA, com características já citadas, assim como é perceptível o aumento no FWHM e da refletividade com o aumento do índice de refração.

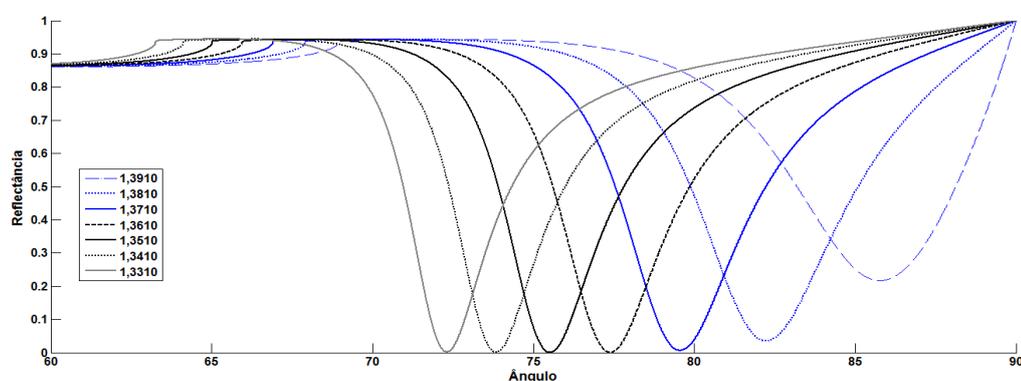


Figura 26. Variação do Índice de Refração do Analito utilizando a Fibra de PMMA e 50 nm de Au, com uma Variação do Índice de Refração do Analito de 1,3310 a 1,3910.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Fazendo o mesmo para a camada metálica de Prata, percebe-se que se obtém um FWHM maior para a Prata e para o índice de refração do analito em 1,3310, do que o obtido como o Ouro. Além disso, o uso da Prata reduz a refletividade, embora de forma menos acentuada, o que permite concluir que sendo possível eliminar a instabilidade do metal frente à presença de produtos sulfurados ou outros que possam fazê-lo reagir facilmente, a Prata seria uma melhor opção para a construção do *biochip* em estudo, pelo fato de a sensibilidade do dispositivo ser diretamente afetada pelo valor do FWHM.

Investigando-se a variação do ângulo de ressonância com o analito, considerando Ouro, Prata e Cobre, de acordo com a Figura 25, consegue-se perceber que o coeficiente de inclinação da curva do Ouro é um pouco menor que o coeficiente de inclinação da curva da Prata, porém, como a solução em estudo é aquosa, espera-se que o valor do índice de refração do analito seja maior que 1,3310, que é o valor da água pura. Para esse valor, especificamente, o *biochip* de Prata apresenta um ângulo de ressonância de $69,37^\circ$, ou seja, não satisfaz à condição de RIT da fibra, que para essa fibra específica é de $70,39^\circ$, ângulo obtido com a Equação (2).

Os resultados obtidos mostram que houve uma concordância com os já existentes na literatura e permitem o ajuste fino das dimensões da camada metálica (Ouro) que, em qualquer comprimento de onda da luz visível, é de 50 nm, para a configuração que envolve o Ouro e a fibra de PMMA especificada.

Pelos resultados mostrados nas Figuras 23, 24, 25 e 26, observa-se, de acordo com o apresentado na Equação (40) que indica a relação entre o índice de refração do analito e o ângulo de ressonância do fenômeno RPS, a relação entre o comprimento de onda da fonte luminosa e o ângulo de ressonância, de tal forma que, à medida que o comprimento de onda aumenta, há uma tendência no deslocamento do ângulo de ressonância para esquerda e, com os valores dos comprimentos de onda utilizados, a fonte de 650 nm é a que apresenta o menor valor de refletividade, apontando a região do vermelho como sendo a melhor resposta ao fenômeno RPS.

Os resultados mostrados na Figura 28, ou seja, a variação do índice de refração do analito, conforme a Equação (40), conduzem a um aumento no ângulo de ressonância. Percebe-se também a proximidade dos resultados entre o Cobre e o Ouro.

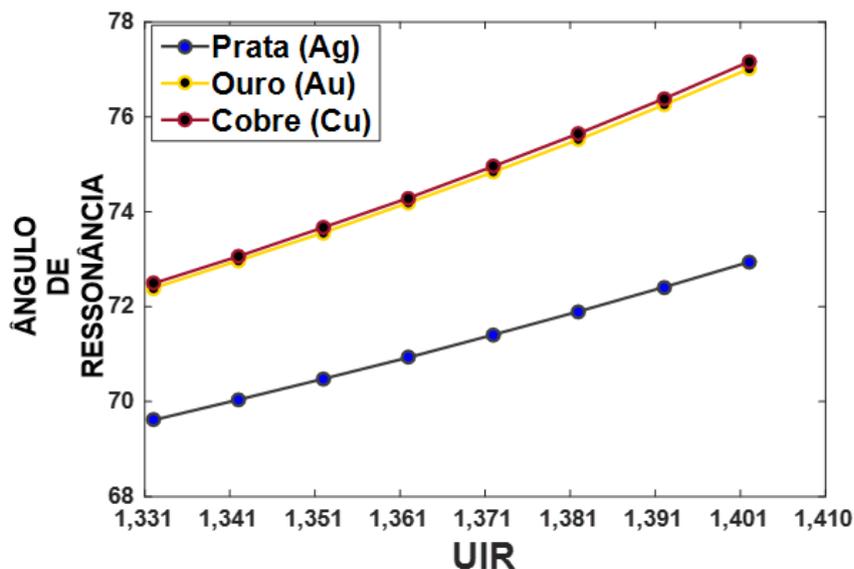


Figura 27. Variação do Ângulo de Ressonância em Função da Variação do Índice de Refração do Analito em uma Fibra de PMMA com 50 nm de Ouro, Prata ou Cobre a 650 nm.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Ainda pela Figura 28, observa-se que a condição do ângulo crítico é satisfeita para qualquer valor do analito, acima de 1,3310, para os metais Ouro e Cobre, sendo satisfeita pela Prata, apenas para valores de índice de refração do analito superiores a 1,3510. Esse problema seria facilmente resolvido, se o ponto de operação fosse com um comprimento de onda inferior a 600 nm.

7.1.7 Utilização de Camadas de Grafeno Antes e Depois do Ouro

De posse do comprimento de onda de melhor ressonância para a configuração da fibra com Ouro, partiu-se para a possibilidade da utilização de camadas de grafeno antes e depois da camada metálica com o intuito de verificar a possibilidade de sua aplicação na produção do *biochip*, assim como a influência da aposição de uma camada de cola (grafeno) para aumentar a aderência do Ouro ao núcleo da fibra.

Para verificar a influência das camadas de grafeno no desempenho do biochip em estudo, foram realizadas várias simulações, utilizando para isso o algoritmo criado no ambiente Matlab® e o modelo gerado no software COMSOL Multiphysics®, os resultados do grafeno colocado antes e depois da camada metálica e os valores das simulações realizadas no COMSOL Multiphysics® encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. Fibra de PMMA com uma Camada de 50 nm de Ouro e Camadas de Grafeno com Comprimento de Onda de 650 nm.

CAMADAS DE GRAFENO	ÂNGULO (°)	REFLETIVIDADE
SEM Grafeno	72,56	$1,9 \times 10^{-3}$
1 (Antes do Ouro)	72,57	$1,41 \times 10^{-3}$
2 (Antes do Ouro)	72,57	$1,4 \times 10^{-3}$
3 (Antes do Ouro)	72,57	$7,51 \times 10^{-4}$
4 (Antes do Ouro)	72,58	$4,96 \times 10^{-4}$
5 (Antes do Ouro)	72,58	$3,01 \times 10^{-4}$
6 (Antes do Ouro)	72,59	$1,58 \times 10^{-4}$
7 (Antes do Ouro)	72,59	$5,77 \times 10^{-5}$
8 (Antes do Ouro)	72,6	$1,68 \times 10^{-5}$
9 (Antes do Ouro)	72,59	$3,58 \times 10^{-5}$
10 (Antes do Ouro)	72,60	$4,78 \times 10^{-5}$
1 (Depois do Ouro)	72,90	$5,08 \times 10^{-3}$
2 (Depois do Ouro)	73,25	$2,73 \times 10^{-2}$
3 (Depois do Ouro)	73,61	$5,92 \times 10^{-2}$
4 (Depois do Ouro)	73,99	$9,61 \times 10^{-2}$
5 (Depois do Ouro)	74,37	$1,35 \times 10^{-1}$
6 (Depois do Ouro)	74,77	$1,75 \times 10^{-1}$
7 (Depois do Ouro)	75,18	$2,14 \times 10^{-1}$
8 (Depois do Ouro)	75,60	$2,53 \times 10^{-1}$
9 (Depois do Ouro)	76,01	$2,91 \times 10^{-1}$
10 (Depois do Ouro)	76,43	$3,27 \times 10^{-1}$

Ao aplicar camadas de grafeno sobre a superfície da camada de Ouro, é possível observar que, à medida que se adiciona um incremento de camada, ocorre um deslocamento do ângulo de ressonância para valores maiores, saltando de 72,89° para 76,38°, e uma consequente redução no valor da refletividade, como se pode observar na Tabela 6.

Ainda conforme a Tabela 6, é observado que na adição de um incremento no número de camadas de grafeno, antes do metal, não há uma alteração muito grande no ângulo ressonante, este basicamente se mantém a 72,5° e 72,6°. Além disso, a refletividade permanece em “0,00”.

Também é possível ver como o número de camadas de grafeno após a camada metálica altera a refletividade e o ângulo ressonante do *biochip*. De fato, dependendo da configuração de modelo adotada colocando-se as camadas de grafeno entre a fibra

e o metal, ou entre o metal e o analito, poderá haver um deslocamento no ângulo de ressonância e uma variação significativa na refletividade.

A Figura 28 apresenta o comportamento do campo elétrico no momento em que ocorre o fenômeno RPS (interface metal-analito), estabelecendo concordância com a modelagem desenvolvida nos programas COMSOL Multiphysics® e a implementação do método da matriz de transferência [61] no MATLAB®. Os resultados obtidos no COMSOL Multiphysics® foram importados para os programas Excel ou Matlab® para a extração de parâmetros como sensibilidade, SNR, qualidade de fator e outros parâmetros de interesse.

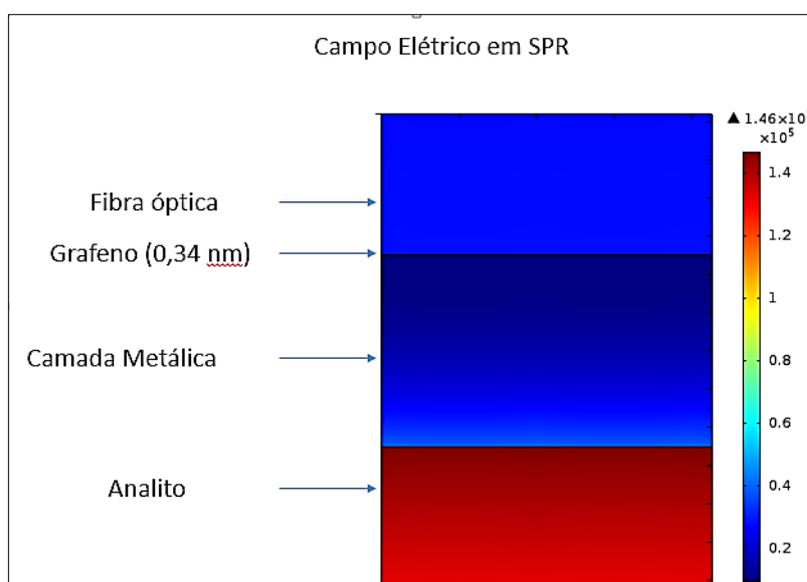


Figura 28. Comportamento do Campo Elétrico Observado na Modelagem Desenvolvida no COMSOL Multiphysics®, para uma Fibra de PMMA com Ouro e Uma Camada de Grafeno, para $\lambda = 650$ nm, com os índices de refração de cada camada como indicado no texto.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Para a geração da Figura 28, foi utilizada a espessura de 50 nm para o Ouro ($n = 0,15557 + 3,6024i$), uma camada de grafeno ($n = 2,7444 + 1,3773i$) e uma camada de 10 nm de analito ($n = 1,3310$), utilizando o programa COMSOL Multiphysics®. Ao observar a escala de cores, é possível verificar o campo evanescente interagindo com a camada de analito que é posicionada após a camada metálica, como também se observa que nesse instante a refletividade do campo é praticamente zero, o que corrobora com os valores descritos na Tabela 6, mostrando que ao se aplicar uma camada de grafeno antes da camada metálica não irá ocorrer grandes alterações na refletividade do *biochip* modelado.

8. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Uma das propostas do trabalho foi a implementação de um modelo analítico/numérico desenvolvido no MATLAB® e COMSOL Multiphysics®, para a otimização de um biochip RPS baseado em fibra óptica. Para tanto, foi realizada uma análise analítica/computacional, por meio de modelagem, nos dois programas citados, para produzir os resultados, mostrados no Capítulo anterior.

Algumas considerações sobre o desenvolvimento das simulações fazem-se necessárias e serão elencadas a seguir:

- ✓ Os valores para o comprimento de onda da fonte emissora de luz, utilizada compreenderam a faixa de luz visível na região do vermelho, pois, nesses comprimentos a refletividade é mínima para a configuração que utiliza o metal Ouro e a fibra de PMMA;
- ✓ Dos metais analisados, o Ouro, a Prata e o Cobre, que já são reconhecidos pela literatura, se mostraram os mais indicados para aplicação na camada metálica, por apresentarem os melhores resultados nas simulações realizadas. Porém, na faixa de comprimentos de onda utilizada, outros metais produzem curvas RPS de interesse, como é o caso do Alumínio que, apesar de apresentar uma curva com dois pontos de ressonância, ou dois pontos de interesse, em que o fenômeno de ressonância é encontrado, na região do azul ao ultravioleta, mas com a questão de apresentar FWHM bem maior que os demais metais, o Ouro, a Prata e o Cobre;
- ✓ Há uma pequena discrepância nos resultados dos dois programas, quando se utiliza o grafeno depois da camada metálica, da ordem da primeira casa decimal, o que pode ser explicado pelos valores de ângulo de ressonância obtidos para o *biochip* sem o grafeno. No MATLAB®, esse ângulo foi de 72,39° e no COMSOL Multiphysics®, o valor obtido foi da ordem de 72,56°. Essa diferença nos valores do ângulo de ressonância pode ser proveniente do fato de que ao modelar no MATLAB, se faz uso de uma quantidade de casas decimais bem maior que a quantidade utilizada no modelamento no COMSOL Multiphysics;

- ✓ Nas simulações realizadas com o grafeno, foi verificado que uma maior quantidade de camadas colocadas acima da camada metálica, apresenta um deslocamento para valores maiores do ângulo de ressonância e uma redução considerável na refletividade, mas, esse fato parece ser abonado pela sua capacidade de adsorção de bioestruturas e íons presentes na solução aquosa, como consta na literatura. Por outro lado, a aposição de camadas de grafeno entre a fibra e a camada metálica não provoca grandes alterações no deslocamento do ângulo de ressonância e nem tão pouco causa prejuízo ao mínimo de refletividade, conforme apontado na Tabela 6;
- ✓ Nos resultados com os cálculos dos parâmetros sensibilidade, SNR e qualidade do parâmetro, destacou-se o fato de a sensibilidade do modo AIM apresentar um valor superior para o Cobre em relação ao valor da sensibilidade da configuração com o Ouro. Além disso, a qualidade do parâmetro foi superior para o Cobre em relação ao Ouro e a relação sinal ruído do Cobre foi inferior a do Ouro e da Prata, como apresentado na Tabela 5;
- ✓ Ao considerar os valores do parâmetro de sensibilidade com a aposição das camadas de grafeno antes da camada metálica, observou-se uma pequena diferença na configuração em que a camada de grafeno aparece, contudo, quando é posta a camada de grafeno após a camada metálica, o uso de uma camada de grafeno aumenta a sensibilidade do dispositivo sensor de forma acentuada. Portanto, a utilização de uma camada de grafeno após a camada metálica demonstra ser uma boa opção, se o intuito do pesquisador for a melhoria da sensibilidade do dispositivo.

Observa-se uma boa concordância entre os resultados obtidos na modelagem realizada com os dois programas, o que valida o modelo de *biochip* proposto.

Por fim, vale ressaltar o fato de que ainda não se realizou nenhuma simulação utilizando polímeros condutores, ficando como uma das propostas de continuidade do trabalho.

8.1 TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se considerar a implementação de um modelo 3D do problema abordado neste trabalho, o que envolve a disponibilidade de uma máquina de estrutura mais robusta para a realização das simulações, bem como, a possibilidade de refinamento da malha, o que possibilita resultados mais precisos.

Uma outra sugestão é a realização prática da deposição de camadas de grafeno antes e depois do filme fino metálico, para a realização de medições utilizando o modo WIM e o modo AIM, para efeito de comparação com os resultados teóricos.

Por fim, pode-se ainda investigar os limites das equações de Fresnel em uma modelagem para sensores baseados no fenômeno RPS, comparando-os com outros modelos.

REFERÊNCIAS

- [1] F. Lucarelli, L. Authier, G. Bagni, G. Marraza, T. Baussant, E. Aas e M. Mascini, "DNA Biosensor Investigations in fish Bile for Use as a Biomonitoring Tool," *Analytical Letters*, vol. 36, nº 9, pp. 1887-1901, 2007.
- [2] C. A. de Souza Filho, *Desenvolvimento de um Sistema Eletrônico de Aquisição e Processamento para Biossensores*, M.S. thesis, Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2006, p. 100.
- [3] R. Aguiar e I. Soares, "A mídia em Meio às 'Emergências' do Vírus Zika: Questões para o Campo da Comunicação e Saúde," *RECIIS*, vol. 10, nº 1, p. sem numeração, 2016.
- [4] R. Jorgenson e S. Yee, "A Fiber-Optic Sensor Based on Surface Plasmon Resonance," *Sensors and Actuators B*, vol. 12, nº 3, pp. 2013-220, 1993.
- [5] M. Erdamanis e et al, "Comprehensive Numerical Analysis of a Surface-Plasmon-Resonance Sensor Based on an H-Shaped Optical Fiber," *Optics express*, vol. 19, nº 15, pp. 13980-13988, 2011.
- [6] S. K. Srivastava e G. D., "Fiber Optic Plasmonic Sensor: Past, Present and Future," *The Open Optics Journal*, vol. 7, pp. (Suppl-1,MA)58-83, 2013.
- [7] L. Bilro, N. Alberto, J. L. Pinto e R. Nogueira, "Optical Sensor Based on Plastic Fiber," *Sensors*, vol. 12, nº 9, pp. 12184-12207, 2012.
- [8] S. Löfås e B. Johnsson, "A novel Hydrogel Matrix on Gold Surfaces in Surface Plasmon Resonance Sensors for Fast and Efficient Covalent Immobilization of Ligands," *J.Chem Soc*, pp. 1526-1528, 1990.
- [9] C. Morgan, D. Newman e C. Price, "Immunosensors: Technology and Opportunities in Laboratory Medicine," *Clinical Chemistry*, vol. 42, nº 2, pp. 193-209, 1996.
- [10] Y. Al-Qazwini, P. T. Arasu e A. Noor, "Numerical investigation of the performance of an SPR-based optical fiber sensor in an aqueous environment using finite-difference time domain," *2nd International Conference on Photonics*, pp. 1-4, Vol. 1 2011.
- [11] D. F. N. dos Santos, A. Guerreiro e J. M. Baptista, "Surface Plasmon Resonance Sensor Simulation Using COMSOL Multiphysics," *X Symposium on Enabling Optical Networks*, p. 102, 2012.
- [12] COMSOL, "Introduction to COMSOL Multiphysics," 2015. [Online]. Available: www.comsol.com. [Acesso em 02 Junho 2015].
- [13] R. PALLÁS-ARENY e J. G. WEBSTER, *Sensors and signal conditioning.*, New York: John Wiley & Sons Inc, 2000, p. 608.
- [14] J. Luo, J. Yao, L. Y, W. Ma e X. Zhuang, "A Silver Nanoparticle-Modified Evanescent Field Optical Fiber Sensor for Methylene Blue Detection," *Sensors*, vol. 13, nº 3, pp. 3986-3997, 2013.
- [15] C. Moreira, *Projeto e Realização de um Biochip Óptico para Aplicações Biológicas Baseado no Princípio de Ressonância de Plásmons de Superfície*, Ph.D. dissertation, Universidade Federal de Campina Grande, 2010, p. 136.

- [16] P. Zabal, *Estudio de Materiales Para La Fabricacion de Sensores de Fibra Optica Baseads en LMRs*, M.S. thesis, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales Y de Telecomunicación (UPNA), 2013, p. 88.
- [17] G. Agrawal, *Fiber-Optic Communications Systems*, USA: Wiley, 2002.
- [18] R. Granado, *Avaliação da integridade superficial do polimetilmetacrilato (PMMA) no torneamento com ferramenta de diamante*, M.S thesis, Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade de São Paulo, 2006, p. 114.
- [19] Wikipedia, "Wikipédia a enciclopedia livre," 25 Janeiro 2017. [Online]. Available: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Policarbonato>. [Acesso em 25 Janeiro 2017].
- [20] S. Enoch e N. Bonod, *Plasmonics From Basics to Advanced Topics*, França: Springer, 2012.
- [21] R. Ritchie, "Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films," *Phys.*, vol. 106, nº 5, pp. 874-881, 1957.
- [22] B. Liedbeg, C. Nylander e I. Ljunstrom, "Biosensing with Surface Plasmon Resonance for Gas Detection and Biosensing," *Sensor and Actuators*, vol. 4, pp. 299-304, 1983.
- [23] B. Lee, S. Roh e J. Park, "Current Status Micro and Nano-Structure Optical Fiber Sensor," *Optical Fiber Technology*, vol. 15, pp. 209-221, 2009.
- [24] Y. Al-Qazwini, A. Noor, M. H. Yaacob, S. Harun e M. Mahdi, "Experimental realization and performance evaluation of refractive index SPR sensor based on unmasked short tapered multimode-fiber operating in aqueous environments," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 236, pp. 38-43, 2015.
- [25] A. R. Camara, *Nanopartículas Metálicas para Sensoriamento Químico da Fibra Óptica*, M.S. thesis, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2010, p. 71.
- [26] R. de Carvalho, S. Rath e L. Kubota, "Uma Nova Ferramenta para Biossensores," *Quím. Nova*, vol. 26, nº 1, pp. 97-104, 2003.
- [27] D. F. Santos, A. Guerreiro e J. M. Baptista, "Numerical Investigation of a Refractive Index SPR D-Type Optical Fiber Using COMSOL Multiphysics," *Photonic Sensors*, vol. 3, nº 1, pp. 61-66, 2012.
- [28] R. Ramaswami, K. N. Sivarajan e G. H. Sasaki, *Optical Networks A Practical Perspective*, 3º ed., Burlington: Morgan Kaufmann , 2010.
- [29] G. Keiser, *Comunicações por Fibras Ópticas*, 4º ed., Porto Alegre: AMGH, 2014.
- [30] K. M. McPeak, S. V. Jayanti, S. J. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli e D. J. Norris, "Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes," *ASC Photonics*, vol. 2, pp. 326-33, 2015.
- [31] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S. A., 1978.
- [32] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Hoboken: John Wiley, 2005.
- [33] J. Homola, "Present and Future of Surface Plasmon Resonance Biosensors," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 377, nº 3, p. 528-539, 2003.
- [34] A. A. C. Mourão, D. O. Vivaldine, V. R. Salvini e V. C. Pandolfelli, "Fundamentos e Análise de Tintas Refratárias de Alta Emissividade," *Cerâmica*, vol. 61, nº 357, pp. 41-51, 2015.

- [35] M. I. Mishchenko, L. D. Travis e A. A. Lacis, *Multiple Scattering of Light by Particles*, Cambridge: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2006.
- [36] T. Amotchkina, V. Janicki, J. Janicki, J. Sancho-Parramon, A. Tikhoravov, M. Trubetskov e H. Zork, "General Approach to Reliable Characterization of Thin Metal Film," *Applied Optics*, vol. 50, nº 10, pp. 6189-6197, 2011.
- [37] P. Jahanshahi, M. Ghomeishi e F. R. M. Adikan, "Study on dielectric Function Models for Surface Plasmon Resonance Structure," *The Scientific World Journal*, vol. 2014, pp. 1-6, 2014.
- [38] L. Novotny e B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*.:Cambrigde University Press, Cambridge: Cambrigde University Press, 2006.
- [39] T. Amotchkina, V. Janicki, J. Janicki, J. Sancho-Parramon, A. Tikhoravov, M. Trubetskov e H. Zork, "Comparison of Two Techniques for Reliable Characterization of Thin Metal-Dieletric Films," *Applied Optics*, vol. 50, nº 33, pp. 6189-6197, 2011.
- [40] A. B. dos Santos, *Dispositivos Baseados no Preenchimento de Fibras de Cristal Fotônico por Líquidos e Materiais Nanoestruturados*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012, p. 134.
- [41] C. L. Oliveira, A. M. N. Lima e C. T. H. F. Neff, *Surface Plasmons Resonance Sensor: A Material Guide to Design and Optimization*, London: Springer, 2015.
- [42] E. Fontana, "Theoretical and experimental study of the surface plasmon resonance effect on a recordable compact disk," *Appl. Opt.*, vol. 43, pp. 79-87, 2004.
- [43] A. K. Sharma, R. Jha e B. Gupta, "Fiber-Optic Sensor Based on Surface Plasmon Resonance: A Comprehensive Review," *IEEE SENSORS JOURNAL*, vol. 7, nº 8, pp. 1118-1129, 2007.
- [44] A. Geim e K. S. Novoselov, "The Rise of Grapehe," *Nature Mareials*, vol. 6, nº 3, pp. 183-191, 2007.
- [45] T. Wang e e. al, "An EMD-Based Filtering Algorithm for the Fiber-Optic SPR Sensor," *IEEE Photonics Journal*, vol. 8, nº 3, pp. 1-8, 2016.
- [46] N. K. Sharma, "Performances of Different Metals in Optical Fiber-Based Surface Plasmon Resonance Sensor," *Pramana: Journal fo Physis*, vol. 78, nº 3, pp. 417-427, 2012.
- [47] F. Pedrotti, S. Pedrotti e L. Pedrotti, *Introduction to Optics*, Prentice-Hall International Inc., New Jersey: Englewood Cliffs, 1993.
- [48] H. Libardi, *Estudo de Acoplamento de Luz a Sistemas Multicamadas: Plásmons de Superfície e Guias de Onda*, M.S. thesis, UFRGS, Porto Alegre, 2005, p. 126.
- [49] J. F. L. Santos, M. J. L. Santos, A. Thesing, F. Tavares, J. Griep e M. R. F. Rodrigues, "Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares," *Química Nova*, vol. 39, nº 9, pp. 1098-1111, 2016.
- [50] C. Valsecchi e A. G. Brolo, "Periodic Metallic Nanostructures as Plasmonic Chemical Sensors," *Langmuir*, vol. 29, p. 5638-5649, 2013.
- [51] W. Wei, J. Nong, G. Zhang, L. Tang, X. Jiang, N. Chen, S. Luo, G. Lan e Y. Zhu, "Graphene-Based Long-Period Fiber Grating Surface Plasmon Resonance Sensor for High-Sensitivity Gas Sensing," *2017*, vol. 17, nº 1, p. 2, Sensors.

- [52] W. Xu, J. Yao, X. Yang, J. Shi, J. Zhao e C. Zhang, "Analysis of Hollow Fiber Temperature Sensor Filled with Graphene-Ag Composite Nanowire and Liquid," *Sensors*, vol. 16, p. 1656, 2016.
- [53] J. Kima, T. Hwang, S. Dugasani, R. Amina e A. Kulkarni, "Graphene Based Fiber Optic Surface Plasmon Resonance for Bio-Chemical Sensor," *Sensors and Actuators B*, vol. 187, p. 426–433, 2013.
- [54] A. Duarte, *Desenvolvimento de Compósitos Condutores à Base de Resina Acrílica, Polianilina e Resíduo de Couro*, M.S. thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010, p. 91.
- [55] E. Giroto e M. DE Paoli, "Transporte de Massas em Polímeros Intrinsecamente Condutores: Importância, Técnicas e Modelos Teóricos," *Quím. Nova*, vol. 22, nº 358-368., pp. 358-368., 1999.
- [56] N. Sultanova, S. Kasarova e I. Nikolov, "Dispersion Properties of Optical Polymers," *ACTA PHYSICA POLONICA A*, vol. 116, nº 4, pp. 585-587, 2009.
- [57] I. Bodurov, I. Vlaeva, M. Marudova, T. Yovcheva e K. Nikolova, "Bulgarian Chemical Communications," *Detection of Aduteration in Olive Oils Using Optical and Thermal Methods*, vol. 45, nº Special Issue B, pp. 81-85, 2013.
- [58] G. Beadie, M. Brindza, R. Flynn, A. Rosenberg e J. Shirk, "Refractive Index Measurements of Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) from 0.4–1.6 μm ," *Appl. Opt.*, vol. 54, pp. F139-F143 , 2015.
- [59] M. A. Rodrigues, P. P. Silva e W. Guerra, "COBRE," *Química Nova na Escola*, vol. 34, nº 3, pp. 161-162, 2012.
- [60] I. Bodurov, T. Vlaeva, V. Dragostinova e S. Sainov, "Surface Properties of PMMA films with Different Molecular Weights," *Bulgarian Chemical Communications*, vol. 45, pp. 77-80, 2013.
- [61] N. Paliwal e J. John, "Theoretical modeling and investigations of AZO coated LMR based fiber optic tapered tip sensor utilizing an additional TiO₂ layer for sensitivity enhancement," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 238, pp. 1-8, 2017.
- [62] T. Hu, Y. Zhao e A. Song, "Fiber Optic SPR Sensor for Refractive Index and Temperature measurement based on MMF-FBG-MME Structure," *Sensor and Actuators B: Chemical*, vol. 237, nº December 2016, pp. 521-525, 2016.
- [63] R. K. Verma e B. D. Gupta, "Surface Plasmons Resonance Based U-shaped Fiber Optic Sensor with Enhanced Sensitivity," em *in ICOP 2009 –International Conference on Optics and Photonics*, Chandigarh, India, 2009.
- [64] D. F. Santos, A. Guerreiro e J. M. Baptista, "SPR Microstructured D-Type Optical Fiber Sensor Configuration for Refractive Index Measurement," *IEEE SENSORS JOURNAL*, vol. 15, nº 10, pp. 5472-5477, 2015.
- [65] J. Cheng, C. Wei, K. Hsu e T. Young, "Direct-write laser micromachining and universal surface modification of PMMA for device development," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 99, nº 1, pp. 186-196, 2004.
- [66] J. Velázquez-González, D. Monzón-Hernández, D. Moreno-Hernández, F. Martínez-Piñón e I. Hernández-Romano, "Simultaneous Measurement of Refractive Index and Temperature Using a SPR-Based Fiber Optic Sensor," *Sensor and Actuators B: Chemical*, pp. 0925-4005, 2016.

- [67] C. A. d. Souza Filho, *Desenvolvimento de um Sistema Eletrônico de Aquisição e Processamento para Biossensores*, M.S. thesis, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), 2006, p. 100.
- [68] T. A. Polymers, *TOPAS Cicle® Cyclic Olefin Copolymer (COC)*, 2011, p. 20.
- [69] ONU, "<http://www.esa.un.org/unpd/wpp/DataQuery/>," ONU, 2015. [Online]. Available: <http://www.esa.un.org/unpd/wpp/DataQuery/>. [Acesso em 18 Março 2017].

ANEXO A

Algoritmo para Implementação da Matriz de Transferência (Implementação das Equações de Fresnel) feito no Matlab®. A versão utilizada foi a MATLAB R2015a, outra versão poderá não executar os *scripts*.

Para o Modo AIM

```
%%  
%  
%  
clear('variables'); close('all'); clc;  
  
%"Modo de Interrogação Angular"%  
% Angulo de incidência em GRAUS%  
  
theta_i = 50:0.0001:83; % Otimizado para o comprimento de onda de 650nm  
dN = 0.001;  
  
% Comprimento de onda em micrometros%  
  
comprimentos_de_onda = 0.65; % em comprimento de onda em micrometros  
  
% Espessura das camadas em metros;  
  
espessura.camada1 = 0.002; % Espessura da camada da fibra óptica  
espessura.camada2 = (10:20:100).*1e-9;% Espessura da camada metálica  
espessura.camada3 = 10.0e-9; % Espessura da camada do analito  
espessura.camada4 = 1; % Espessura da camada de água  
  
% Camada da fibra  
  
indice.camada1 =sqrt(1+1.1819./(1-0.011313./comprimentos_de_onda.^2)); %Sultanova PMMA  
  
% Indice do metal%  
  
load('Au_McPeak.mat');  
  
indice.camada2 = interp1(abs(Au_McPeak(:,1)),Au_McPeak(:,2),comprimentos_de_onda);  
  
% Indice do analito%  
  
indice.camada3_limpo=sqrt(1+0.75831./(1-0.01007./comprimentos_de_onda.^2)+0.08495./(1-  
8.91377./comprimentos_de_onda.^2));  
indice.camada3_contaminado = indice.camada3_limpo + dN;  
  
% Indice da camada de água acima do analito%  
indice.camada4 = sqrt(1+0.75831./(1-0.01007./comprimentos_de_onda.^2)+0.08495./(1-  
8.91377./comprimentos_de_onda.^2));  
  
% Conversao do ângulo para radianos%  
  
theta_i_rad = deg2rad(theta_i);  
  
% Admitâncias de cada camada%
```

```

q1 = sqrt(indice.camada1.^2-(abs(indice.camada1).*sin(theta_i_rad)).^2)./indice.camada1.^2;
q2 = sqrt(indice.camada2.^2-(abs(indice.camada1).*sin(theta_i_rad)).^2)./indice.camada2.^2;

q3_limpo = sqrt(indice.camada3_limpo.^2-
(abs(indice.camada1).*sin(theta_i_rad)).^2)./indice.camada3_limpo.^2;
q3_contaminado = sqrt(indice.camada3_contaminado.^2-
(abs(indice.camada1).*sin(theta_i_rad)).^2)./indice.camada3_contaminado.^2;

q4 = sqrt(indice.camada4.^2-(abs(indice.camada1).*sin(theta_i_rad)).^2)./indice.camada4.^2;

figure('Position', get(0, 'Screensize'));

ref_limpo = zeros(length(espessura.camada2),length(theta_i_rad));

ref_contaminado = ref_limpo;

for i = 1:length(ref_limpo)
    beta2 = 2.*pi.*espessura.camada2.*sqrt(indice.camada2.^2-
(abs(indice.camada1).*sin(theta_i_rad(i))).^2)./(comprimentos_de_onda*1E-6);
    beta3_limpo = 2.*pi.*espessura.camada3.*sqrt(indice.camada3_limpo.^2-
(abs(indice.camada1).*sin(theta_i_rad(i))).^2)./(comprimentos_de_onda*1E-6);
    beta3_contaminado = 2.*pi.*espessura.camada3.*sqrt(indice.camada3_contaminado.^2-
(abs(indice.camada1).*sin(theta_i_rad(i))).^2)./(comprimentos_de_onda*1E-6);

    M2 = [cos(beta2),-1i*sin(beta2)/q2(i);-1i*q2(i)*sin(beta2),cos(beta2)];
    M3_limpo = [cos(beta3_limpo),-1i*sin(beta3_limpo)/q3_limpo(i);-
1i*q3_limpo(i)*sin(beta3_limpo),cos(beta3_limpo)];
    M3_contaminado = [cos(beta3_contaminado),-1i*sin(beta3_contaminado)/q3_contaminado(i);-
1i*q3_contaminado(i)*sin(beta3_contaminado),cos(beta3_contaminado)];

    M_limpo = M2*M3_limpo;
    M_contaminado = M2*M3_contaminado;

    ref_limpo(i) = ((M_limpo(1,1)+M_limpo(1,2)*q4(i))*q1(i)-
(M_limpo(2,1)+M_limpo(2,2)*q4(i)))/((M_limpo(1,1)+M_limpo(1,2)*q4(i))*q1(i)+(M_limpo(2,1)+M_limpo
(2,2)*q4(i)));

    ref_contaminado(i) = ...((M_contaminado(1,1)+M_contaminado(1,2)*q4(i))*q1(i)-
(M_contaminado(2,1)+M_contaminado(2,2)*q4(i)))/((M_contaminado(1,1)+M_contaminado(1,2)*q4(i))*
q1(i)+(M_contaminado(2,1)+M_contaminado(2,2)*q4(i)));

end

hold('on');

[~, iTheta_limpo] = min(ref_limpo);
[~, iTheta_contaminado] = min(ref_contaminado);

vl = abs(ref_limpo.*conj(ref_limpo));vc = abs(ref_contaminado.*conj(ref_contaminado));

dN = abs(mean(q3_limpo - q3_contaminado));

dTheta = abs(theta_i(iTheta_limpo) - theta_i(iTheta_contaminado));

Sensibilidade = dTheta/dN;

HM_limpo = (max(vl) + min(vl))/2;

```

```

HM_contaminado = (max(vc) + min(vc))/2;

lim1_limpo = find(vl(1:iTheta_limpo)>HM_limpo,1,'last')+1;

% Limite inferior da banda%
lim2_limpo = find(vl(iTheta_limpo:end)>HM_limpo,1,'first')+iTheta_limpo-2;
% Limite superior da banda%

lim1_contaminado = find(vc(1:iTheta_contaminado)>HM_contaminado,1,'last')+1;

% Limite inferior da banda%

lim2_contaminado =
find(vc(iTheta_contaminado:end)>HM_contaminado,1,'first')+iTheta_contaminado-2;

% Limite superior da banda%

if ~ ((isempty(lim1_limpo) || isempty(lim2_limpo)) || (isempty(lim1_contaminado) ||
isempty(lim2_contaminado)))

    FWHM_limpo    = (theta_i(lim2_limpo) - theta_i(lim1_limpo));

    FWHM_contaminado = (theta_i(lim2_contaminado) - theta_i(lim1_contaminado));

    line([theta_i(lim2_limpo) theta_i(lim1_limpo)], ...
        [vl(lim2_limpo) vl(lim1_limpo)], 'Marker','.', 'LineStyle','--', 'color',[0 0 1], ...
        'DisplayName',sprintf('FWHM = %.1f° | HM = %.5f',FWHM_limpo,HM_limpo));
    line([theta_i(lim2_contaminado) theta_i(lim1_contaminado)], ...
        [vc(lim2_contaminado) vc(lim1_contaminado)], 'Marker','.', 'LineStyle','--', 'color',[1 0 1], ...
        'DisplayName',sprintf('FWHM = %.1f° | HM = %.5f',FWHM_contaminado,HM_contaminado));

end

SNR = (dTheta/abs(FWHM_limpo - FWHM_contaminado));%^-1);

title(sprintf('S = %.5f Graus/RIU | dN = %.4f RIU | dTheta = %.4f | SNR = %.4f | Q = %.4f',
Sensibilidade, dN, dTheta,SNR, Sensibilidade / dTheta));
plot(theta_i,vl,'b-','LineWidth',2,'DisplayName','Analito Limpo');
hold('on');
plot(theta_i,vc,'r-','LineWidth',2,'DisplayName','Analito Contaminado');

legend('Location','best');
xlabel('Ângulo (graus)');
ylabel('Índice de Reflexão');
set(gcf,'color','w');grid('minor');

```

Neste ponto, é preciso esclarecer que para a utilização desse e dos demais algoritmos listados, é necessário realizar o *download* dos arquivos de um banco de dados para os metais e nomeá-los da forma como se encontram no algoritmo, a saber:

- Para o Ouro “Au_McPeak”, ou “Au_Rakic”;
- Para o Cobre “Cu_McPeak”, ou “Cu_Rakic”;
- Para a Prata “Ag_McPeak”, ou “Ag_Rakic”;

Esses arquivos serão utilizados para os cálculos da camada metálica, denominada de “índice.camada2”. Para isso, foi implementado um algoritmo que formatasse um banco de dados.

Algoritmo usado para os valores de índices de refração das camadas metálicas, implementado para os dados extraídos de “reflatictiveindex.info”:

```
%%
%
%
clear all;

fullURL = 'https://refractiveindex.info/tmp/main/Pt/Rakic.txt';
filename = 'Pt_Rakic';
urlwrite(fullURL,[filename,'.txt']);
web([filename,'.txt']);
fip = fopen([filename,'.txt'],'r');
tmp1 = textscan(fip,'%f %f','HeaderLines',1);
tmp2 = textscan(fip,'%f %f','HeaderLines',1);
x = tmp1{1};
x1 = tmp1{2};
x2 = tmp2{2};
Pt_Rakic = [x, x1 + x2*1i];
fclose(fip);
clear x x1 x2 tmp1 tmp2 filename fullURL fip ans
```

O algoritmo acima é simples, rápido e eficiente, no que diz respeito à realização do *download* dos dados do *site* supracitado para o metal Platina e nomeá-lo como “Pt_Rakic”. Para realizar a mesma coisa para os demais metais, basta trocar Pt da URL, pelo símbolo químico do metal e no lugar de Pt_Rakic, substituir o Pt pelo símbolo do elemento químico do qual se deseja obter os dados, por exemplo, para o Ouro, a URL e o nome do arquivo ficariam com as seguintes configurações:

```
“fullURL = 'https://refractiveindex.info/tmp/main/Pt/Rakic.txt';”
“Au_Rakic = [x, x1 + x2*1i];”
```

Se for desejável trocar a base de dados de Rakic para McPeak, é só trocar os termos na ordem em que aparecem. Dessa forma, é obtida a base de dados desejada. Também se houver o interesse em trocar a base de dados para a água, ou para o material da fibra óptica, pode-se utilizar uma fórmula baseada na de Sellmeier, ou uma

outra fórmula citada na referência bibliográfica, ou mesmo um outro banco de dados que se tenha acesso.

Para a simulação do Modo WIM, foi utilizado o algoritmo a seguir:

```
%%
%
%

clear('variables'); close('all'); clc;

% Angulo de incidência em GRAUS%
theta_i = 72.37;

dN = 0.001;%Variação fixa NÃO ALTERAR(Variação do índice de refração do ANALITO)
dcomprimento_de_onda = 0.001;%Variação Fixa NÃO ALTERAR(VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA)

% Comprimento de onda em micrometros
comprimentos_de_onda = 0.40:0.00001:1; % em comprimento de onda em micrometros

% Espessura das camadas em metros;
espessura.camada1 = 0.002;%(FIBRA)
espessura.camada2 = (10:10:100).*1e-9;%(METAL)
espessura.camada3 = 10.0e-9;%(ANALITO)
espessura.camada4 = 0.01;%(ÁGUA)

% Cada da fibra
indice.camada1 = sqrt(1+1.1819./(1-0.011313./comprimentos_de_onda.^2));
%Sultanova PMMA
% Teste de veriticidade
figure(1);
plot(comprimentos_de_onda,real(indice.camada1));
xlabel('Wavelength, \mum');
ylabel('n');
set(gcf,'color','w');
grid('minor');
legend('Índice de Refração do PMMA');

% Índice do metal
figure(2);
load('Cu_McPeak.mat');
indice.camada2 = interp1(abs(Cu_McPeak(:,1)),Cu_McPeak(:,2),comprimentos_de_onda);
plot(comprimentos_de_onda,real(indice.camada2),'b-',comprimentos_de_onda,imag(indice.camada2),'r-');
xlabel('Wavelength, \mum');
ylabel('abs(n)');
set(gcf,'color','w');
grid('minor');
title('Índice de Refração do Ouro');
legend('abs','Imaginário');

% Índice do analito
figure(3);
indice.camada3 = sqrt(1+0.75831./(1-0.01007./comprimentos_de_onda.^2)+0.08495./(1-8.91377./comprimentos_de_onda.^2));
```

```

plot(comprimentos_de_onda,real(indice.camada3),'b-
',comprimentos_de_onda,imag(indice.camada3),'r-');
xlabel('Wavelength, \mum');
ylabel('abs(n)');
set(gcf,'color','w');
grid('minor');
title('Índice de Refração da Água')
legend('abs','Imaginário');

```

```
% Índice do analito
```

```

figure(4);
indice.camada4 = sqrt(1+0.75831./(1-0.01007./comprimentos_de_onda.^2)+0.08495./(1-
8.91377./comprimentos_de_onda.^2));
plot(comprimentos_de_onda,real(indice.camada4),'b-
',comprimentos_de_onda,imag(indice.camada4),'r-');
xlabel('Wavelength, \mum');
ylabel('abs(n)');
set(gcf,'color','w');
grid('minor');
title('Índice de Refração da Água')
legend('abs','Imaginário');

```

```
%
```

```

theta_i_rad = deg2rad(theta_i);
q1 = sqrt(indice.camada1.^2-(abs(indice.camada1).*sin(theta_i_rad)).^2)./indice.camada1.^2;
q2 = sqrt(indice.camada2.^2-(abs(indice.camada1).*sin(theta_i_rad)).^2)./indice.camada2.^2;
q3 = sqrt(indice.camada3.^2-(abs(indice.camada1).*sin(theta_i_rad)).^2)./indice.camada3.^2;
q4 = sqrt(indice.camada4.^2-(abs(indice.camada1).*sin(theta_i_rad)).^2)./indice.camada4.^2;

```

```

figure('Position', get(0, 'Screensize'));
ref = zeros(length(espessura.camada2),length(comprimentos_de_onda));
for k = 1:length(espessura.camada2)
    for i = 1:length(ref)

```

```

        beta2 = 2.*pi.*espessura.camada2(k).*sqrt(indice.camada2.^2-
(abs(indice.camada1).*sin(theta_i_rad)).^2)/(comprimentos_de_onda*1E-6);
        beta3 = 2.*pi.*espessura.camada3.*sqrt(indice.camada3.^2-
(abs(indice.camada1).*sin(theta_i_rad)).^2)/(comprimentos_de_onda*1E-6);

```

```

        M2 = [cos(beta2(i)), -1i*sin(beta2(i))/q2(i); -1i*q2(i)*sin(beta2(i)), cos(beta2(i))];
        M3 = [cos(beta3(i)), -1i*sin(beta3(i))/q3(i); -1i*q3(i)*sin(beta3(i)), cos(beta3(i))];
        M = M2*M3;
        ref(k,i) = ((M(1,1)+M(1,2)*q4(i))*q1(i)-
(M(2,1)+M(2,2)*q4(i)))/(M(1,1)+M(1,2)*q4(i)*q1(i)+(M(2,1)+M(2,2)*q4(i)));
    end

```

```
% Transfere para um valor temporário
```

```

v = abs(ref(k,:).*conj(ref(k,:))); % ~
cor = rand(1,3); % Gera cores aleatórias

```

```

HM = (max(v) + min(v))/2; % Calcula o FWHM
[~, fW] = min(v); % Encontra o ponto de ressonância
lim1 = find(v(1:fW)>HM,1,'last')+1; % Limite inferior da banda
lim2 = find(v(fW:end)>HM,1,'first')+fW-2; % Limite superior da banda
if ~ (isempty(lim1) || isempty(lim2))
    FWHM = (comprimentos_de_onda(lim2) - comprimentos_de_onda(lim1)); % Largura de banda
    %SNR = (FWHM/dcomprimento_de_onda);
    SNR = (FWHM/dcomprimento_de_onda);

```

```

Sens = abs(dN/dcomprimento_de_onda);
line([comprimentos_de_onda(lim2) comprimentos_de_onda(lim1)].*1E+3, ...
      [v(lim2) v(lim1)], 'Marker', '.', 'LineStyle', '--', 'color', cor, ...
      'DisplayName', sprintf('Sens = %.2fx10^3 nm/UIR | FWHM = %.0f nm | HM = %.5f | SNR_{dB}
= %.4f', Sens, FWHM*1E+3, HM, 10^(0.1*SNR)));
end

hold('on');
plot(comprimentos_de_onda*1E+3, v, 'color', cor, ...
      'LineWidth', 2, ...
      'DisplayName', ['Esp. do Metal: ', num2str(espessura.camada2(k)*1E9), ' nm']);

end

legend('Location', 'best');
xlabel('Comprimentos de Onda (nm)');
ylabel('Índice de Reflexão');
set(gcf, 'color', 'w'); grid('minor');

```

Todas as observações feitas para o modo AIM são válidas para o modo WIM. Nota-se que em ambos os algoritmos foi realizada uma otimização da espessura metálica, que pode ser alterada para refinar a espessura desejada para o filme fino metálico.

ANEXO B

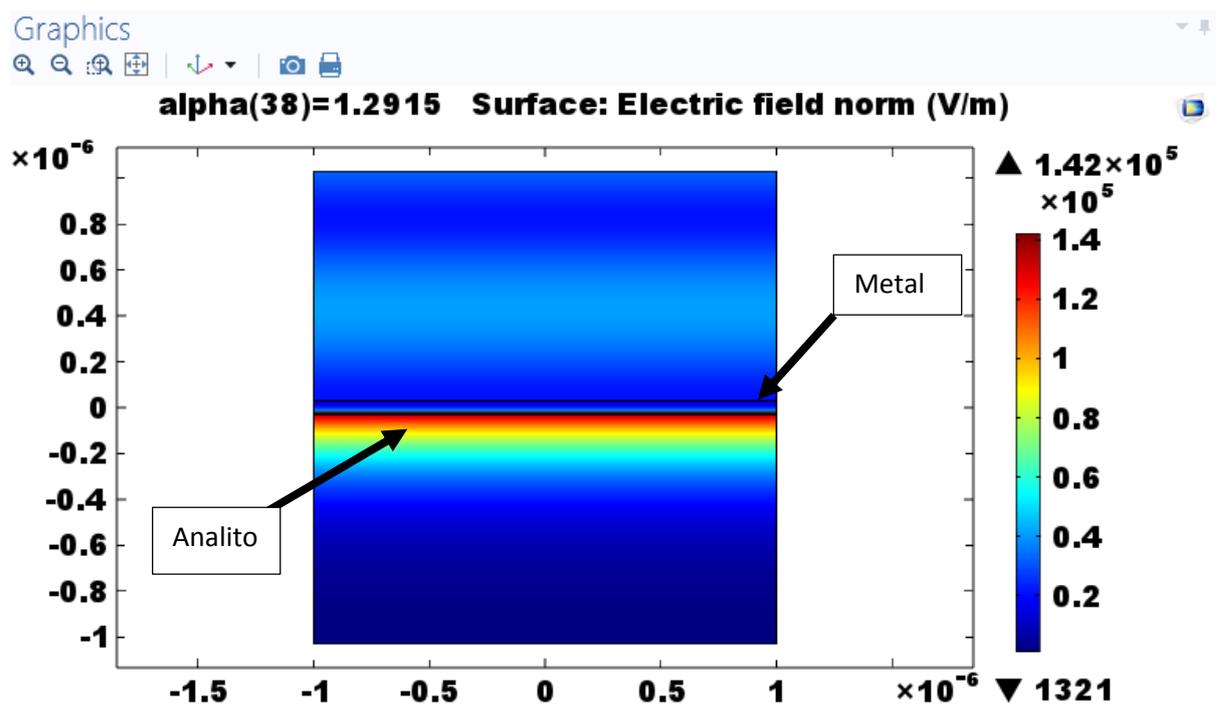
A modelagem no COMSOL Multiphysics® requer uma certa prática no *software*. A seguir, é mostrada uma sequência de passos para a modelagem escolhida na representação do fenômeno RPS no *software*.

1. MODELAGEM NO COMSOL Multiphysics
2. Utilizar o Model build: - Escolher a Geometria 2D - Escolher a Física <i>Radio Frequency</i> - Escolher o estudo <i>frequency domain</i>
3. Em Global ir para -> Definitions -> Parameters: Inserir os parâmetros da Tabela 1 e 2 (as mesmas serão utilizadas para comparar os resultados analíticos com os numéricos).
4. Model1-> Definitions -> Variables 1: Inserir as Variáveis da Tabela 3.
5. Desenhar a Geometria Model 1-> Geometry 1 -> Rectangle1: Definir os valores da região a ser analisada e as dimensões das camadas.
6. Definir os Materiais das Camadas do Biochip Model 1->Materials-> Blank Material ->Material Properties -> Electromagnetic Models ->Refractive Index
Para cada camada Escolha um novo <u>Blank Material</u> e utilize os parâmetros definidos no início.
7. Na física: - Em <u>Electromagnetic Waves</u> ->Settings solver for full field - <u>Wave equation</u> ->Analyses Methodology -> Robust - <u>Electric Displacement Field</u> ->Refractive Index -> From material - Crie uma porta ativa 1-> type -> <u>User defined</u> - <u>Wave excitation</u> -> On - <u>Port Mode Settings</u> -> <u>Magnetic field</u> e defina o modo do campo magnético e a constante de propagação. - Crie uma porta inativa ->troque <u>Wave excitation</u> para off, repetindo as demais operações de forma igual para esta porta. - Insira uma condição periódica e use a <u>Floquet periodicidade</u> , com $K_x = K_{ax}$ (em x)
8. No Mesh: - Em <u>size</u> -> <u>Element size</u> parametrize com o menor elemento do tamanho de 0,1 da espessura da menor da menor camada e o máximo com a dimensão de 0,1 da sua maior camda, uma taxa de crescimento de 1,3 e um raio de curvatura de 0,3. - Inserir uma distribuição Mapeada, pois a geometria é regular.
9. No Study: - Em <u>Parametric Sweep</u> -> selecionar <u>Teta_{inc}</u> e usar: range(0[deg], 0.01[deg], 90[deg]), o programa irá fazer uma varredura no ângulo e informar qual o ângulo de ressonância. - Step 1:Frequency Domain ->f0 regular.

Após realizar a simulação, é preciso solicitar ao programa que informe como é o comportamento da curva RPS, e isso é feito por meio dos seguintes passos:

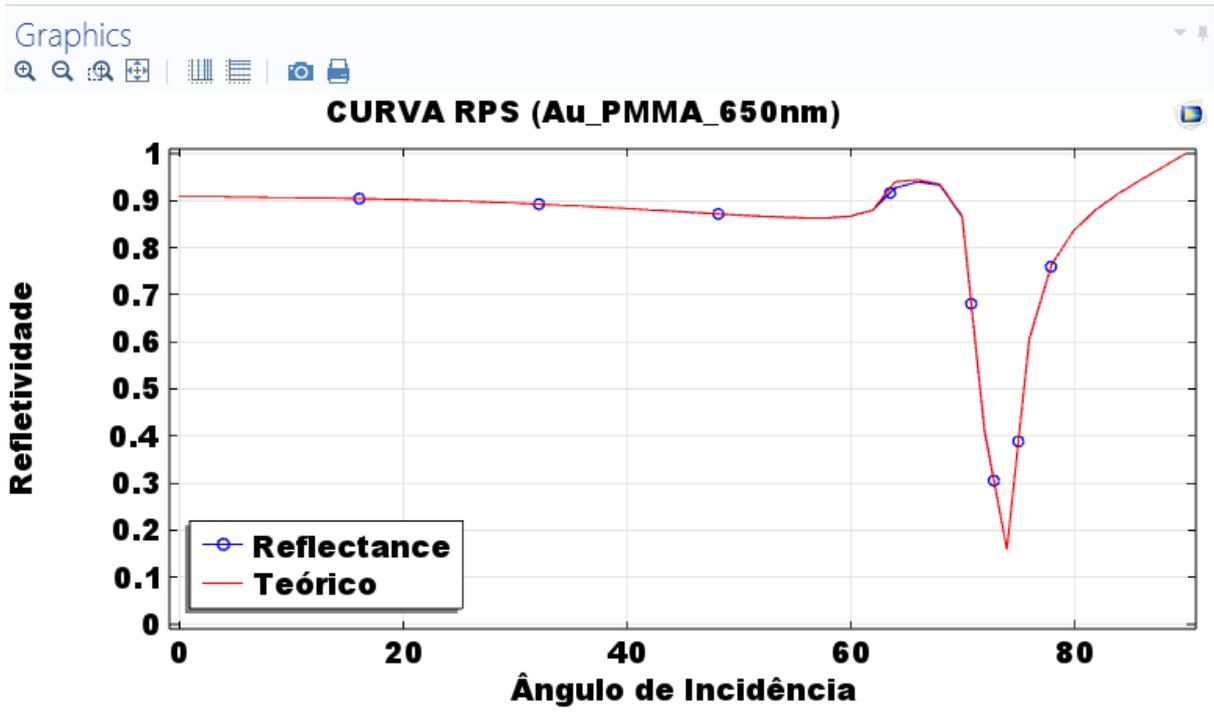
1. Abra a aba de Results -> 1D Plot Group (será criado um gráfico de uma curva);
2. Na aba de 1 D Plot Group aparecerá o gráfico Global, adicione esse gráfico;
3. Em Data set insira 'Solution 1';
4. Em Y-Axis Data insira 'abs(emw.S11)^2';
5. Em x-Axis Data ->Parameter ->Expression insira ' $Teta_{inc} * 180 / \pi$ ';
6. Em 1 D Plot Group -> Axis insira x minimum = 0, x maximum = 90, y minimum = 0, y maximum = 1,0.

Ao completar as etapas anteriores, irá aparecer um gráfico do campo elétrico, como o gráfico a seguir:



Esse gráfico mostra a distribuição do Campo Elétrico na região simulada no momento da ressonância. É perceptível a intensidade do campo evanescente na região do analito, logo abaixo do filme fino metálico.

O outro gráfico que aparecerá, se seguidos os passos anteriores, será o gráfico da curva RPS, como mostrado a seguir.



Lembrando que a curva poderá ser mais suave se o intervalo escolhido para os valores do *parametric sweep* for menor, o que equivale a aumentar o número de pontos, levando um gasto computacional maior. Daí a importância de utilizar uma máquina robusta na hora da realização das simulações.

ANEXO C

Figura com os resultados da simulação de vários metais com o substrato óptico de PMMA e um analito com índice de refração de 1.3310.

