



Márcia Fernanda da Silva Santiago

**Caracterização de Fibras Ópticas Microestruturadas para
Aplicação em Sensores Baseados na Ressonância de
Plásmons de Superfície**

João Pessoa – PB, janeiro de 2018



Márcia Fernanda da Silva Santiago

Caracterização de Fibras Ópticas Microestruturadas para Aplicação em Sensores Baseados 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 Ciências no Domínio da Engenharia Elétrica.

Área de Concentração: Eletromagnetismo Aplicado

Rossana Moreno Santa Cruz, Dra
Orientador

Cleumar da Silva Moreira, Dr
Coorientador

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

S235c Santiago, Márcia Fernanda da Silva.

Caracterização de fibras ópticas microestruturadas para aplicação em sensores baseados na ressonância de plásmons de superfície / Márcia Fernanda da Silva Santiago. – 2018.

73 p. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba / Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, 2018.

Orientação : D.ra Rossana Moreno Santa Cruz.

1. Engenharia elétrica. 2. Fibra óptica microestruturada - modelo de biochip óptico. 3. Ressonância de plásmons de superfície. 4. Biossensores. 5. Ondas eletromagnéticas. Título.

CDU 621.391(043)

Márcia Fernanda da Silva Santiago

Caracterização de Fibras Ópticas Microestruturadas para Aplicação em Sensores Baseados 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 Ciências no Domínio da Engenharia Elétrica.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 26/01/2018.

BANCA EXAMINADORA

Rossana Moreno Santa Cruz
Rossana Moreno Santa Cruz, Dra – IFPB
Orientador

Cleumar da Silva Moreira
Cleumar da Silva Moreira, Dr – IFPB
Coorientador

Edgard de Macedo Silva
Edgard de Macedo Silva, Dr – IFPB
Examinador 1

Paulo Ribeiro Lins
Paulo Ribeiro Lins Júnior, Dr – IFPB
Examinador 2

João Pessoa – PB

Janeiro de 2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha vó Josefa (*in memorian*), que sempre esteve comigo e era a pessoa que mais me amava nesse mundo e que sei que adoraria estar comigo nessa etapa da minha vida. Agradeço ao seu amor e presença, mesmo sem estar presente sei que a senhora cuida de mim e me protege e eu a amo muito e amarei para sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pelo amor incondicional e por me permitir estar aqui vivendo e evoluindo com meus erros e experiências, por colocar pessoas maravilhosas em minha vida que são verdadeiros anjos para me ajudar a levar a árdua tarefa de viver sempre com alegria, esperança e amor no coração.

À minha mãe, Maria da Penha que sempre se esforçou ao máximo, que muitas vezes se sacrificou e se anulou pelos filhos e que é um exemplo de pessoa honesta e trabalhadora que procura fazer tudo da melhor forma possível. Mãe, a senhora é um exemplo de força e resistência, obrigada por ter me dado oportunidade de chegar até aqui, eu espero ir além para poder retribuir todo o seu esforço que eu sei que não foi nem é pouco.

À minha orientadora Rossana Moreno agradeço a sua paciência, dedicação, compreensão.

À minha irmã, Aparecida sempre tão sensata e sábia, agradeço a todas as palavras de apoio e amor.

Ao professor Edgard Macedo pela generosidade e ajuda na etapa experimental do trabalho.

Ao professor Cleumar Moreira pelas orientações e contribuições na realização deste trabalho.

Agradeço também à coordenação do mestrado, à coordenadora Silvana, aos colegas do mestrado e a todos os professores do Mestrado do IFPB que contribuíram com a minha formação.

À CAPES pelo suporte financeiro que proporcionou a realização deste trabalho.

RESUMO

A preocupação com saúde pública é um fator relevante na história da humanidade, epidemias de doenças causadas por vírus e bactérias podem provocar impactos socioeconômicos, nas áreas atingidas por elas. Essa preocupação tem impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de dispositivos que sejam capazes de prevenir e detectar patologias auxiliando no tratamento. Ao longo dos anos têm sido propostas e desenvolvidas diversas plataformas de sensoriamento visando a detecção e análise de substâncias químicas e biológicas que podem caracterizar algumas patologias específicas na área de saúde. A construção dessas plataformas sensoras resultam de estudos multidisciplinares que agregam diferentes áreas de estudo, como engenharia e medicina resultando em diversas configurações de sensores e biossensores. A obtenção de sensoriamento pode ser realizada a partir de algumas abordagens, dentre as quais destaca-se o efeito de ressonância de plásmons de superfície (*Surface Plasmon Resonance - SPR*) que, aliado à tecnologia das fibras ópticas, tem possibilitado a construção de *biochips* ópticos que integram o sistema de sensoriamento. As fibras ópticas apresentam algumas vantagens de utilização em comparação com os *biochips* tradicionais baseados em prisma, tais como, dimensões reduzidas e imunidade às interferências eletromagnéticas, uma característica inerente às fibras ópticas. Dentre as fibras, um tipo especial tem sido utilizado na construção de *biochips* SPR para análise de interações biomoleculares, as chamadas fibras ópticas microestruturadas (*Microstructured Optical Fibers – MOFs*). Estas fibras possuem características geométricas que permitem o controle e/ou a manipulação da propagação luz. Alterações na geometria destas fibras podem causar variações na propagação da luz, tornando-as interessantes a aplicações que exploram a interação entre elas, biomoléculas e filmes finos metálicos. Este trabalho apresenta um modelo teórico de *biochip* óptico construído a partir de fibras ópticas microestruturadas em que a ressonância de plásmons de superfície é utilizada como forma de detecção. O desempenho das configurações propostas neste estudo é comparado ao desempenho de configurações obtidas a partir de fibras microestruturadas comerciais. Também são apresentados os resultados experimentais da metodologia de obtenção do perfil em “D” utilizado como método de detecção externa a partir do lixamento da fibra.

Palavras-Chave: Biossensores. Ressonância de plásmons de superfície. Fibras microestruturadas. Ondas eletromagnéticas.

ABSTRACT

Public health concern is a relevant factor in the history of humanity, epidemics of diseases caused by viruses and bacteria can cause socioeconomic impacts in the areas affected by them. This concern has driven the research and development of devices that are capable of preventing and detecting pathologies assisting in treatment. Over the years, several sensing platforms have been proposed and developed to detect and analyze chemical and biological substances that may characterize some specific pathologies in the health area. The construction of these sensor platforms results from multidisciplinary studies that aggregate different areas of study, such as engineering and medicine, resulting in different configurations of sensors and biosensors. Sensing can be obtained from some approaches, such as the Surface Plasmon Resonance (SPR) effect, which, together with optical fiber technology, has allowed the construction of optical biochips which integrate the sensing system. Optical fibers have some advantages of use compared to traditional prism-based biochips, such as reduced size and immunity to electromagnetic interference, a feature inherent in optical fibers. Among the fibers, a special type has been used in the construction of SPR biochips for the analysis of biomolecular interactions, the so-called Microstructured Optical Fibers (MOFs). These fibers have geometric characteristics that allow the control and / or manipulation of light propagation. Changes in the geometry of these fibers can cause variations in light propagation, making them interesting to applications that explore the interaction between them, biomolecules and thin metal films. This work presents a theoretical model of optical biochip constructed from microstructured optical fibers in which the resonance of surface plasmas is used as a detection method. The performance of the configurations proposed in this study is compared to the performance of configurations obtained from commercial microstructured fibers. We also present the experimental results of the methodology of obtaining the profile in "D" used as external detection method from the sanding of the fiber.

Keywords: Biosensors. Surface Plasmons Resonance. Microstructured fibers. Electromagnetic waves.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Plásmons de superfície propagando-se ao longo da interface metal-dielétrico, onde ϵ_m é a permissividade do metal, ϵ_d é a permissividade do dielétrico e a penetração do campo em cada elemento é dada por δd e δm , para o dielétrico e o metal, respectivamente; (a) linhas de campo elétrico e (b) distribuição do campo elétrico, E_x , e magnético, H_y , respectivamente.	23
Figura 2. Constante de propagação em função da frequência. (I) – Onda luminosa incidente no meio dielétrico ks , (II) - onda evanescente kev , III – onda evanescente igual à constante de propagação, (IV) - curva de dispersão da onda de plásmons de superfície para a interface metal-dielétrico (M/D), (V) - curva de dispersão para a interface metal-substrato (M/S).....	26
Figura 3. Diagrama esquemático das configurações de Otto (a) e Kretschmann (b)..	28
Figura 4. Tipos de PCFs. (a) primeira PCF de núcleo sólido; (b) PCF de núcleo sólido com 2 μ m de espaçamento entre os furos de ar; (c) primeira PCF de núcleo oco. Erro! Indicador não definido.	
Figura 5. Diagrama estrutural de alguns biochips SPR construídos a partir de PCFs, (a) PCF hexagonal com dois anéis de capilares; (b) PCF hexagonal de núcleo oco preenchido circundado por nanofios de prata e preenchido por líquido; (c) PCF com perfil em “D”; (d) Estrutura com quatro capilares e revestimento de diferentes metais; (e) PCF com capilares de diferentes diâmetros e mecanismo externo de detecção..	33
Figura 6. Esquema de um biochip óptico construído a partir de uma fibra microestruturada de núcleo sólido com perfil em “D” ..	34
Figura 7. Esquema de um biochip óptico construído a partir de uma fibra microestruturada de núcleo oco com perfil em “D” ..	35
Figura 8. Modelo de célula unitária hexagonal utilizada na análise da propagação da luz em um capilar.....	40
Figura 9. Diagrama esquemático do biochip SPR utilizando a fibra com perfil em “D”.....	47
Figura 10. Fibras microestruturadas utilizadas na revisão sistemática do trabalho: (a) PCF composta de um anel de seis capilares com diâmetro do núcleo maior que os demais; (b) PCF com 6 capilares; (c) PCF com 5 capilares; (d) PCF com 4 capilares; (e) PCF com 3 capilares; (f) PCF com 2 capilares.	49
Figura 11. PCFs originais utilizadas como parâmetro de calibração para as fibras propostas.	53

Figura 12. Curvas de reflectância para as PCFs de núcleo sólido e oco obtidas através da interrogação espectral..	54
Figura 13. Intensidade do acoplamento óptico entre o modo propagado no núcleo e os plásmons de superfície (a) fibra microestruturada de núcleo sólido; (b) fibra microestruturada de núcleo oco..	55
Figura 14. Curvas de reflectância em função do ângulo de incidência da fonte de luz, para as fibras (a) e (b) mostradas na Figura 10..	56
Figura 15. Curvas de reflectância obtidas através do modo de interrogação espectral, para as fibras (a) e (b) mostradas na Figura 10..	56
Figura 16. Acoplamento da luz incidente com os plásmons de superfície para as configurações (a) e (b) mostradas na Figura 10..	57
Figura 17. Curvas de reflectância em função do ângulo de incidência da fonte de luz, para as fibras (c) e (d) mostradas na Figura 10..	57
Figura 18. Curvas de reflectância obtidas através do modo de interrogação espectral, para as fibras (c) e (d) mostradas na Figura 10..	58
Figura 19. Acoplamento da luz incidente com os plásmons de superfície para as configurações (c) e (d) mostradas na Figura 10..	58
Figura 20. Curvas de reflectância em função do ângulo de incidência da fonte de luz, para as fibras (e) e (f) mostradas na Figura 10..	59
Figura 21. Curvas de reflectância obtidas através do modo de interrogação espectral, para as fibras (e) e (f) mostradas na Figura 10..	60
Figura 22. Acoplamento da luz incidente com os plásmons de superfície para as configurações (e) e (f) mostradas na Figura 10..	60
Figura 23. Índice de refração efetivo em função do comprimento de onda normalizado pelo pitch.....	63
Figura 24. PCF de núcleo sólido sem lixamento.	63
Figura 25. PCF com perfil em “D” obtido experimentalmente. (a) fibra aumentada 100x; (b) fibra aumentada 400x.....	64
Figura 26. PCF lixada com 25 repetições.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estado da arte.	19
Tabela 2. Histórico das principais descobertas referentes ao fenômeno SPR.	22
Tabela 3. Tipos de fibras utilizadas nas simulações com suas respectivas dimensões.	46
Tabela 4. Dados das fibras microestruturadas utilizadas nas simulações.	49
Tabela 5. Resultado do desempenho das configurações de <i>biochip</i> óptico analisadas utilizando o método de interrogação angular.	61
Tabela 6. Resultado do desempenho das configurações de <i>biochip</i> óptico analisadas utilizando o método de interrogação espectral.	62

LISTA DE SIGLAS

- AIM *Angular Interrogation Mode* (Modo de Interrogação Angular)
- ESM *Endlessly Single-Mode* (Infinitamente Monomodo)
- FDTD *Finite-difference time-domain method* (Método das Diferenças Finitas no Domínio do Tempo)
- FOM *Figure of Merit* (Figura de Mérito)
- FWHM *Full Width at Half Maximum* (Largura Total à Meia Altura)
- HC *Hollow Core* (Núcleo oco)
- LASERs *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação)
- MOFs *Microstructured Optical Fibers* (Fibras Ópticas Microestruturadas)
- PBG *Photonic Bandgap* (Banda Fotônica Proibida)
- PCF *Photonic Crystal Fibers* Fibras de Cristal Fotônico)
- RIU *Refractive Index Unit* (Unidade de Índice de Refração)
- SPP *Surface Plasmon Polariton* (Polarização de Plásmom de Superfície)
- SPR *Surface Plasmon Resonance* (Ressonância de Plásmons de Superfície)
- SPs *Surface Plasmons* (Plásmons de Superfície)
- SPWs *Surface Plasmon Waves* (Ondas de Plásmons de Superfície)
- TM *Transverse Magnetic* (Magnético Transversal)
- WIM *Spectral Interrogation Mode* (Modo de Interrogação Espectral)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Objetivos	18
1.1.1 Objetivo Geral	18
1.1.2 Objetivos Específicos	18
1.2 Estado da Arte	18
1.3 Organização do Trabalho	19
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 Ressonância de Plásmons de Superfície	21
2.2 Fibras Ópticas Microestruturadas	29
2.3 Princípio da Ressonância de Plásmons de Superfície em Biossensores	31
2.4 Sensores SPR construídos a partir de PCF com perfil em “D”	32
2.4.1 Metodologia de Projeto do Sensor Óptico PCF-SPR	36
3. METODOLOGIA DE PROJETO DO <i>BIOCHIP</i> ÓPTICO PCF-SPR	44
3.1 Análise Computacional	46
3.2 Metodologia de obtenção do perfil em “D” na fibra de cristal fotônico	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5. CONCLUSÃO	66
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	68
REFERÊNCIAS	69

1. INTRODUÇÃO

Desde o final dos anos 1960, as pesquisas e o desenvolvimento de técnicas para otimização e fabricação de novos tipos de biossensores para aplicações médicas apresentaram constante evolução devido à crescente demanda e preocupação com o estabelecimento de uma medicina preventiva que melhore a qualidade de vida da população [1]. Diante das dificuldades encontradas em termos de custos, complexidade e falta de recursos humanos treinados para lidarem com processos analíticos de monitoração e medição de substâncias, os biossensores surgiram como uma alternativa viável e eficaz para a medição de interações biomoleculares [1], [2].

Em medicina, os biossensores de glucose, por exemplo, são amplamente utilizados em aplicações clínicas para o diagnóstico de *diabetes mellitus*, ocupando cerca de 85% da demanda mundial de biossensores comerciais [1]. Porém, as aplicações se estendem a outras áreas, tais como, o diagnóstico de doenças infecciosas, medições quantitativas de marcadores cardíacos, testes de impedância microfluídica para controle de hipertrofia cardíaca induzida por endotelina, imunossensores, odontologia, marcadores para detecção de câncer, detecção neuroquímica, dentre outras [1].

A sinergia entre áreas do conhecimento, como a engenharia e medicina, proporciona o desenvolvimento de equipamentos sofisticados que são utilizados no estudo e detalhamento de funções orgânicas do corpo humano, ajudando na prevenção, detecção e tratamento de patologias onde o diagnóstico precoce tem grande importância no tratamento [1]. Esse caráter multidisciplinar dos campos da ciência incentiva a busca por métodos que proporcionem a abordagem e resolução de problemas de interesse científico na área médica, de forma que os resultados podem causar um impacto socioeconômico relevante. As inovações tecnológicas em materiais têm permitido a utilização de matéria prima Micro e Nano estruturada para a fabricação de biossensores. Os nanomateriais otimizam as propriedades mecânicas, eletroquímicas, ópticas e magnéticas dos biossensores, aprimorando o seu desempenho de detecção e confiabilidade [1]-[3].

Uma classe de biossensores ópticos vem ganhando destaque em estudos e aplicações científicas: biossensores que utilizam os efeitos de ressonância de plásmons de superfície (*Surface Plasmon Resonance* - SPR). O efeito SPR surge da interação de feixes luminosos p-polarizados com oscilações longitudinais, denominadas plásmons de superfície em filmes finos

metálicos e nanopartículas metálicas, geralmente em metais nobres (especialmente, ouro, prata e cobre) [4]-[5].

Na última década, têm sido investigadas várias configurações compactas de sensores SPR, que permitem o acoplamento entre a luz propagada através do substrato óptico e os plásmons de superfície. A utilização de fibras ópticas em sensores SPR, em detrimento das configurações convencionais baseadas em prisma, tem possibilitado sensoriamento remoto com elevada integração com as vantagens de dimensões reduzidas e baixo custo [4].

Os avanços nas técnicas de fabricação das fibras tem possibilitado o desenvolvimento de sensores baseados em SPR utilizando fibras microestruturadas com configurações de geometria que facilitam o processo de deposição das nanopartículas ou filme fino metálico e a entrada do material a ser analisado. O interesse no estudo e desenvolvimento desses biossensores deve-se à possibilidade de caracterização em tempo real de interações entre biomoléculas, filmes finos, nanopartículas e fibras ópticas microestruturadas. As fibras microestruturadas permitem a seletividade dos comprimentos de onda propagados tornando as análises mais precisas e confiáveis de acordo com a variação dos parâmetros analisados [4].

Diante do exposto, surge a necessidade de se estudar e desenvolver biossensores SPR em substratos microestruturados, a fim de que sejam aplicados na solução de problemas de saúde pública, contribuindo para o avanço no estudo da engenharia biomédica aliada à fotônica e permitindo novas opções para solucionar problemas de saúde com mais rapidez e simplicidade.

A análise teórica deste trabalho teve como base a utilização do Método das Diferenças Finitas no Domínio do Tempo (*Finite-difference time-domain method* – FDTD), que serviu para a análise da interação das ondas eletromagnéticas entre o metal e a fonte de luz e para analisar o acoplamento óptico dos modos propagados na fibra óptica, permitindo a obtenção dos valores de perda de potência, dispersão e atenuação, dentre diversos outros fenômenos de propagação da luz em uma fibra óptica. Foram obtidas as curvas características do SPR para as fibras comerciais mostradas no trabalho e para as configurações de fibras propostas, com os modos de interrogação angular e espectral utilizados na obtenção destas curvas em que os valores de refletividade são obtidos em função do ângulo de incidência da luz e do comprimento de onda respectivamente.

O tema proposto faz parte dos trabalhos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa Sensores e Biossensores Ópticos, do Instituto Federal da Paraíba (IFPB), Campus João Pessoa, interligando os trabalhos na área de biossensores baseados em prismas, e os trabalhos em fotônica com sensores em fibras ópticas, proporcionando um caráter multidisciplinar e inovador ao trabalho ora

apresentado, uma vez que une áreas como eletrônica, física e biomedicina, na busca pelo desenvolvimento de dispositivos que apresentarão grande utilidade pública, expandindo a pesquisa também em benefício da sociedade.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo propor um modelo de *biochip* óptico construído a partir de fibras ópticas microestruturadas, detalhando os mecanismos de propagação da luz e sua interação com os plásmons de superfície;

1.1.2 Objetivos Específicos

- Realizar uma investigação sobre as principais configurações de sensores SPR existentes que utilizam fibras microestruturadas;
- Realizar uma análise computacional a partir de simulações baseadas em métodos como o das diferenças finitas no domínio do tempo e expansão de modos para validar o uso da teoria da propagação da luz em cavidades microestruturadas e testar as configurações investigadas;
- Realizar análises de forma a obter o melhor método de remoção da casca da fibra óptica para a posterior deposição da camada metálica, propondo-se um novo modelo de *biochip* óptico SPR.

1.2 Estado da Arte

A Tabela 1 apresenta algumas configurações de *biochips* SPR construídos a partir de fibras ópticas microestruturadas em que são mostradas as características do *biochip*, método de interrogação utilizado para a obtenção do SPR, faixa de comprimentos de onda utilizados, faixa de índices de refração e sensibilidade. Ainda podem ser vistos os autores e o ano de publicação

de cada configuração apresentada. A partir do estudo destas e de outras configurações foi definido o modelo de *biochip* proposto neste trabalho.

Tabela 1. Estado da arte.

Características	Método de Interrogação	Autor e Ano	Comprimentos de Onda (nm)	Faixa de Índices de Refração	Sensibilidade
PCF de núcleo sólido em formato de “D”	Espectral	Tian et al. (2012)	550 - 800	1,33 – 1,38	7300 nm/RIU
Fibra revestida externamente com uma camada de grafeno e prata	Amplitude	Dash e Jha (2014)	475 - 675	1,33 – 1,37	860 RIU ⁻¹
Fibra revestida externamente com ouro	Espectral	Rifat et al. (2015)	500 - 750	1,33 – 1,37	4000 nm/RIU
PCF com multicanais	Espectral	Otupiri et al. (2015)	550 - 950	1,33 - 1,39	4600 nm/RIU
PCF de núcleo oco em formato de “D”	Espectral	Tian et al. (2014)	650 - 850	1,32 – 1,36	6430 nm/RIU
Fibra em formato de “D” baseada em grafeno	Espectral	Dash e Jha (2015)	480 -650	1,33 - 1,37	3700 nm/RIU
Fibra de núcleo oco em formato de “D” reduzida	Espectral	Luan et al. (2015)	550 - 750	1,33 - 1,34	2900 nm/RIU
Fibra com quatro aberturas microfluídicas	Espectral e Amplitude	Akowuah et al. (2012)	500 - 800	1,33 – 1,34	N/A
Fibra com três aberturas microfluídicas	Espectral e Amplitude	Otupiri et al. (2014)	500 - 800	1,33 – 1,34	N/A
Fibra “grapefruit” com núcleo exposto	Espectral	Yang et al. (2015)	460 -1120	1,33 – 1,42	13500 nm/RIU
Fibra óptica microestruturada de núcleo sólido	Espectral e Amplitude	Popescu et al. (2016)	700 - 850	1,36 -1,39	7000 nm/RIU 886,9 RIU ⁻¹

1.3 Organização do Trabalho

Este trabalho divide-se em 5 Capítulos, subdivididos em Sessões, conforme mostrado a seguir:

Capítulo 1 - Introdução: neste Capítulo é realizada, inicialmente, a contextualização do tema proposto por meio de uma breve revisão bibliográfica. Posteriormente, na **Seção 1.1**, são

apresentados os objetivos geral e específicos seguidos do estado da arte (**Seção 1.2**) e organização do trabalho (**Seção 1.3**).

Capítulo 2 – Fundamentação Teórica: este capítulo apresenta a fundamentação teórica acerca do fenômeno de ressonância de plásmons de superfície, destacando seu histórico, princípio de funcionamento e aplicações em sensoriamento (**Seção 2.1**); trata das fibras microestruturadas, destacando seus tipos, formas de propagação da luz, vantagens e aplicações em sensoriamento utilizando o fenômeno SPR (**Seção 2.2**); destaca a utilização do princípio da Ressonância de Plásmons de Superfície em Biossensores (**Seção 2.3**); por fim, traz algumas configurações de sensores SPR construídos a partir das fibras ópticas de cristais fotônicos (*Photonic Crystal Fibers* - PCFs) com perfil em D (**Seção 2.4**).

Capítulo 3 – Metodologia de Projeto do *Biochip* óptico PCF-SPR: este Capítulo apresenta a metodologia de análise computacional das PCFs comerciais e das fibras microestruturadas propostas (**Seção 3.1**) e a metodologia de simulação para os *biochips* propostos, bem como a metodologia de obtenção do perfil em “D” nas PCFs comerciais (**Seção 3.2**).

Capítulo 4 - Resultados e Discussão: neste Capítulo, são mostrados os resultados da análise teórica realizada – utilizando métodos computacionais, onde são discutidos detalhadamente os efeitos da interação da luz propagante com os plásmons de superfície, avaliando-se a curva de reflectância, o gráfico do acoplamento dos modos e a geometria da fibra, bem como os mecanismos de propagação da luz, alterados pela microestrutura, e seus efeitos na obtenção da curva SPR. Ainda é mostrado o resultado prático da obtenção do perfil em D para a fibra, onde são discutidos os métodos adotados e as características da fibra após a modificação da sua geometria.

Capítulo 4 – Conclusão: este Capítulo apresenta as considerações finais do trabalho e as propostas de continuidade em trabalhos futuros.

Referências: Por último são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas no trabalho.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste Capítulo, são fornecidos alguns conceitos sobre a tecnologia SPR, fibras ópticas microestruturadas e biossensores.

2.1 Ressonância de Plásmons de Superfície

Plásmons de superfície (*Surface Plasmons* – SPs) são oscilações dos elétrons livres em uma interface metal-dielétrico cuja permissividade do material da interface é positiva e negativa respectivamente. A ressonância de plásmons de superfície resulta da interação entre uma onda eletromagnética e os plásmons de superfície, gerando a onda de plásmons de superfície (*Surface Plasmon Wave* - SPW), também conhecida como polarização de plásmons de superfície (*Surface Plasmon Polariton* – SPP), na interface entre um dielétrico e um metal. A SPW é uma onda eletromagnética evanescente, de polarização TM, em que o vetor de campo magnético é perpendicular à direção de propagação da onda SPW e paralelo ao plano da interface (onda p-polarizada) [6], [7].

As primeiras observações deste efeito foram feitas por Robert Wood em 1902. Ao fazer medições da reflexão da luz em grades de difração metálicas, ele observou alternâncias de claro e escuro nas imagens obtidas que não puderam ser explicadas, chamando-as de “anomalias” [8]. Após isso, Maxwell Garnett e Mie, dentre outros, estudaram o espalhamento da luz em partículas esféricas. Porém, apenas em 1956, David Pyne realizou a descrição matemática dos plásmons de superfície [9]. A Tabela 2 apresenta um histórico das descobertas referentes ao fenômeno de ressonância de plásmons de superfície destacando os principais pesquisadores envolvidos nestas descobertas bem como o ano em que foram relatadas.

Tabela 2. Histórico das principais descobertas referentes ao fenômeno SPR.

Ano	Pesquisadores	Descoberta
1902	Robert Wood	Observou “anomalias” ao iluminar uma grade de difração metálica
1941	Fano	Concluiu que as “anomalias” estavam associadas com a excitação das ondas eletromagnéticas de superfície na grade de difração
1950	Ritchie et al.	Perceberam que as “anomalias” eram causadas pela interação da luz com elétrons livres na superfície metálica
1956	David Pines	Realizou a descrição matemática dos plásmons de superfície
1958	Thurbadar	Observou a curva de refletividade porém não a associou aos plásmons de superfície
1968	Otto, Kretschmann e Raether	Mostraram experimentalmente a excitação dos plásmons de superfície
1983	Liedberg et al.	Introduziram os primeiros biossensores SPR

O fenômeno SPR ocorre quando as frequências e os componentes paralelos da onda incidente TM e da onda SPW são acoplados. No caso da reflexão interna total atenuada (*Attenuated Total Internal Reflection – ATIR*), que ocorre na configuração de acoplamento com prismas, a ressonância de plásmons de superfície resulta na transferência de energia dos fótons incidentes para os plásmons de superfície, reduzindo a energia da onda refletida [6], [7]. A Figura 1(a) mostra o acoplamento das ondas eletromagnéticas com as oscilações dos elétrons livres do metal na superfície entre o metal e o dielétrico externo.

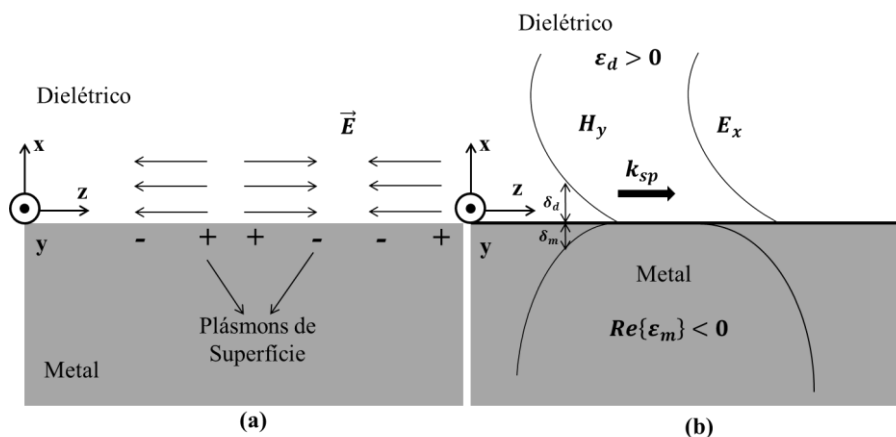


Figura 1. Plásmons de superfície propagando-se ao longo da interface metal-dielétrico, onde ϵ_m é a permissividade do metal, ϵ_d é a permissividade do dielétrico e a penetração do campo em cada elemento é dada por δ_d e δ_m , para o dielétrico e o metal, respectivamente; (a) linhas de campo elétrico e (b) distribuição do campo elétrico, E_x , e magnético, H_y , respectivamente.

Fonte: adaptada da referência [10].

Como pode ser visto na Figura 1(a), apenas a polarização ou os modos de propagação que possuem campo elétrico paralelo à superfície do metal são capazes de deslocar cargas elétricas de modo a formar distribuições de carga localizadas, e assim excitar os plásmos de superfície. Na Figura 1(b), pode-se observar que a máxima amplitude do campo ocorre na interface entre a camada do metal e do dielétrico e que decai exponencialmente em ambos os lados do metal e do dielétrico. A escala de decaimento do campo é determinada pela constante dielétrica do metal, a qual pode ser calculada pelo modelo de Drude, conforme a Equação (1) [11].

$$\epsilon_m(\omega) = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + j\omega_d)}, \quad (1)$$

em que, ϵ^∞ é a constante de alta frequência do dielétrico, ω é a frequência de radiação, ω_d é a frequência de amortecimento (*damping*) e ω_p é a frequência de plásmom de Drude. As frequências são dadas pelas Equações (2) e (3) [11].

$$\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

$$\omega_d = \frac{v_f}{R_{bulk}}, \quad (3)$$

nas quais, ε_0 é a permissividade do campo elétrico no vácuo, m_e , e , e N são definidos como a massa, a carga e a concentração dos elétrons livres, respectivamente, v_f representa a velocidade dos elétrons de energia de Fermi e R_{bulk} representa o percurso livre médio dos elétrons de condução do metal.

Este efeito resulta em um forte acoplamento entre a oscilação do plásmon e do campo eletromagnético, resultando na oscilação já conhecida como plásmon de superfície. Para a geração de oscilações das cargas livres na superfície do metal, apenas a luz incidente p-polarizada permite excitar os plásmons de superfície. A Equação (1) pode ser escrita em função do comprimento de onda, tornando-se [11]:

$$\varepsilon_m(\lambda) = 1 - \frac{\lambda^2 \lambda_c}{\lambda_p^2 (\lambda_c + j\lambda)}, \quad (4)$$

em que, λ_p e λ_c são os comprimentos de onda do plásmon e da colisão entre os fótons da fonte de luz e os elétrons excitados no metal, respectivamente.

Um parâmetro importante é a constante de propagação do meio, κ_i , que pode ser definida como na Equação (5):

$$\kappa_i = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_i} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_i} = \frac{2\pi}{\lambda} n_i, \quad (5)$$

em que, ε_i é a permissividade do meio onde se propaga a luz e $c = 1/\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}$ é a velocidade da luz, definida pelos parâmetros de permissividade (ε_0) e permeabilidade (μ_0) no vácuo, e n_i é o índice de refração do meio onde a luz se propaga [11].

De acordo com as equações de Maxwell e as correspondentes condições de contorno entre as interfaces, a constante de propagação, k_{sp} , da onda de plásmons de superfície que se propaga ao longo da interface entre o metal e o dielétrico semi-infinito pode ser descrita pela Equação (6) [11]:

$$k_{sp} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\lambda)\varepsilon_{ext}}{\varepsilon_m(\lambda) + \varepsilon_{ext}}}, \quad (6)$$

na qual, $\varepsilon_m(\lambda)$ representa a constante dielétrica do metal e ε_{ext} é a constante dielétrica do dielétrico. A Equação (6) é específica para camadas de metal-dielétrico semi-infinitas, porém, ela é aplicada para aproximações de acoplamento em prismas, como a configuração de Kretschmann [11].

Como é verificado pela Equação (4), a permissividade do metal tem partes real e imaginária, $\varepsilon_m(\lambda) = \varepsilon'_m(\lambda) + i\varepsilon''_m(\lambda)$, o que implica que na Equação (6). A constante de propagação do plásmon de superfície também é composta por uma parte real e outra imaginária. A parte imaginária de k''_{sp} representa a atenuação das ondas SPW devido às absorções do metal e à perda de radiação, e é escrita de acordo com a Equação (7) [11].

$$k''_{sp} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\varepsilon''_m(\lambda)}{2(\varepsilon'_m(\lambda))^2} \left(\frac{\varepsilon'_m(\lambda)\varepsilon_{ext}}{\varepsilon'_m(\lambda) + \varepsilon_{ext}} \right)^{3/2}. \quad (7)$$

A partir das Equações (5) – (7), podem-se construir as curvas de dispersão ou as constantes de propagação dos meios, como mostra a Figura 2. Sempre que a constante de propagação da luz no dielétrico externo (k_s) assume valores abaixo da constante de propagação do plásmon de superfície (k_{sp}) e abaixo da frequência do plásmon do metal (ω_p), não há excitação do plásmon de superfície. Para conseguir gerar o fenômeno SPR, portanto, é necessário aumentar o índice de refração do dielétrico externo, o que permite criar um sensor de medida de índice de refração de elevada sensibilidade [11].

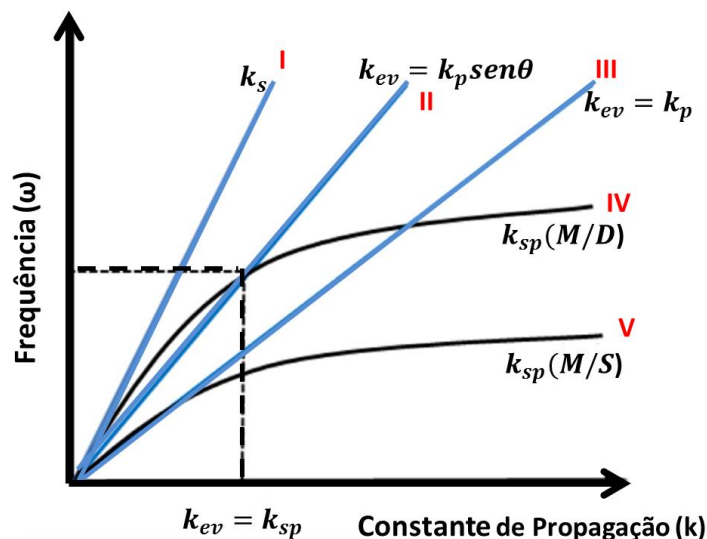


Figura 2. Constante de propagação em função da frequência. (I) – Onda luminosa incidente no meio dielétrico (k_s), (II) - onda evanescente (k_{ev}), III – onda evanescente igual à constante de propagação, (IV) - curva de dispersão da onda de plásmons de superfície para a interface metal-dielétrico (M/D), (V) - curva de dispersão para a interface metal-substrato (M/S).

Fonte: adaptada de [12].

Em combinação com a onda propagada, k_{sp} , que é a componente incidente paralela à interface metal-dielétrico, existe uma outra componente que é perpendicular à interface, k_x . Usando a Figura 1(b) como referência, e aplicando o teorema de Pitágoras e a lei de conservação de energia, pode-se escrever a constante de propagação na interface metal-dielétrico, como mostra a Equação (8) [12].

$$k^2 = k_{sp}^2 + k_{xi}^2, \quad (8)$$

para a qual, k_{xi} é um valor imaginário e é inferior à componente k_{sp} , o que permite concluir que existe uma diminuição exponencial do campo eletromagnético na direção x , que é dependente do meio em que a luz se propaga (metal ou dielétrico externo) [12].

Como pode ser observado na Figura 1(b) e na Figura 2, a distribuição do campo elétrico é assimétrica. A intensidade do campo elétrico possui sua maior concentração no dielétrico externo, uma vez que a profundidade de penetração da onda no dielétrico é muito superior a do metal. Assim, sempre que a espessura do metal é comparada com a profundidade de penetração da onda no metal, pode-se gerar a ressonância de plásmons de superfície. As pequenas variações do índice de refração perto da camada do metal afetam a intensidade de transmissão da luz, permitindo obter uma elevada sensibilidade [12].

Existem diversos métodos para gerar o fenômeno SPR em sensores, utilizando prismas, guias de onda, fibras ópticas convencionais ou microestruturadas. O princípio de funcionamento é o mesmo, ou seja, para uma variação do índice de refração do meio externo, consegue-se que o comprimento de onda ou a intensidade da luz mude. Os valores iniciais destes parâmetros são alterados conforme são variadas as características da interface metal-dielétrico M/D (tipo de material, espessura, entre outros) [12].

As configurações de Otto e Kretschmann utilizam um prisma como meio de propagação da luz para a construção do sensor. Neste tipo de configuração, aplica-se o método da reflexão total atenuada. A onda luminosa que se propaga incide no prisma e é refletida para a parte interna do prisma sempre que o ângulo crítico é definido pelo índice de refração do prisma e do metal, cumpra a condição de reflexão interna total. Ao mesmo tempo, é gerado um campo evanescente que consegue penetrar no metal com uma distância menor que 100 nm, nas condições adequadas, e penetrar até a região de interface entre o metal e o dielétrico externo, também sob condições adequadas, o que permite excitar o plásmon de superfície [12]. Para a análise de desempenho do sensor utilizando esse modelo, existem, dentre outros, o modo de interrogação espectral (*Spectral Interrogation Mode* – WIM), no qual, varia-se o comprimento de onda de operação utilizando uma fonte de luz policromática, e o modo de interrogação angular (*Angular Interrogation Mode* – AIM), com a variação dos ângulos de incidência, mantendo o comprimento de onda fixo por meio do uso de uma fonte monocromática [13], [14].

No caso da configuração de Kretschmann, a constante de propagação da onda evanescente na direção paralela à superfície do metal, k_{ev} , é dada pela Equação (9) [12]:

$$k_{ev} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_0} \sin\theta = k_p \sin\theta, \quad (9)$$

na qual, ε_0 refere-se à constante dielétrica da sílica (substrato) na região de incidência da luz, como mostra a Figura 3. O parâmetro θ é o ângulo de incidência da luz e d é a espessura do filme fino metálico. Apenas ondas com polarização TM podem excitar a SPW [12].

Na Figura 3(a) e (b), apresentam-se as duas configurações mais conhecidas de plásmons de superfície baseados em prisma. Na Figura 3(a) é mostrada a configuração proposta por Otto, no ano de 1968, em que um prisma (ε_0) é seguido de um dielétrico (ε_s), normalmente o ar, que o separa do metal. Quando a luz incide na interface prisma-ar, o campo evanescente é acoplado a partir do plásmon de superfície entre a interface ar-metal. A dificuldade desta

configuração é a sua implementação prática, dada a dificuldade de colocar o metal a uma distância pequena, por exemplo 200 nm, do prisma [12].

A segunda configuração é conhecida como configuração de Kretschmann, estudada no ano de 1968, sendo até hoje a configuração mais utilizada para gerar a excitação do plásmom de superfície na película do metal. Como é mostrado na Figura 3(b), a camada de metal encontra-se localizada imediatamente após o prisma, facilitando a construção dos dispositivos, onde o dielétrico é colocado após o metal [12].

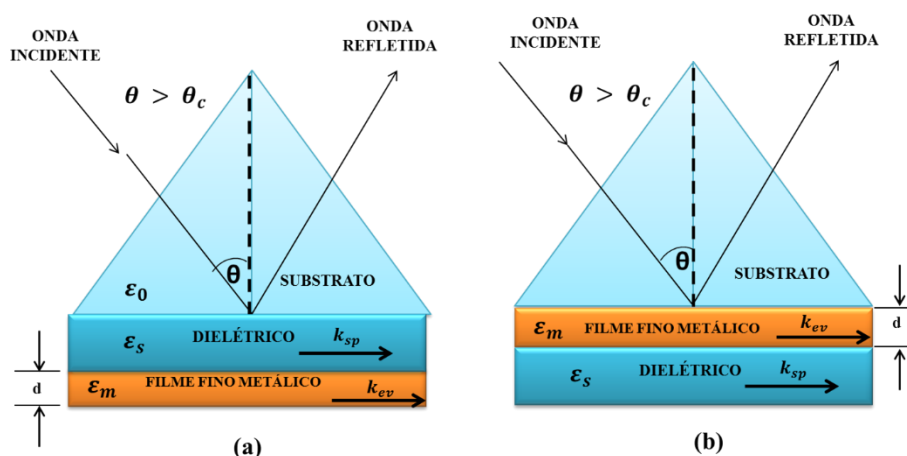


Figura 3. Diagrama esquemático das configurações de Otto (a) e Kretschmann (b).
 Fonte: adaptada de [12].

A ressonância de plásmom de superfície ocorre quando o número de onda da onda evanescente é acoplado com o número de onda da onda de plásmom de superfície com um ângulo de incidência específico. A condição de ressonância para o fenômeno SPR é dada pela Equação (10) [12]:

$$\frac{\omega}{c} \text{sen} \theta_{res} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_s}{\epsilon_0 (\epsilon_m + \epsilon_s)}}, \quad (10)$$

em que, θ_{res} é o ângulo de ressonância. Esta condição de ressonância é também o princípio dos sensores SPR, onde o índice de refração do analito pode ser mensurado com a detecção do ângulo de ressonância em um certo comprimento de onda incidente (interrogação angular), ou com a detecção do comprimento de onda de ressonância em função de um determinado ângulo de incidência (interrogação espectral) [12].

As condições de ressonância descritas podem ser claramente visualizadas por meio da Figura 2, onde as curvas da constante de propagação da onda de plásmons de superfície e da onda evanescente cruzam-se em muitas posições entre $k_{ev} = k_p \sin\theta$ e $k_{ev} = k_p$, tais como para várias configurações de ângulo de incidência e frequência (θ, ω).

Isto mostra que o acoplamento entre a onda evanescente (k_{ev}) e a onda de plásmons de superfície na interface metal-dielétrico (M/D), depende do ângulo de incidência e da frequência da fonte de luz. Outra característica relevante é que a onda de plásmons de superfície na interface metal-substrato (M/S) localiza-se à direita da constante máxima de propagação da onda evanescente ($k_{ev} = k_p$), assim as duas curvas nunca se cruzam. Isto implica que a ressonância de plásmons de superfície nunca ocorrerá na interface entre o metal e o substrato (prisma, fibra óptica) [12].

2.2 Fibras Ópticas Microestruturadas

Os primeiros trabalhos sobre fibras de cristais fotônicos foram publicados em meados de 1997, tendo como interesse na época o estudo do controle da dispersão cromática e da óptica não linear neste tipo inovador de fibra óptica. Por volta de 2005, novos estudos apresentaram a possibilidade de utilizar as PCFs na fabricação de novos dispositivos ópticos e sensores, trazendo significativas inovações e abrindo a oportunidade da aplicação dessas fibras em diversas áreas tecnológicas, como a fotônica e áreas correlatas.

As principais aplicações das fibras ópticas concentram-se na área de telecomunicações, porém, em outras áreas, elas apresentam grande potencial. Os guias de onda ópticos convencionais guiam a luz graças ao fenômeno de Reflexão Interna Total (RIT). Para atingir a RIT, estes guias de onda precisam de um maior valor de índice de refração no núcleo, em relação ao da casca. No final dos anos 90, houve uma evolução nos projetos de fibras ópticas, possibilitando controlar o guiamento da luz por um novo mecanismo físico, o efeito de *bandgap* fotônico [15], [16].

Em 1991, surgiu a ideia de que o conceito de propagação da luz nas chamadas bandas proibidas presentes em estruturas periódicas poderia ser estendido à propagação em todas as direções, surgindo assim, fibras ópticas construídas a partir de um novo material: os cristais fotônicos. A primeira fibra de cristal fotônico projetada surgiu da ideia de confinar a luz em um núcleo oco, cercado por capilares de cristal fotônico 2D dispostos ao longo da fibra. Esse arranjo possibilitaria o chamado *photonic bandgap*, que impediria a fuga da luz do núcleo oco

revestido com as hastes construídas a partir do cristal fotônico, impedindo a reflexão interna total na fibra [15], [16]. Este novo tipo de fibra óptica, chamado de Fibra de Cristal Fotônico (*Photonic Crystal Fiber* - PCF) foi proposto em meados de 1996 como um guia de onda de baixa atenuação, tornando-se cada vez mais sofisticado em termos de técnicas de fabricação e de possíveis aplicações.

A microestrutura periódica destas fibras é obtida com tamanha precisão de modo que as propriedades ópticas como dispersão, birrefringência, não-linearidades, além da largura dos furos que conferem as propriedades típicas de uma fibra de cristal fotônico possam ser controladas, expandindo suas possibilidades de utilização, por meio da melhoria de propriedades já existentes e do surgimento de novas funcionalidades, como o guiamento da luz com baixa atenuação em um núcleo oco. Assim, as fibras ópticas de cristais fotônicos apresentam uma escala periódica de comprimentos de onda em toda a sua extensão. A necessidade da periodicidade e regularidade dos furos de ar existentes são fatores essenciais para as PCFs [15], [16].

O núcleo de uma PCF é formado a partir de um elemento de cristal fotônico, baseado em materiais e geometrias variados, possibilitando a propagação da luz por diferentes mecanismos, e não só por reflexão interna total. Como resultado desse processo, este tipo de fibra está revolucionando a tecnologia das fibras ópticas por apresentar novos graus de liberdade no projeto, fabricação e, conseqüentemente, aplicações, o que permite a análise de efeitos de temperatura e pressão na fibra, ou seja, o ajuste de suas propriedades ópticas e mecânicas [15], [16].

As PCFs são classificadas em três grupos: PCFs de núcleo sólido, que guiam a luz por reflexão interna total (RIT); PCFs de núcleo oco, que guiam a luz por *bandgap* fotônico, e as PCFs híbridas, que realizam a propagação da luz utilizando os dois mecanismos citados, simultaneamente [15], [16]. A Figura 4 apresenta os diferentes tipos de geometria das estruturas periódicas: unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais, respectivamente [17].

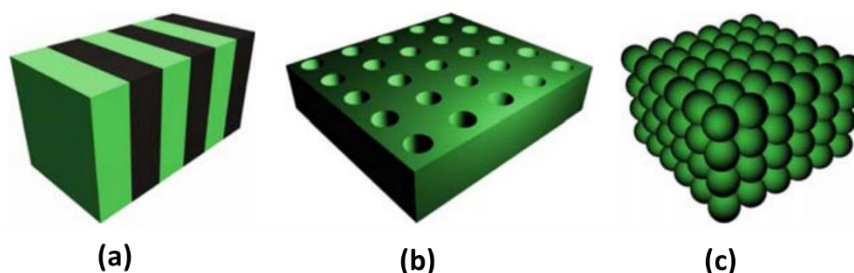


Figura 4. Exemplos de cristais fotônicos com geometrias em 1D (a), 2D (b) e 3D (c).

Fonte: [17].

2.3 Princípio da Ressonância de Plásmons de Superfície em Biossensores

A ressonância de plásmons de superfície tem sido utilizada como um método de detecção principalmente nas três últimas décadas, como uma plataforma de detecção de interações biomoleculares adequada e confiável para análises clínicas. A técnica possibilita a medição de interações em tempo real, com alta sensibilidade e sem a necessidade de marcadores [19].

Em pesquisas biomédicas, foram desenvolvidas diversas estratégias para marcação e caracterização de proteínas com relação à sua estrutura, flexibilidade e interação com outras proteínas. Essas estratégias são utilizadas para produzir a ligação covalente dos marcadores (biotina, radioisótopos, enzimas) em biomoléculas alvo (proteínas e nucleotídeos). Estudos constataram que o uso de marcadores moleculares pode causar mudanças estruturais nas configurações, afetando a afinidade das moléculas rotuladas com suas biomoléculas alvo, o que é um desafio para a obtenção de respostas precisas e confiáveis nas medições [19], [20]. A Figura 5 apresenta o diagrama de aplicações do fenômeno SPR em biossensores.

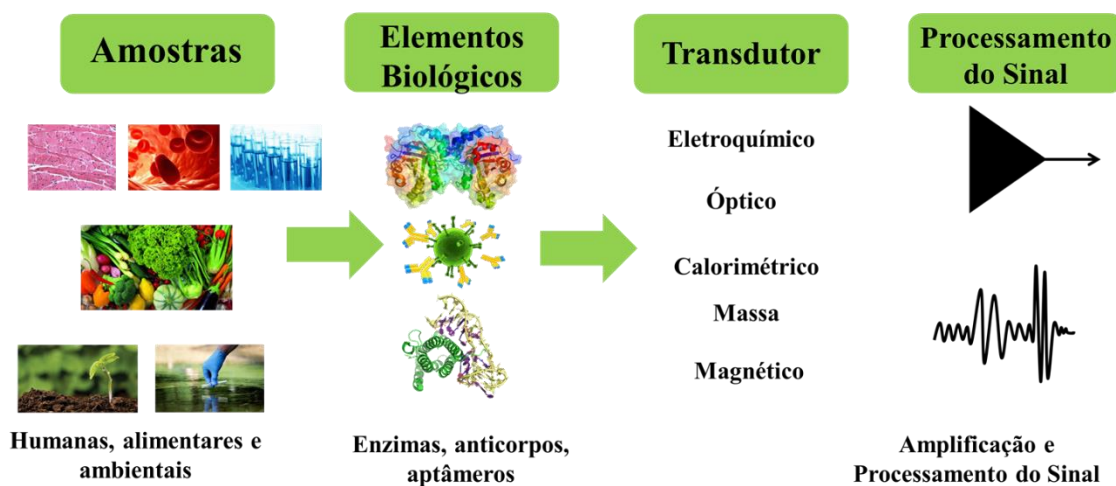


Figura 5. Aplicação do fenômeno SPR em biossensores.

Fonte: Autoria Própria.

A detecção sem marcação elimina a necessidade de marcadores ou corantes especializados, permitindo a medição da sensibilidade dos analitos alvo e possibilitando a utilização de biomoléculas nativas, sendo assim, biologicamente relevante para abordagens de

sensoriamento. Dentre os diversos métodos de detecção para biossensores estudados nas últimas décadas, a técnica de ressonância de plásmos de superfície mostrou-se uma alternativa livre de marcação para monitoração de interações biomoleculares em tempo real [18], [21].

Desde a sua introdução no início dos anos 1990, a técnica SPR tem mostrado ser uma das tecnologias mais relevantes para a determinação de especificidades, afinidade e parâmetros cinéticos durante a ligação de macromoléculas em diversos tipos de ligações, incluindo as ligações entre proteínas, proteínas e DNA, enzimas, membranas, vírus e diversos outros. Esta técnica óptica mede as variações no índice de refração nas proximidades de camadas finas de metal ou nanopartículas metálicas em resposta às interações biomoleculares [22]-[24].

O princípio de funcionamento de biossensores SPR baseia-se na imobilização de agentes tais como anticorpos, enzimas, peptídeos e DNA na superfície metálica, fazendo-se fluir a solução das amostras por essa região, denominada região sensora. As variações no ângulo SPR, que é o ângulo onde a refletividade possui seu menor valor, pode ser determinado através da variação do ângulo de incidência e pelo registro da intensidade da luz refletida durante as reações de ligação biológica entre as diversas biomoléculas [25].

Estudos contínuos têm sido desenvolvidos no sentido de aprimorar o potencial de aplicação do SPR em biossensores, utilizando mecanismos de obtenção do efeito que aumentem a eficácia da técnica, aplicando-a consequentemente em áreas biomédicas, ambientais e industriais. A literatura tem documentado aplicações do SPR no diagnóstico de doenças, na descoberta de novas drogas e fármacos, na detecção de patógenos em alimentos, dentre diversas outras aplicações, tornando a SPR uma das mais versáteis técnicas para a construção de biossensores, fornecendo excelente desempenho analítico em termos de alta sensibilidade e resposta rápida sem a necessidade de marcadores e em tempo real [26], [27].

2.4 Sensores SPR construídos a partir de PCF com perfil em “D”

O potencial das fibras microestruturadas tem sido explorado nos últimos anos para aplicações em sensores baseados no princípio SPR. A Figura 6 apresenta exemplos de configurações utilizadas em sensores SPR construídos a partir de PCFs, na qual, em (a) é mostrada uma estrutura hexagonal com dois anéis de capilares circundando o núcleo. Nesta estrutura, camadas de ouro e um líquido não especificado foram inseridos seletivamente no segundo anel dos capilares da fibra. Existe ainda um capilar central de dimensões menores que os demais, utilizado para facilitar o acoplamento de fase entre os modos propagados. Ainda

nesta estrutura, o *pitch* (distância centro a centro entre dois capilares) é de 2 μm , e o diâmetro dos furos, d_c , d_1 e d_2 , apresentados como valores múltiplos do *pitch* são, respectivamente, $0,45\Lambda$, $0,6\Lambda$ e $0,6\Lambda$. A espessura da camada de ouro inserida nos capilares é de 40 nm. Esta estrutura foi proposta em 2007 por Hassani e seu grupo de pesquisadores [28].

A partir da configuração mostrada na Figura 6(a), diversas outras foram propostas. Na Figura 6(b), é apresentada uma configuração sensora construída a partir de uma PCF de núcleo oco, proposta para sensoriamento de índices de refração. Esta configuração foi proposta em 2015 [29] e consiste em um núcleo oco preenchido com um líquido não especificado e circundado por nanofios de prata.

A estrutura mostrada na Figura 6(c) ilustra uma PCF de núcleo oco com perfil em “D”. Esta fibra foi proposta por [30] e alguns outros pesquisadores com certas variações na geometria e pode ser construída também com PCFs de núcleo sólido. Na Figura 6(d), é apresentada uma estrutura de quatro capilares circundados por um anel de ouro e um revestimento de Ta_2O_5 , proposta também em 2015 [31]. Por último, a Figura 6(e) mostra uma configuração sensora construída a partir de uma PCF em que a amostra é detectada na superfície externa da estrutura dos capilares que se apresentam com diâmetros irregulares. Esta configuração foi apresentada em 2016 [32].

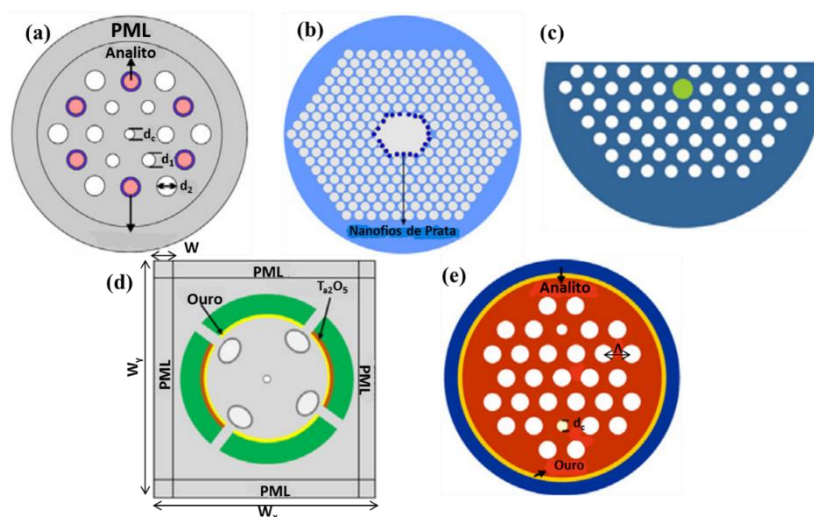


Figura 6. Diagrama estrutural de alguns biochips SPR construídos a partir de PCFs, (a) PCF hexagonal com dois anéis de capilares; (b) PCF hexagonal de núcleo oco preenchido circundado por nanofios de prata e preenchido por líquido; (c) PCF com perfil em “D”; (d) Estrutura com quatro capilares e revestimento de diferentes metais; (e) PCF com capilares de diferentes diâmetros e mecanismo externo de detecção.

Fonte: adaptada de [28]-[32].

As PCFs com perfil em “D” têm atraído a atenção de estudos para aplicações em sensoriamento SPR. Nesta configuração, a fibra é polida removendo-se parte da casca, onde

será depositado o filme metálico. Neste tipo de fibra, a camada metálica é posta muito próxima ao núcleo, promovendo uma forte interação com a amostra a ser analisada pelo sensor. Foi constatado que esta configuração promove um aumento no desempenho do sensor devido às configurações da deposição do metal externo à fibra [33]. Recentemente, diversos tipos de sensores SPR utilizando PCFs com perfil em “D” têm sido relatados.

Um exemplo de PCF com perfil em “D” é mostrado na Figura 7, na qual, os capilares são dispostos em uma geometria hexagonal, onde pode ser visto o filme fino metálico depositado sobre a face lixada da fibra [34].

A configuração mostrada na Figura 7 é o diagrama esquemático do escopo deste trabalho, na qual d representa o diâmetro dos capilares, Λ representa a *pitch* e d_c representa o diâmetro do núcleo da fibra. De acordo com a literatura estudada, constatou-se que o perfil em “D” facilita a implementação prática, pois a detecção é feita de forma externa à fibra de modo que não haja preocupação com preenchimento dos capilares ou método de deposição interna, tendo em vista as dimensões micrométricas da PCF.

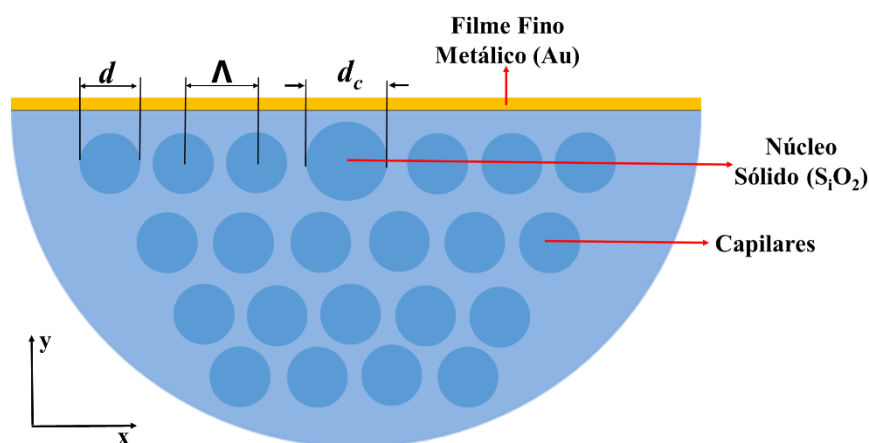


Figura 7. Esquema de um biochip óptico construído a partir de uma fibra microestruturada de núcleo sólido com perfil em “D” na qual d representa o diâmetro dos capilares, d_c representa o diâmetro do núcleo e Λ representa o *pitch*.

Fonte: Adaptada de [37].

A modificação da geometria da fibra altera a resposta do sensor, por exemplo, o aumento na profundidade do lixamento faz com que o comprimento de onda ressonante tenha sua frequência variada. Dessa forma, estas fibras podem ser ajustadas para operar em diferentes comprimentos de onda de acordo com a necessidade da aplicação a que elas forem destinadas [35].

Além disso, conforme mencionado, quanto mais lixada a face da fibra, mais a superfície metálica se aproxima do núcleo, permitindo forte acoplamento entre o modo propagado no núcleo e o analito. Utilizando essa configuração, pesquisadores chegaram a um sensor cuja sensibilidade é de 7300 nm/RIU e a figura de mérito é de 216 [36], [37]. O conceito de figura de mérito é mostrado no Capítulo 3 Também foi relatada a simulação numérica para PCFs em formato de “D” de núcleo oco, onde um líquido de alto índice de refração ($RI = 1,39$) foi inserido no núcleo oco da PCF, obtendo-se uma sensibilidade de 6430 nm/RIU na faixa de operação de 1,33 – 1,34. Isto mostra que o valor imaginário máximo para o índice de refração efetivo é de $n_{eff} = 2,5 \times 10^{-5}$, o que indica que as perdas foram de aproximadamente 19,9 dB/cm no comprimento de onda de 684,6 nm [36]–[38]. Estudos atuais mostram a aplicação de PCFs em formato de “D” em biossensores, utilizando uma combinação de grafeno e prata na configuração da região sensora, como mostra o esquema apresentado na Figura 8.

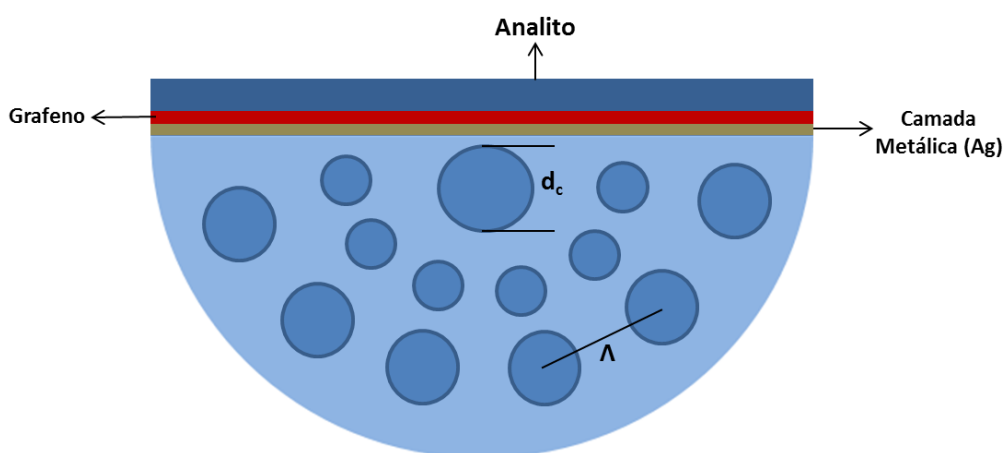


Figura 8. Esquema de um biochip óptico construído a partir de uma fibra microestruturada de núcleo oco com perfil em “D”.

Fonte: adaptada de [39].

Como pode ser visto na Figura 7, o primeiro anel da microestrutura é formado por capilares cujos diâmetros são menores que os do segundo anel. Este arranjo foi feito para se obter um melhor acoplamento entre a polarização de plásmons de superfície e o modo propagado no núcleo, cujo diâmetro é representado na Figura 7 por d_c [37]–[39].

Em sequência ao estudo e desenvolvimento de sensores SPR em fibras de cristais fotônicos com perfil em “D”, foi demonstrada por [41] uma configuração de PCF de núcleo sólido que apresentou uma resolução de $9,8 \times 10^{-6}$ RIU. Nesta configuração, foram excluídos alguns anéis de capilares próximos ao núcleo com o intuito de aumentar a excitação dos elétrons na superfície metálica. Este arranjo resultou na obtenção de uma perda máxima de 70 dB/nm em um comprimento de onda de 650 nm, com um analito cujo índice de refração é de

1,36. Este estudo ainda comparou as configurações em “D” entre fibras convencionais e PCFs. A sensibilidade e resolução obtidas nas fibras convencionais e de cristais fotônicos foram de $2,8 \times 10^3$ nm/RIU e $3,6 \times 10^{-5}$ RIU e 10×10^3 nm/RIU e $9,8 \times 10^{-6}$ RIU, respectivamente [37]–[39].

2.4.1 Metodologia de Projeto do Sensor Óptico PCF-SPR

Este trabalho objetiva o estudo e o desenvolvimento de um *biochip* SPR em fibras ópticas microestruturadas. Para tanto, foi desenvolvido o modelamento matemático para a realização de uma análise paramétrica das características envolvidas na construção do sensor, com respeito ao substrato óptico, definindo parâmetros de propagação e uma forma de deposição do metal e utilização da geometria microestruturada no desenvolvimento da estrutura sensora, chamada de *biochip* óptico. O estudo envolveu simulações e comparações com modelos de sensores já existentes com algumas topologias propostas e já citadas.

A estratégia de projeto de sensores PCF-SPR adotada neste trabalho tem como objetivo garantir um acoplamento eficiente entre o modo propagado no núcleo da fibra de cristal fotônico e o modo de plásmon de superfície através da otimização da estrutura do *biochip*.

Sabe-se que o desempenho dos sensores PCF-SPR é notavelmente dependente das estruturas que os formam. Assim, uma pequena alteração na estrutura pode causar variações significativas no desempenho do sensor, como mostram os trabalhos citados em [29]–[33].

Portanto, torna-se necessário investigar a influência de diversos parâmetros no desempenho dos sensores SPR, por meio de uma investigação numérica sistemática, que tem como objetivo proporcionar a concepção de *biochips* SPR em fibras microestruturadas.

Através da expansão da função de propagação da luz extraída da equação de onda, pode-se estimar as propriedades modais como atenuação, dispersão e birrefringência, tendo aplicação complexa em termos de simulação em fibras microestruturadas. Muitos estudos têm sido publicados utilizando diversos métodos e técnicas de análise destas estruturas. Esta Seção apresenta o embasamento matemático utilizado no estudo da propagação da luz em fibras microestruturadas levando em conta a sua geometria peculiar.

Para analisar os fenômenos de reflexão e difração em um ângulo arbitrário, é utilizada a técnica FDTD. Esta técnica é bastante relevante e versátil e foi introduzida e adaptada para as PCFs. Este trabalho utiliza a abordagem numérica e computacional, com a qual, por meio de *softwares* de simulação de diferenças finitas no tempo foram simuladas e observadas as

propriedades das fibras de cristais fotônicos com e sem o material plasmônico que caracteriza o *biochip* SPR.

A formulação matemática adotada nas simulações teve como base a descrição clássica da equação de onda oriunda das equações de Maxwell, em que a função dielétrica do material foi obtida de acordo com a equação de onda para o campo elétrico na forma vetorial como mostra a Equação (11) [42].

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r}) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (11)$$

em que, ε é a função dielétrica que varia de acordo com o tipo de material e \mathbf{r} é a direção de propagação da onda, utilizado para caracterizar a função dielétrica da onda em função do material da fibra.

Em uma fibra cuja geometria apresenta um r paralelo ao eixo da mesma tem-se que $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r}_\perp)$, em que usualmente são obtidas soluções na forma de onda plana dadas por $e^{i(\beta r_\parallel - \omega t)}$, cujo objetivo é calcular a relação de dispersão $\omega(\beta)$.

A literatura mostra que existem diversas abordagens que podem ser utilizadas para solucionar a Equação (11), incluindo elementos finitos, onda plana, multipolos. Esses métodos numéricos são necessários quando se objetiva resultados quantitativos confiáveis do ponto de vista matemático, porém, nem sempre as formulações matemáticas podem representar fielmente as interações físicas. Dessa forma, este trabalho é embasado em formulações de aproximações já utilizadas por diferentes autores que trabalham com o escopo deste estudo [42], [43].

Conforme já mencionado, as características geométricas da fibra microestruturada influenciam diretamente nos efeitos da luz propagada pela mesma, bem como na interação entre a onda luminosa e os elétrons na superfície metálica do *biochip* óptico, denominada região sensora.

Além da quantidade de capilares, do seu diâmetro e disposição na fibra, outro parâmetro influenciador na obtenção da curva SPR é o *pitch* (Λ – distância centro a centro entre dois capilares). De acordo com o comprimento de onda utilizado na fonte luminosa, o *pitch* pode apresentar significativa influência na propagação da luz [42].

Sabe-se que as fibras microestruturadas podem propagar ondas em uma ampla faixa do espectro eletromagnético que se estende da região visível ($0,5 \mu m$) até o ultravioleta ($0,01 \mu m$). Este trabalho analisa o acoplamento modal e a refletividade de uma fonte luminosa

de 800 nm, ou seja, situações em que $\Lambda \ll \lambda$. O fato de que a matéria prima da fibra possui uma função dielétrica superior à do ar permite que sejam realizadas as aproximações citadas, tendo como base a equação de onda. Os efeitos dessas variações são mostrados no Capítulo 4.

Matematicamente, a aproximação da equação de onda para fibras microestruturadas é obtida pela imposição de uma região de contorno em que o campo elétrico é nulo nas interfaces de ar ($\delta\Omega$). Uma vez que o campo elétrico, representado pelas relações de auxiliares é dado por $\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}$ não apresenta divergências, tem-se que $0 = \varepsilon\nabla \cdot \mathbf{E} + \mathbf{E} \cdot \nabla\varepsilon \approx \varepsilon\nabla \cdot \mathbf{E}$, reduzindo a Equação (11) a [43]:

$$-\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}) \approx \varepsilon_b \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{E}(\mathbf{r})|_{r \in \delta\Omega} = 0, \quad (12)$$

na qual, $\varepsilon_b \gg 1$, e as soluções para a onda plana, na forma $e^{i(\beta r_{\parallel} - \omega t)}$, ao longo do eixo da fibra, são dadas por (13) [43]:

$$-\nabla_{\perp}^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}_{\perp}) + \beta^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}_{\perp}) \approx \varepsilon_b \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}_{\perp}), \quad \mathbf{E}(\mathbf{r}_{\perp})|_{r_{\perp} \in \delta\Omega} = 0, \quad (13)$$

em que, ∇_{\perp}^2 é o Laplaciano em duas dimensões no plano transversal.

A natureza escalar da Equação (13) torna o problema passível de aproximações usuais para escalares existentes na matemática. Dessa forma, a Equação (13) é representada como na Equação (14) [43]:

$$\nabla_{\perp}^2 \Psi(\mathbf{r}_{\perp}) + \varepsilon(\mathbf{r}_{\perp}) \frac{\omega^2}{c^2} \Psi(\mathbf{r}_{\perp}) \approx \beta^2 \Psi(\mathbf{r}_{\perp}), \quad (14)$$

aplicada, neste trabalho, a PCFs que operam em comprimentos de onda curtos (1550 nm).

Quando a Equação (13) serve para aproximar o campo e a função dielétrica dos capilares com as condições de contorno, obtendo-se E igual a zero na interface preenchida por ar (capilares), nota-se, neste caso, que se torna equivalente à Equação (14), em que Ψ é zero na interface preenchida por ar. A equação escalar, apresentada em (13), pode ser separada, obtendo-se, como resultado desta separação de variáveis, a Equação (15) [43].

$$\omega = \sqrt{\Omega_{\perp}^2 + \Omega_{\parallel}^2} = \sqrt{\Omega_{\perp}^2 + \left(\frac{c\beta}{n_b}\right)^2}, \quad (15)$$

na qual, $\Omega_{\parallel} = \frac{c\beta}{n_b}$, é a frequência associada à propagação longitudinal da onda plana com a relação de dispersão, por exemplo, $(\Omega_{\parallel} \propto \beta)$ e Ω_{\perp} é a frequência associada com a localização da luz confinada na microestrutura da fibra; n_b é o índice de refração do material base da fibra, e varia arbitrariamente de acordo com o tipo de material, este índice de refração também está associado à frequência de propagação da onda plana.

Estes cálculos são permitidos graças à condição de fronteira de Dirichlet presente na Equação (13), podendo ser generalizada para fibras microestruturadas [43].

Outro fator de relevante importância no estudo da propagação da luz nas geometrias propostas são os modos propagados. Este estudo foi realizado através de uma variação das diferenças finitas para calcular o modo fundamental propagado na fibra (*Eigenmode Problem*). A Equação (15) foi reescrita como em (16) [43]:

$$\omega = \frac{c}{n_b} \sqrt{\gamma^2 \Lambda^{-2} + \beta^2}, \quad (16)$$

para a qual, γ é um valor adimensional que caracteriza o confinamento da luz na fibra. Esta grandeza tem concepção puramente geométrica, sendo dessa forma dependente apenas do diâmetro normalizado do capilar, dado por $\frac{d}{\Lambda}$, em que, d = diâmetro do capilar, e $\Lambda = pitch$, conforme mencionando anteriormente.

Ainda, a partir da Equação (13), tem-se que γ é um autovalor para o modos, representado pela equação bidimensional de Schrödinger, mostrada em (17)[43]:

$$-\Lambda^2 \nabla_{\perp}^2 \Psi(\mathbf{r}_{\perp}) = \gamma^2 \Psi(\mathbf{r}_{\perp}), \quad \Psi(\mathbf{r}_{\perp})|_{\mathbf{r}_{\perp} \in \delta\Omega} = 0. \quad (17)$$

A função de onda (Ψ) sujeita-se a condições rigorosas de fronteira, correspondendo à uma barreira de potencial infinito na região dos capilares. Dessa forma, o cálculo das propriedades de dispersão óptica na PCF podem ser obtidos a partir da Equação (17) [43].

As equações matemáticas apresentadas nesta Seção foram utilizadas na revisão sistemática da geometria da fibra microestruturada proposta e das PCFs convencionais. A

solução da Equação (17) para o modo fundamental propagado na fibra foi obtida através de métodos computacionais.

Os modos de propagação são elementos chave que caracterizam a propagação em fibras ópticas. O mesmo conceito aplica-se às fibras microestruturadas. Em um único capilar, a equação de onda obedece às condições de fronteira influenciadas pelo índice de refração efetivo do material de acordo com a Equação (18) [43]:

$$-\Lambda^2 \nabla_{\perp}^2 \Psi(\mathbf{r}_{\perp}) = \gamma_{casca}^2 \Psi(\mathbf{r}_{\perp}) \quad (18a)$$

$$(\mathbf{r}_{\perp})|_{\mathbf{r}_{\perp} \in \partial\Omega} = \mathbf{n} \cdot \nabla \Psi(\mathbf{r}_{\perp})|_{\mathbf{r}_{\perp} \in \partial\tilde{\Omega}}, \quad (18b)$$

em que, \mathbf{n} é um vetor unitário normal à região de contorno dada por $\partial\tilde{\Omega}$.

A Figura 9 apresenta o diagrama esquemático que representa a função da equação de onda, apresentada na Equação (18), em que é analisado o *pitch* em função do diâmetro do capilar, a fim de que possa ser simulado o comportamento da luz propagante em cada um dos capilares. Os cálculos são os mesmos, independentemente da quantidade de capilares existentes na fibra. Computacionalmente, é projetada uma malha para cada capilar. As condições de contorno de Dirichlet são aplicadas dentro e fora da estrutura, representadas por $\partial\Omega$ e $\partial\tilde{\Omega}$, respectivamente [43].

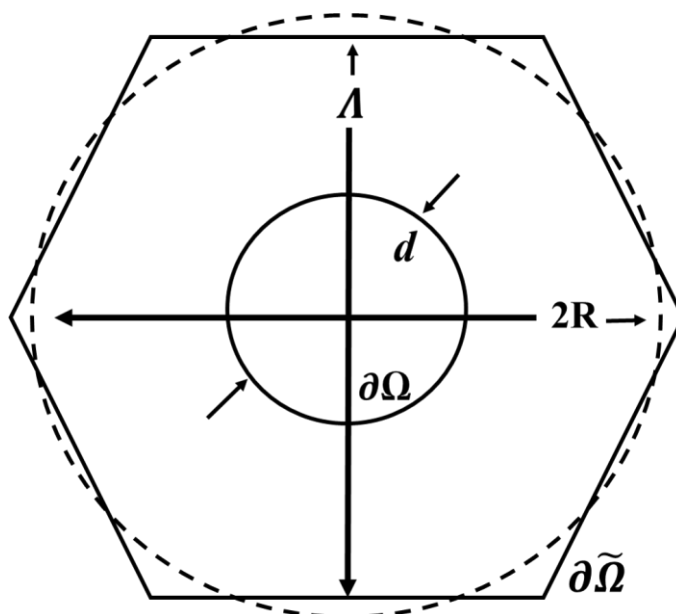


Figura 9. Modelo de célula unitária hexagonal utilizada na análise da propagação da luz em um capilar.
Fonte: Autoria Própria.

Portanto, a partir da análise das equações de propagação em fibras microestruturadas, chegou-se à conclusão de que é necessária a resolução de um problema de autovalor em um domínio que tem como principais variáveis o diâmetro do capilar e o *pitch*. Isto deixa o Laplaciano e as condições de contorno invariáveis, transformando a forma hexagonal do cristal fotônico que constitui a fibra em uma estrutura passível de ser representada por uma equação simples para cada capilar, conforme mostrado na Equação (19) [43].

$$R = \Lambda \sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2\pi}} \simeq 0,53\Lambda. \quad (19)$$

O valor obtido com a Equação (19) representa a área da célula unitária do capilar. Para calcular a equação de autovalor em coordenadas radiais e, finalmente, analisar-se os modos propagados na fibra, é utilizada a Equação (20) [43].

$$-\Lambda^2(\partial_r^2 + r^{-1}\partial_r)\Psi(r) \approx \gamma_{casca}^2 \Psi(r), \quad \Psi\left(\frac{d}{2}\right) = \Psi'(R) = 0. \quad (20)$$

A solução é obtida através da combinação linear das funções de Bessel J_0 e Y_0 , e o autovalor é determinado através das raízes da Equação (21) [43].

$$J_1\left(\frac{3^{\frac{1}{4}}}{\sqrt{2\pi}}\gamma_{casca}\right)Y_0\left(\frac{1}{2}\frac{d}{\Lambda}\gamma_{casca}\right) = J_0\left(\frac{1}{2}\frac{d}{\Lambda}\gamma_{casca}\right)Y_1\left(\frac{3^{\frac{1}{4}}}{\sqrt{2\pi}}\gamma_{casca}\right). \quad (21)$$

Geralmente, a Equação (21) só apresenta solução no ponto em que:

$$\left\{\frac{d}{\Lambda}, \gamma_{casca}^2\right\} = \left\{2\frac{3^{\frac{1}{4}}}{\sqrt{2\pi}}\frac{\alpha_{0,1}}{\alpha_{1,1}}, \frac{2\pi}{3^{\frac{1}{2}}}\alpha_{1,1}^2\right\} \simeq \{0,66; 53,26\}, \quad (22)$$

na qual, α representa os coeficientes dos modos propagados e n e m são a n -ésima função de Bessel com sua m -ésima raiz, respectivamente. Por exemplo, $J_n(\alpha_{n,m}) = 0$. Particularmente, tem-se que $\alpha_{0,1} \simeq 2,405$ e $\alpha_{1,1} \simeq 3,8317$.

Expandindo ambos os lados da Equação (21) em função do ponto de primeira ordem em ambos γ_{casca} e $\frac{d}{\Lambda}$, obtém-se uma equação em que o γ_{casca} pode ser isolado obtendo-se assim uma solução analítica aproximada na forma da Equação (23) [43].

$$\gamma_{casca}^2 \simeq \left(C_1 + \frac{C_2}{C_3 - d/\Lambda} \right)^2, \quad (23)$$

para a qual, os valores de C_1 , C_2 e C_3 (coeficientes da função de Bessel) são, aproximadamente, -0,2326, 2,7040 e 1,0181, respectivamente.

Em fibras ópticas, as propriedades de dispersão geralmente são apresentadas em função do índice de refração efetivo, $n_{eff} = c\beta/\omega$, versus o comprimento de onda no espaço livre, $\lambda = c2\pi/\omega$. A partir da Equação (16), tem-se que [43]:

$$n_{eff} = n_b \sqrt{1 - \frac{\gamma^2}{4\pi^2 n_b^2} \left(\frac{\lambda}{\Lambda} \right)^2}. \quad (24)$$

A Equação (24) está de acordo com a literatura que diz que n_{eff} aumenta quando o comprimento de onda é diminuído aproximando-se de n_b (índice de refração da sílica) em PCFs de sílica.

As principais características que descrevem o desempenho de um biossensor SPR são: sensibilidade, linearidade, resolução, acurácia, reprodutibilidade, faixa dinâmica, limite de detecção e limite de quantificação. A sensibilidade é a taxa de variação da saída do sensor de acordo com a variação no mensurando. Em sensores SPR que utilizam o modo de interrogação angular, a sensibilidade é obtida por meio da Equação (25) [44].

$$\left(\frac{\delta\theta_r}{\delta n_{ef}} \right)_{substrato} = \frac{1}{n_p \cos\theta_r} = \frac{1}{\sqrt{n_s^2 - n_{ef}^2}}, \quad (25)$$

em que, θ_r é ângulo de reflexão e n_s é o índice de refração do substrato óptico.

Na interrogação por comprimento de onda, a sensibilidade no guia de ondas óptico é dada pela Equação (26) [44].

$$\left(\frac{\delta\lambda_r}{\delta n_{ef}}\right)_{\text{guia de ondas}} = \frac{1}{\frac{dn_{wg}}{d\lambda} - \frac{dn_{ef}}{d\lambda}}, \quad (26)$$

na qual, $\frac{dn_{ef}}{d\lambda}$ e $\frac{dn_{wg}}{d\lambda}$ representam a dispersão para o índice efetivo do plásmon de superfície e a dispersão cromática do guia de ondas, respectivamente.

Além da refletividade mínima, que determina o parâmetro conhecido como posição de ressonância, há as características da curva α e β . Os parâmetros assimetria e largura de banda são determinados a partir dos valores de α e β . A posição de ressonância, a assimetria e a largura de banda são parâmetros que possibilitam avaliar a qualidade de um biossensor SPR [45].

A largura de banda, Γ , é calculada pela relação mostrada na Equação (27) [45]:

$$\Gamma = \alpha + \beta. \quad (27)$$

O parâmetro Γ é descrito em termos da largura máxima à meia altura (*Full Width at Half Maximum* - FWHM) da curva SPR. A assimetria é obtida pela Equação (28):

$$G = \frac{\beta}{\alpha}. \quad (28)$$

A sensibilidade refratométrica, a faixa dinâmica e o limite de detecção são figuras de mérito normalmente utilizadas como medida de desempenho de biossensores propostos na literatura. A faixa dinâmica descreve a faixa de índices de refração ou concentração dos analitos que podem ser medidos pelo biossensor SPR. O limite de detecção ou LOD (*Limit of Detection*) indica a habilidade de um biossensor detectar um analito, o que é importante na determinação da seletividade do dispositivo [45].

3. METODOLOGIA DE PROJETO DO *BIOCHIP* ÓPTICO PCF-SPR

A vantagem em se utilizar métodos numéricos de análise é que estes permitem resolver os problemas onde a estrutura tem papel relevante, como é o caso deste trabalho, visto que o método planar não é adequado para a análise das microestruturas da PCF.

Os métodos numéricos possibilitam realizar estudos de intensidade dos campos elétricos e magnéticos em toda a estrutura, ter um ambiente gráfico de simulações, realizar simulações em 3D, dentre diversas outras vantagens. O elevado consumo de memória pode ser um fator desfavorável à análise computacional, aumentando o tempo de processamento. Desta forma, torna-se essencial a utilização de *softwares* que otimizem o estudo, unindo precisão nas simulações com economia de memória e menor tempo de processamento dos dados [41].

Este trabalho realiza um estudo teórico que teve início com a obtenção de equações e parâmetros geométricos a serem utilizados na análise numérica e computacional de um sensor SPR baseado em fibras microestruturadas com perfil em “D”. Também foi obtido experimentalmente o perfil em “D” a partir do lixamento de uma face da superfície da fibra, seguido de observações microscópicas para a definição de uma metodologia própria de obtenção do perfil em “D”.

A incorporação de camadas metálicas na estrutura proporciona um novo padrão de sensoriamento e este padrão tem seu perfil e vantagens comparados aos sensores ópticos construídos com fibras ópticas convencionais em termos de integração, acoplamento da luz e sensibilidade. Para tanto, é fundamental o conhecimento detalhado do substrato e das condições de propagação da luz, estudados a partir das equações de Maxwell, incorporando o modelo de Drude-Lorentz para a obtenção da ressonância entre a luz e o filme fino, para finalmente obter-se as curvas de refletividade e os gráficos de acoplamento da luz usando o método das diferenças finitas e o método EME (*Eigenmode Expansion*), uma variação de diferenças finitas utilizada para a análise modal em fibras ópticas. Este *solver* está disponível na ferramenta de simulação utilizada neste trabalho.

Para melhorar o desempenho do sensor, existe um conjunto de parâmetros que podem ser alterados, tais como: espessura e formato da deposição do metal; constante dielétrica do metal e do dielétrico, por meio da utilização de outros metais ou da combinação de vários metais diferentes; configuração do sensor; tipo de fibra utilizada (como, por exemplo, fibras PCF e fibras do tipo D); estrutura do sensor, entre outros.

Este trabalho avaliou as alterações que a modificação da geometria da fibra acarreta na obtenção da curva de refletividade, que representa a sensibilidade em sensores SPR, inicialmente foram obtidas as curvas de refletividade ou reflectância para as PCFs comerciais de núcleo sólido e oco, utilizando os modos de interrogação angular (AIM) e espectral (WIM)

A segunda etapa do estudo consistiu em analisar a geometria do *pitch*, obtendo-se curvas normalizadas em relação ao diâmetro dos capilares. Foram obtidas curvas de refletividade resultantes da interação da onda luminosa com os elétrons livres na superfície do ouro.

Após o estudo da interação da luz com os plásmons de superfície do metal (ouro) nas PCFs comerciais foram propostas algumas configurações de fibras microestruturadas em que a geometria foi alterada através da remoção de capilares, da modificação do diâmetro do núcleo e do *pitch*. Foram propostas fibras microestruturadas de núcleo sólido e os resultados das curvas de refletividade e espectro de energia da onda são vistos no Capítulo 4.

Finalmente, na etapa experimental do trabalho, foi definida uma metodologia de preparação da fibra para a obtenção do perfil em “D”, descrita na Seção 3.2.

Além dos parâmetros utilizados para definir o desempenho de um sensor ou biossensor SPR, já citados ao longo do presente trabalho, adotou-se um parâmetro quantitativo mais compreensivo, que, embora não substitua a sensibilidade como um método direto de avaliação de um sensor, tem sido empregado para avaliar o desempenho de sensores em alguns trabalhos relevantes sobre o tema. Este parâmetro é a figura de mérito (*Figure of Merit – FOM*), que pode ser definida pela Equação (25) [34].

$$FOM^* = \frac{m(ev.RIU^{-1})}{FWHM(ev)}, \quad (25)$$

na qual, m é a inclinação da posição do pico de ressonância por RIU, de forma a mostrar a melhor sensibilidade para o sensor, tanto em função da mudança absoluta de energia, como da largura do pico de ressonância.

O modelo computacional foi desenhado e simulado utilizando-se os módulos MODE e FDTD do *software* Lumerical Solutions®. Adicionalmente, utilizou-se uma biblioteca da linguagem Python, específica para a análise modal em PCFs, chamada Polymode [46]. Esta ferramenta possibilitou a análise do desempenho das fibras em função do índice de refração efetivo e das perdas, além de contabilizar outros parâmetros como abertura numérica e dispersão.

A revisão sistemática das fibras microestruturadas consistiu em duas etapas: simulações e experimentos. A Seção 3.1 apresenta as simulações obtidas através das ferramentas computacionais, bem como a proposta de modificação das geometrias comerciais existentes com a finalidade de se estudar o comportamento da luz nas estruturas modificadas, de forma a se obter resultados das curvas de reflexão da luz nestas geometrias modificadas, comparando-se a sensibilidade das fibras propostas com a sensibilidade dos *biochips* com perfil em “D” existentes na literatura.

3.1 Análise Computacional

Inicialmente, foram simuladas duas fibras microestruturadas existentes no laboratório de Fibras Ópticas do IFPB, com o intuito de compará-las com as fibras propostas para a construção do *biochip* - etapa experimental deste trabalho.

As fibras ópticas foram obtidas junto à empresa revendedora Thorlabs, cujo fabricante é a NKT Photonics. A fibra de núcleo sólido, ESM-12B (*Endlessly Single-Mode*), e a fibra de núcleo oco, HC-800B (*Hollow Core*), são projetadas para atuarem nas faixas de comprimentos de onda de 700 a 1700 nm (ESM-12B) e 800 nm (HC-800B). Ambas são construídas a partir de sílica pura e capilares preenchidos por ar. A Tabela 3 apresenta a descrição dos dados para as fibras utilizadas nas simulações.

Tabela 3. Tipos de fibras utilizadas nas simulações com suas respectivas dimensões.

Fibra	Material	Diâmetro Total	Diâmetro do Núcleo	Diâmetro dos Capilares	Pitch
ESM-12B	Sílica	125 μm	12 μm	3,5 μm	~8 μm
HC-800 B	Sílica	130 μm	7,5 μm	~2,5 μm	2,3 μm

Fonte: Obtido do *Data Sheet* do fabricante.

Foi simulada uma fibra microestruturada com geometria hexagonal de acordo com as especificações da Tabela 4. O índice de refração da sílica foi determinado com a equação de Sellmeier [47]. O diagrama esquemático do *biochip* SPR utilizando a fibra microestruturada de

sílica é mostrado na Figura 10. Este modelo tem sido utilizado para simular as fibras de núcleo sólido e de núcleo oco.

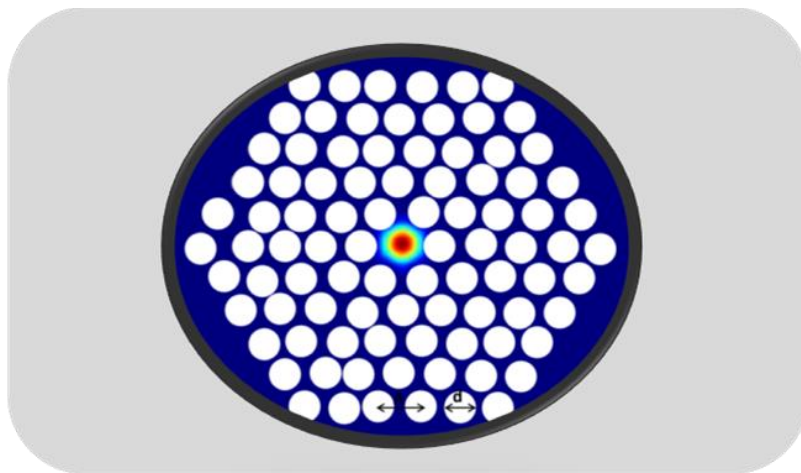


Figura 10. Diagrama esquemático do *biochip* SPR utilizando a fibra com perfil em “D”.

Fonte: Autoria Própria.

Dentre diversas configurações de deposição do metal estudadas, foi adotada a configuração com perfil em “D”, onde a fibra é lixada e polida resultando em uma seção plana horizontal onde o metal será depositado, caracterizando a região sensora do *biochip*. O índice de refração do metal é obtido utilizando-se o modelo de Drude-Lorentz.

Devido às dimensões da fibra serem da ordem de micrômetros, o perfil em “D” possui uma implementação facilitada com relação à forma de deposição do metal, à medida que, de acordo com a literatura estudada, apresenta altos valores de sensibilidade, comparando-se com outros sensores SPR baseados em fibras microestruturadas existentes.

As aplicações práticas de sensoriamento requerem que o sensor opere com comprimentos de onda fixos. Uma vez que o propósito desta análise é servir de base para a fabricação de uma fibra que servirá como *biochip* óptico, a análise das fibras foi realizada através dos métodos de interrogação angular (comprimento de onda fixo e variação dos ângulos de incidência da luz) e espectral (ângulo fixo e variação dos comprimentos de onda da luz incidente), e os resultados das curvas de refletividade da luz em função do ângulo de incidência e da faixa de comprimentos de onda são mostrados no Capítulo 4.

Para a obtenção dos resultados preliminares, foi utilizado um *laser* de 800 nm de comprimento de onda como fonte de luz para a interrogação angular e mantido o ângulo de incidência em 70° variando-se os comprimentos de onda na faixa de 400 a 1000 nm na

interrogação espectral. O valor do ângulo foi obtido nas simulações com testes dentre alguns outros valores variados até 90°.

Este estudo também objetiva servir de base para a obtenção experimental da curva SPR utilizando, inicialmente, o modo de interrogação angular (AIM). Dessa forma, foi escolhida a fonte de luz com comprimento de onda fixo em 800 nm, disponível no laboratório de Fibras Ópticas do IFPB. A justificativa para a utilização deste valor de comprimento de onda está nas fibras comerciais utilizadas como referência para o presente estudo. A fibra de cristais fotônicos de núcleo oco (HC-800B), só propaga a luz até este valor de comprimento de onda. A de núcleo sólido (ESM-12B) possui uma faixa de propagação compreendida entre 700 e 1700 nm.

Dessa forma, a fim de que a comparação seja dada em valores iguais de comprimento de onda, fixou-se o valor da fonte em 800 nm. Além disso, durante as análises, verificou-se que a curva SPR obtida nas configurações, cuja região sensora é constituída a partir de filmes finos de ouro, apresentou bons resultados, tanto para as fibras comerciais, como para as fibras propostas, enquanto que em outros valores de comprimento de onda, verificou-se que as melhores curvas foram obtidas utilizando-se a prata como material plasmônico. Porém, a oxidação é inerente à prata e reduz significativamente o desempenho de um sensor químico ou biológico que utiliza soluções aquosas como analito.

As fibras simuladas são feitas de sílica pura e tem o núcleo sólido também de sílica. Em ambas as fibras, a espessura do metal depositado foi de 50 nm e o comprimento adotado para a região sensora foi de 3 cm. O analito utilizado para a obtenção das curvas de reflectância foi a água, cujo índice de refração, n , é de aproximadamente 1,33. As variações do *pitch* em unidades não apresentaram quaisquer alterações significativas, porém como é mostrado no Capítulo 4, o *pitch* expresso como múltiplo do diâmetro dos capilares apresenta variação no acoplamento entre a fonte luminosa e os plásmons de superfície.

Foram desenhadas 6 configurações de fibras microestruturadas, as quais foram simuladas e comparadas com as fibras da Tabela 3. O diagrama das fibras simuladas é mostrado na Figura 11. A estrutura das fibras é constituída por: (1) núcleo sólido cujo diâmetro é representado por d_c , (2) capilares, (3) filme fino de ouro, (4) analito (água).

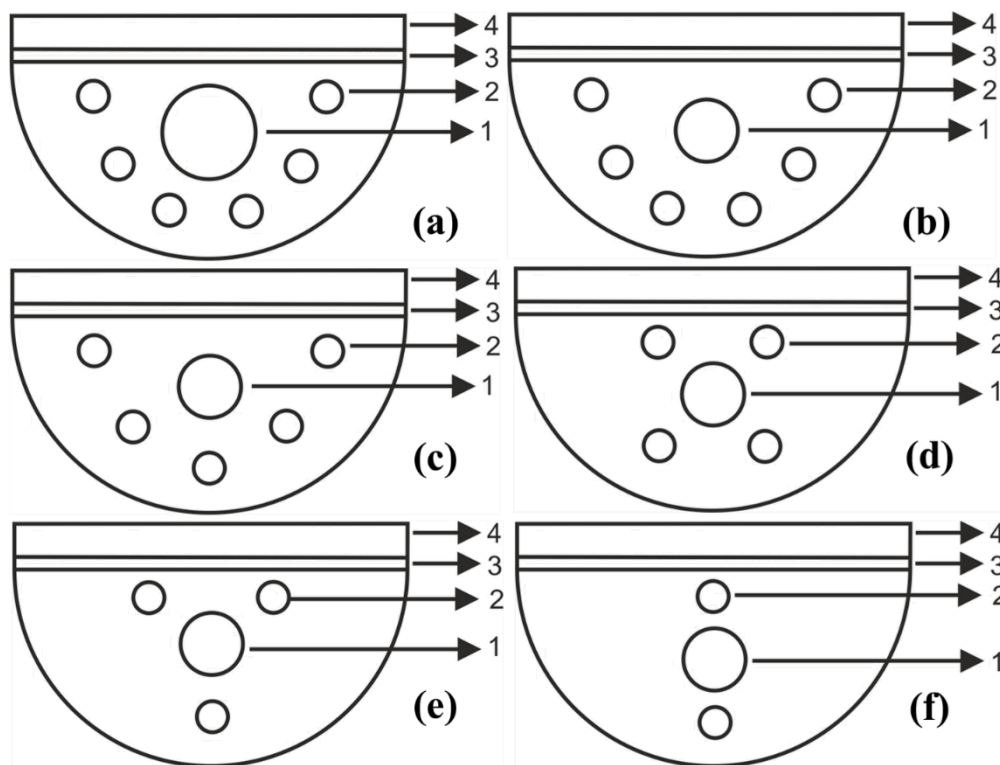


Figura 11. Fibras microestruturadas propostas neste trabalho: (a) fibra composta de um anel de seis capilares com diâmetro do núcleo maior que os demais; (b) fibra com 6 capilares; (c) fibra com 5 capilares; (d) fibra com 4 capilares; (e) fibra com 3 capilares; (f) fibra com 2 capilares.

Fonte: Autoria Própria.

A Tabela 4 apresenta os dados referentes às fibras utilizadas nas simulações e mostradas na Figura 11.

Tabela 4. Dados das fibras microestruturadas utilizadas nas simulações.

Configuração	Pitch	Diâmetro do núcleo (d_c)	Diâmetro dos capilares (d)
Fibra 1	2 μm	12 μm	4 μm
Fibra 2	2 μm	8 μm	4 μm
Fibra 3	4 μm	8 μm	4 μm
Fibra 4	4 μm	8 μm	4 μm
Fibra 5	4 μm	8 μm	4 μm
Fibra 6	5 μm	8 μm	4 μm

Fonte: Autoria Própria.

Esses valores foram adotados nas simulações para manter a correspondência de valores com os dados das fibras comerciais utilizadas, apresentados na Tabela 3 a fim de comparar os resultados obtidos nas curvas SPR.

A metodologia de projeto do *biochip* óptico PCF-SPR realizou uma revisão sistemática da geometria da PCF a partir das seguintes características de simulação:

- Fonte luminosa de 800 nm de comprimento de onda;
- Região sensora de 3 cm;
- Filme metálico de ouro com 50 nm de espessura;
- Água como analito;
- Variação do índice de refração do analito em unidades de 1×10^{-3} ;
- Analisou o acoplamento da onda luminosa com os plásmons de superfície;
- Utilizou o *Software* Lumerical Solutions® e Linguagem de programação Python.

3.2 Metodologia de obtenção do perfil em “D” na fibra de cristal fotônico

Esta etapa constitui o início da etapa experimental do trabalho. A literatura mostrou diversas configurações de *biochips* baseados em PCFs com perfil em “D”, porém nestas configurações citadas em [27]-[31] por exemplo nenhum destes *biochips* foi caracterizado experimentalmente. Após a análise numérica e computacional dessas estruturas o presente trabalho objetiva a obtenção experimental das curvas de reflectância através do método de interrogação angular. A etapa experimental do trabalho consistiu em preparar a fibra microestruturada para a obtenção do perfil em “D”. Dessa forma, foram adotados alguns métodos de remoção da casca através de lixamento. Optou-se por utilizar a fibra microestruturada de núcleo sólido para a obtenção do perfil em “D”.

O procedimento para obtenção do perfil em “D” seguiu as seguintes etapas:

1. Foi selecionada uma amostra da fibra com 5 cm;
2. A amostra foi visualizada no microscópio inicialmente com o mínimo valor de aumento que foi de 10x, após verificar-se que a fibra estava íntegra deu-se início ao processo de lixamento.
3. Inicialmente a fibra foi fixada em uma superfície plana, e foi lixada com uma lixa de gramatura 400 e observada ao microscópio. Verificou-se que a fibra estava totalmente arranhada e desgastada, pois quanto menor a gramatura da lixa, mais grossa é a sua granulação, a lixa foi descartada.

4. Foi escolhida uma lixa com gramatura 2000, repetiu-se o passo 3 e verificou-se que esta lixa era adequada para lixar este tipo de fibra.
5. O lixamento foi realizado em uma única direção, sendo contadas as quantidades de vezes que a lixa foi passada sobre a fibra que a cada etapa era observada ao microscópio e sua imagem capturada com a câmera acoplada à ele.
6. Foram feitas 2, 10,25, 40, 50 e 100 repetições descritas no passo 5 na fibra. Ao final as imagens foram analisadas e verificou-se que o perfil em “D” foi obtido com 50 repetições sem provocar desgaste na fibra. As imagens da fibra lixada são mostradas no Capítulo 4.

A Figura 12 apresenta o fluxograma da metodologia de obtenção do perfil em “D” relatada no trabalho.

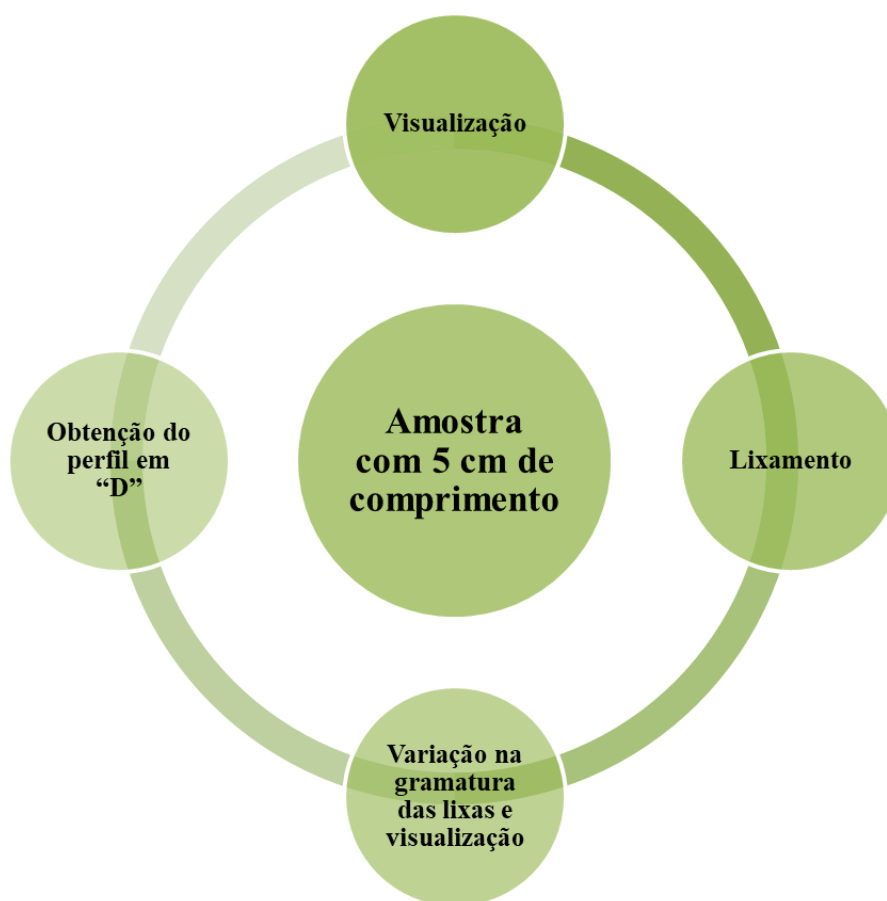


Figura 12. Etapas da metodologia adotada para a obtenção do perfil em “D”.

O microscópio com câmera acoplada da marca LEICA Microsystems, referência Leica DM 500, utilizado no experimento faz partes dos equipamentos existentes no Laboratório de Fibras Ópticas do IFPB, bem como as lixas e a fibra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este Capítulo apresenta os resultados obtidos nas simulações e na etapa de obtenção experimental do perfil em “D” na fibra microestruturada, que foram realizadas utilizando os métodos descritos no Capítulo 3. A Figura 11 mostra as alterações realizadas na geometria das fibras simuladas, com o objetivo de obter a melhor configuração que resulte em uma estrutura apta a ser um sensor ou biossensor óptico.

As seis fibras simuladas foram comparadas com PCFs comerciais cujos dados foram apresentados no Capítulo 3. Conforme já mencionado, as curvas de reflectância e o acoplamento de potência da luz incidente na região sensora, cujo comprimento (L) é de 3 cm, foram obtidas a partir de uma fonte de luz cujo comprimento de onda é de 800 nm. As Figuras 13 e 14 mostram as curvas de reflectância e o acoplamento da luz para as fibras comerciais, cujas especificações são mostradas na Tabela 1.

As curvas de reflectância em função do ângulo podem ser vistas na Figura 13 e as curvas em função do comprimento de onda na Figura 14, nas quais, a curva azul representa a fibra de núcleo sólido e a curva verde a fibra de núcleo oco. Na Figura 13, nota-se que o ângulo de ressonância obtido para as PCFs comerciais é muito menor que o ângulo de ressonância obtido em fibras convencionais, por exemplo. Foram feitos os cálculos e eles confirmaram que o ângulo de ressonância nas fibras microestruturadas realmente é pequeno. Na Figura 14, o modo de interrogação espectral mostra que o comprimento de onda de ressonância para ambas as fibras ocorreu em aproximadamente 650 nm.

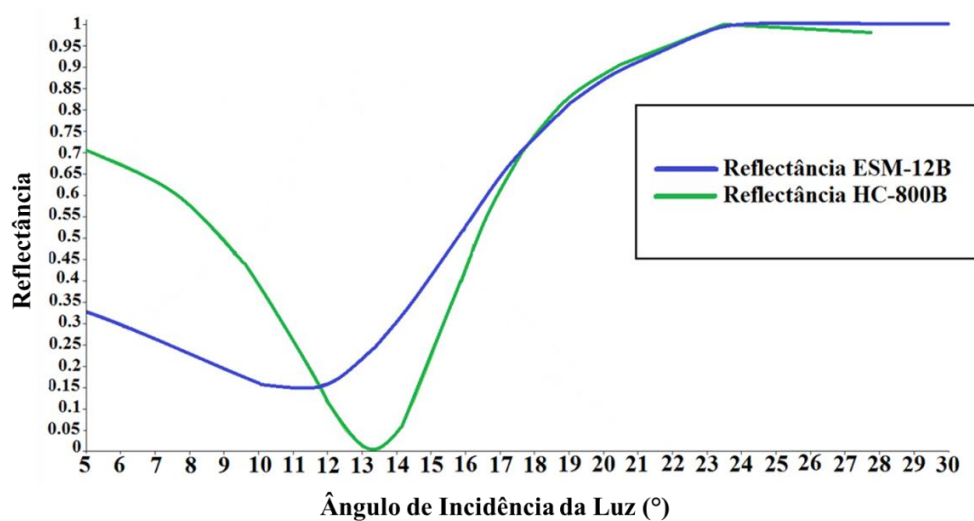


Figura 13. Curvas SPR obtidas com o modo de interrogação angular nas PCFs comerciais utilizadas como parâmetro de calibração para as fibras propostas.

Fonte: Autoria Própria.

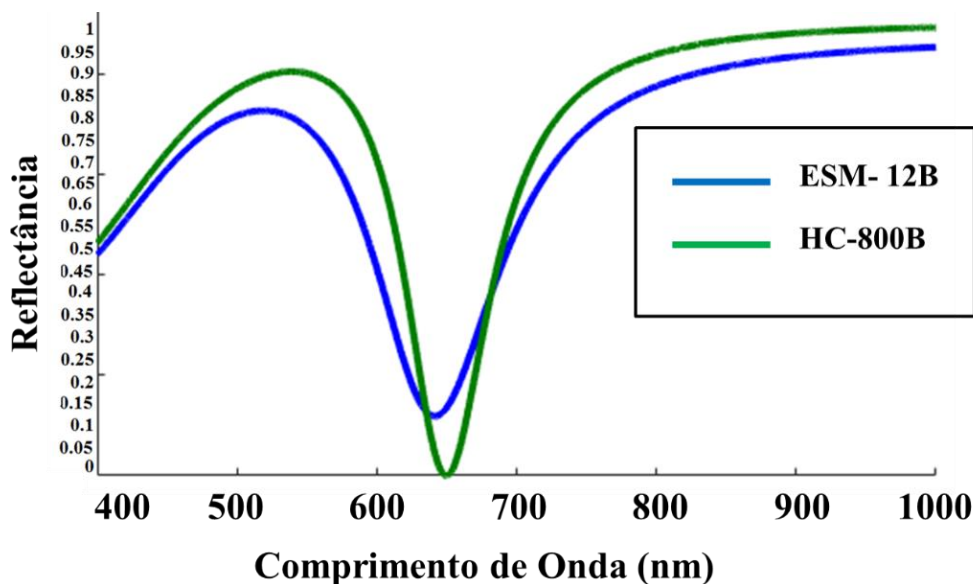


Figura 14. Curvas de reflectância para as PCFs de núcleo sólido e oco obtidas através da interrogação espectral.
Fonte: Autoria Própria.

Neste caso, as curvas obtidas com a fibra de núcleo oco foram melhores do que as curvas obtidas com a fibra de núcleo sólido, porém, a largura total à meia altura (*Full Width at Half Maximum* – FWHM) é grande, o que resultou em uma figura de mérito não muito adequada com relação à abertura da curva.

Com relação ao acoplamento da luz incidente na fibra com os plásmons de superfície na região sensora, nota-se que o pico de perdas ópticas por acoplamento foi maior na fibra microestruturada de núcleo oco, o que sugere melhor acoplamento entre o modo propagado na fibra e os plásmons de superfície, gerando uma curva SPR melhor neste tipo de fibra.

Em aplicações práticas de sensoriamento, a flutuação na intensidade da luz inserida na fibra é variada a fim de que seja obtido o valor exato de potência luminosa que resulta em maior sensibilidade. Por isso, essas imagens do acoplamento do campo, juntamente com as curvas de reflectância que garantem se ocorreu ou não o SPR, servem como atributos válidos para análise e discussão de que estrutura pode ser ou não qualificada como um bom sensor.

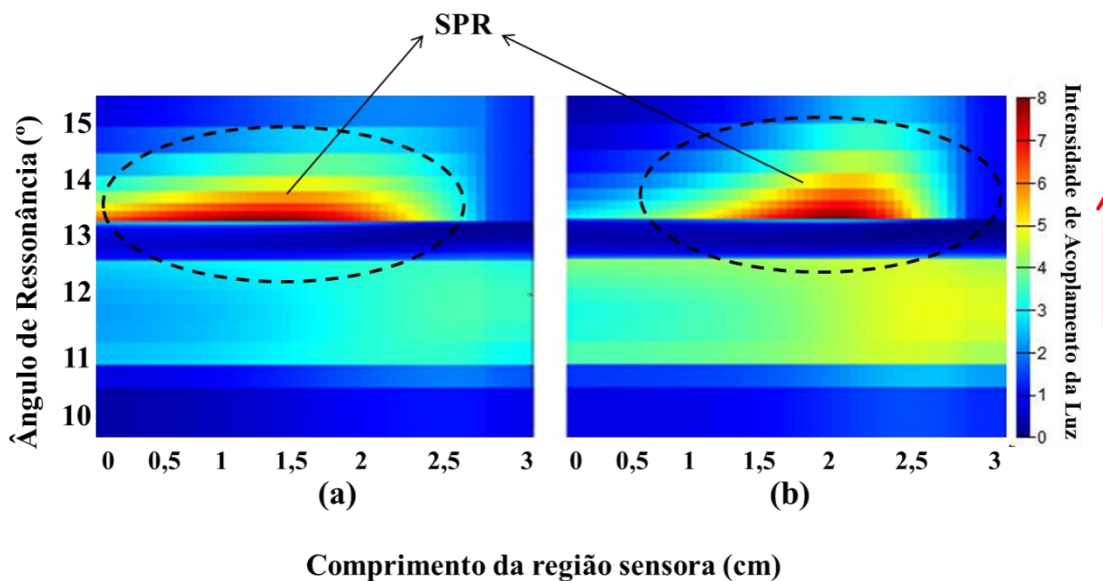


Figura 15. Intensidade do acoplamento óptico entre o modo propagado no núcleo e os plásmons de superfície (a) fibra microestruturada de núcleo sólido; (b) fibra microestruturada de núcleo oco.

Fonte: Autoria Própria.

Conforme conhecimento da autora, não há, até o presente momento, relatos escritos que comprovem que a microestrutura da fibra diminui a potência inserida na mesma, devido ao fato de os capilares que formam a microestrutura atuarem como filtros atenuadores da potência luminosa. Com relação ao ângulo de ressonância, entre os artigos que serviram de embasamento teórico, nenhum deles citou em qual ângulo de ressonância o SPR ocorreu nas fibras microestruturadas, porém, os resultados mostrados no presente trabalho levam a crer que a microestrutura da fibra diminui a potência de energia que chega à região sensora, tendo em vista que a luz incide longitudinalmente à fibra.

Nas Figuras 16 e 17, podem ser vistas as curvas de refletância obtidas pelos modos de interrogação angular e espectral, respectivamente, para as fibras (a) e (b), ambas compostas por seis capilares, cujo desenho é mostrado na Figura 11. Na fibra (a), representada pela curva de refletância na cor azul, o diâmetro do núcleo foi alterado com o objetivo de observar o comportamento da luz nesta configuração, enquanto que nas demais configurações, o diâmetro do núcleo sólido é igual ao diâmetro dos capilares. O valor do FWHM foi melhor com a fibra de núcleo maior, no modo AIM, porém, a mínima refletância com um bom FWHM, ou seja, a melhor largura de banda (o mais estreita possível) na metade do valor da potência (50%), foi obtida com a fibra cujo diâmetro do núcleo é igual ao diâmetro dos capilares (curva na cor verde).

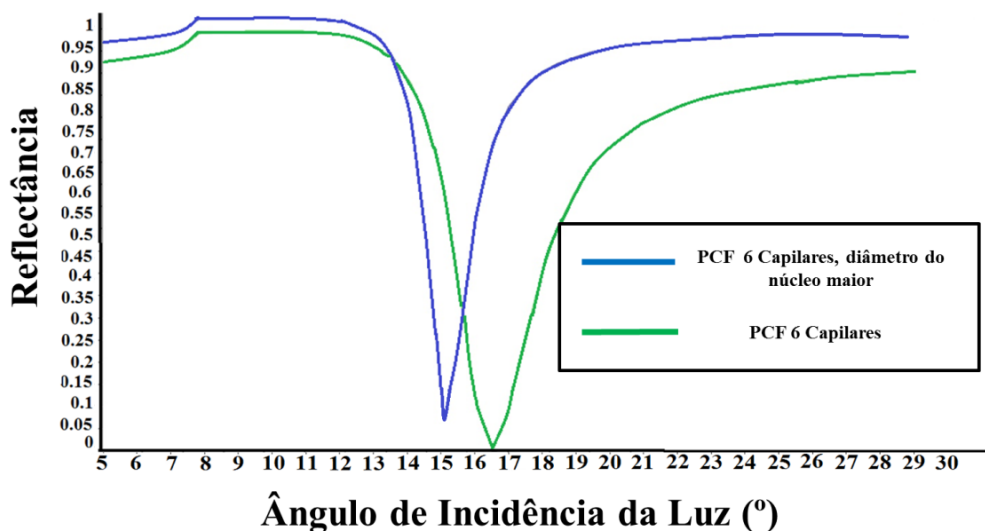


Figura 16. Curvas de reflectância em função do ângulo de incidência da fonte de luz, para as fibras (a) e (b) mostradas na Figura 11.
Fonte: Autoria Própria.

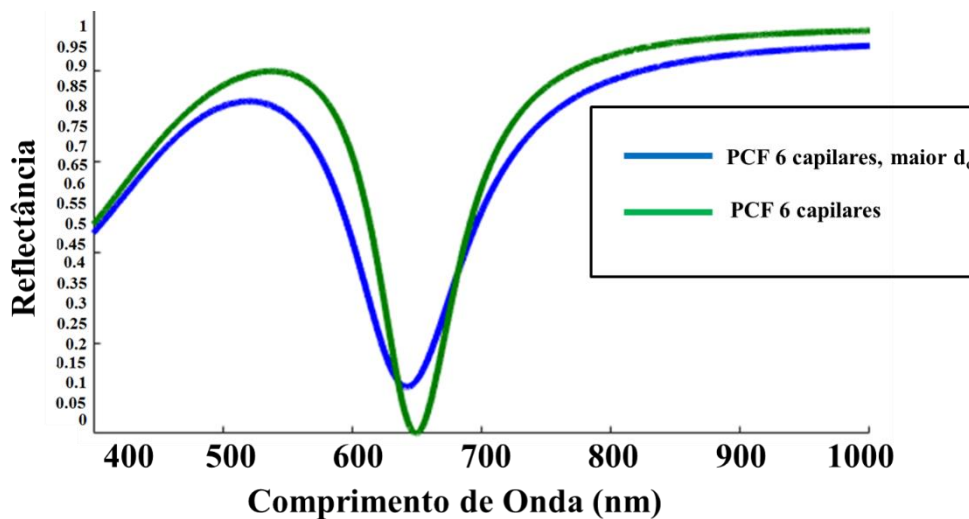


Figura 17. Curvas de reflectância obtidas através do modo de interrogação espectral, para as fibras (a) e (b) mostradas na Figura 11.
Fonte: Autoria Própria.

A Figura 18 mostra o acoplamento da luz incidente com os plásmons de superfície na região sensora. Não houve mudanças significativas com relação à intensidade de acoplamento da luz nas fibras (a) e (b) mostradas na configuração da Figura 11.

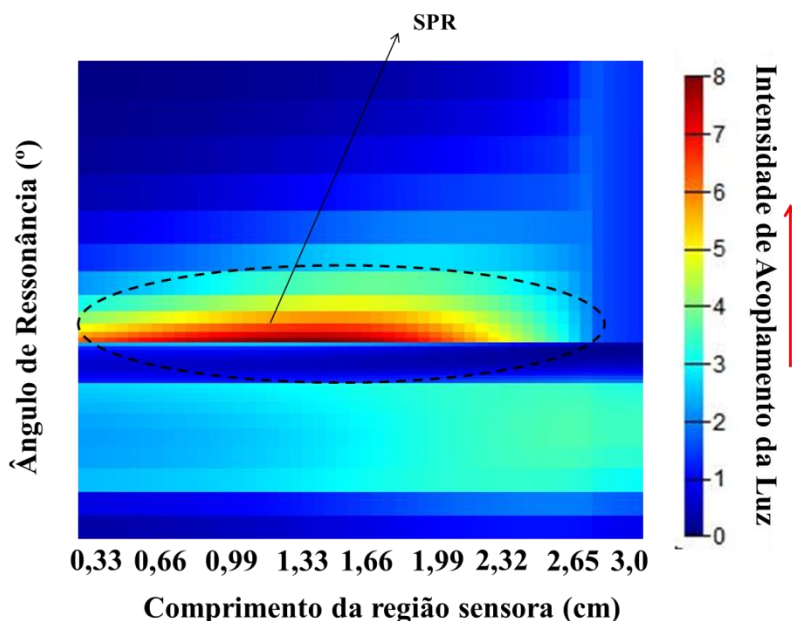


Figura 18. Acoplamento da luz incidente com os plásmons de superfície para as configurações (a) e (b) mostradas na Figura 11.
Fonte: Autoria Própria.

As Figuras 19 e 20 mostram as curvas de reflectância obtidas com os modos angular e espectral para as fibras (c) e (d), com 5 e 4 capilares, respectivamente. Conforme foi discutido, a diminuição na quantidade de capilares “aproximou” a geometria microestruturada da geometria convencional. Isto resultou em um aumento do ângulo de ressonância. Como pode ser visto nas Figuras 19 e 20, a fibra com 4 capilares apresentou uma curva mais suave e um FWHM menor.

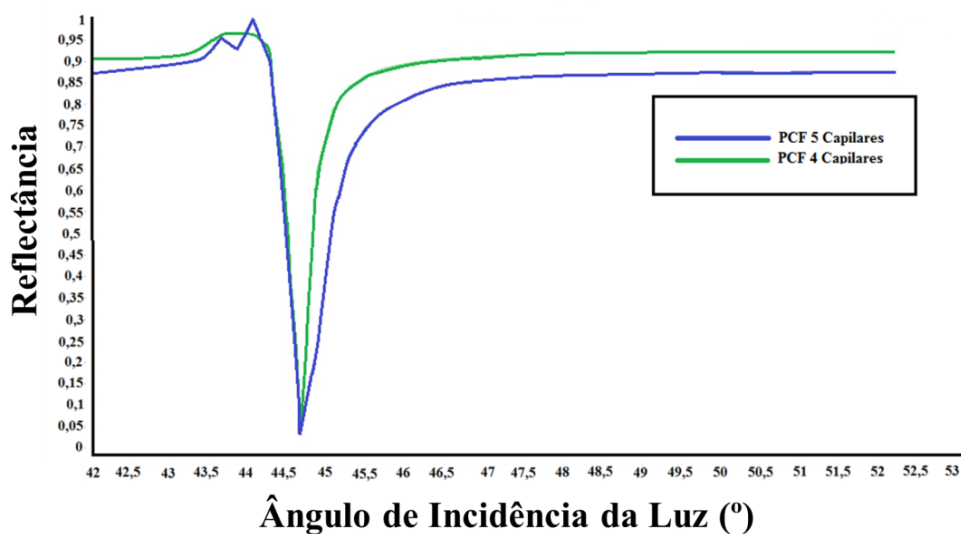


Figura 19. Curvas de reflectância em função do ângulo de incidência da fonte de luz, para as fibras (c) e (d) mostradas na Figura 11.
Fonte: Autoria Própria.

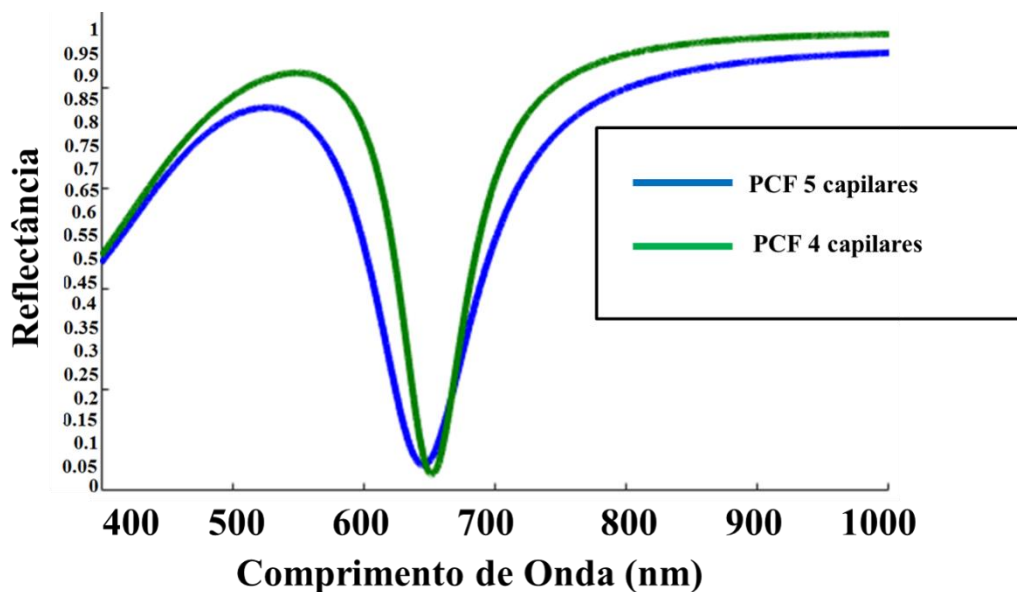


Figura 20. Curvas de reflectância obtidas através do modo de interrogação espectral, para as fibras (c) e (d) mostradas na Figura 11.

Fonte: Autoria Própria.

A Figura 21 mostra o acoplamento da luz nas fibras de 5 capilares (a) e quatro capilares (b). O que se pode perceber é que a distribuição da energia luminosa ocorre em um comprimento maior da região sensora na fibra com 4 capilares. Na fibra que tem 5 capilares, a energia concentrou-se em um ponto da região sensora, entre 1,5 e 2,5 cm. Ou seja, o SPR ocorreu em 1 cm de região plasmônica em um ângulo de ressonância de aproximadamente 44,55°.

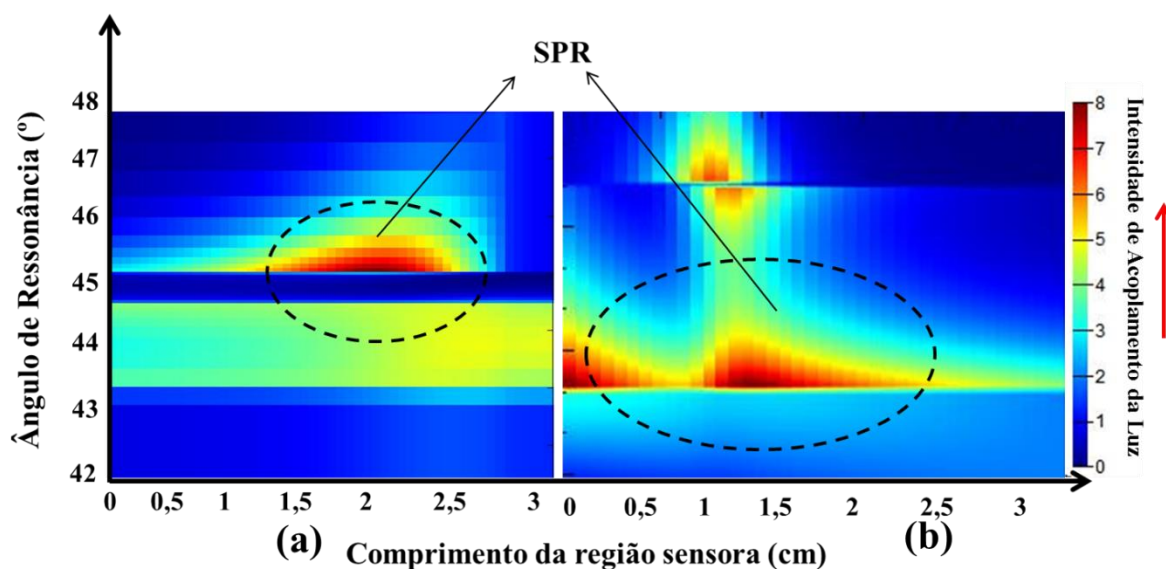


Figura 21. Acoplamento da luz incidente com os plásmons de superfície para as configurações (c) e (d) mostradas na Figura 11.

Fonte: Autoria Própria.

As últimas configurações propostas e simuladas foram as fibras (e) e (f), mostradas na Figura 11, onde a quantidade de capilares em cada uma delas é de 3 e 2, respectivamente.

As Figuras 22 e 23 apresentam as curvas de reflectância obtidas com os modos angular e espectral para PCFs com 2 e 3 capilares. De acordo com a Figura 22, o ângulo de ressonância obtido foi de $50,5^\circ$ para as duas configurações de fibras (2 e 3 capilares). As curvas assemelham-se. Tanto na Figura 22 quanto na 23 os valores de reflectância mínima foi zero em ambos os modos de interrogação.

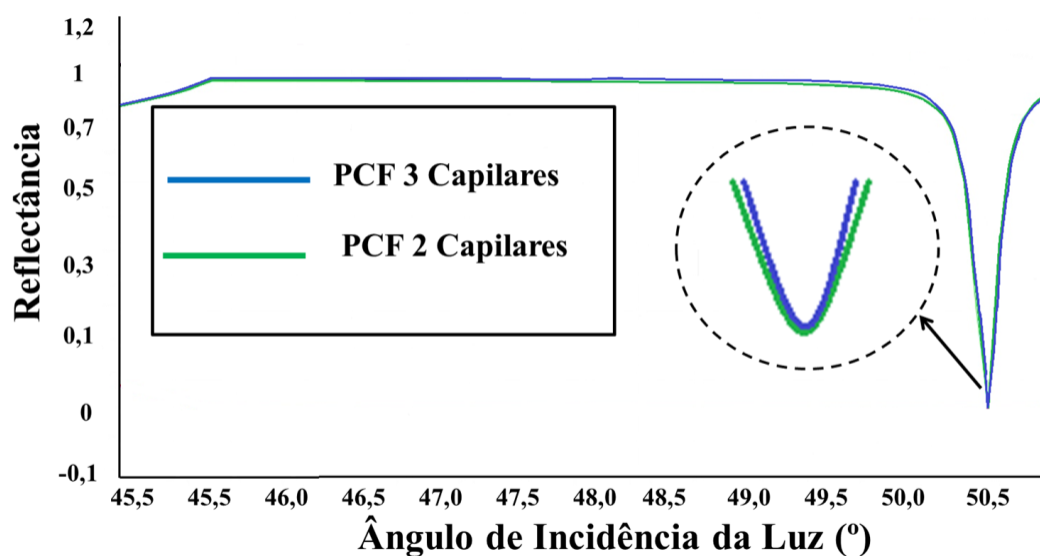


Figura 22. Curvas de reflectância em função do ângulo de incidência da fonte de luz, para as fibras (e) e (f) mostradas na Figura 11.
Fonte: Autoria Própria.

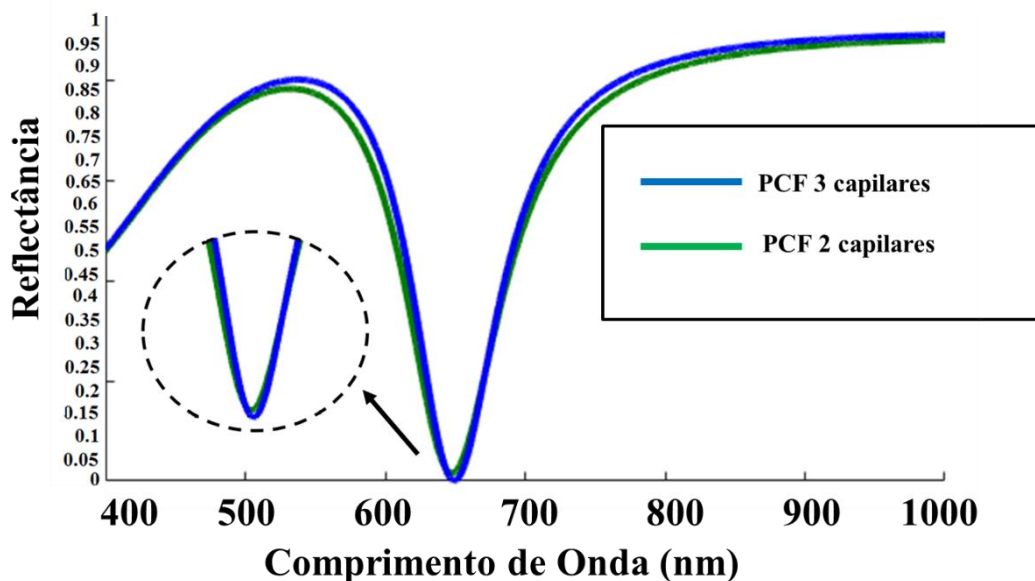


Figura 23. Curvas de reflectância obtidas através do modo de interrogação espectral, para as fibras (e) e (f) mostradas na Figura 11.
Fonte: Autoria Própria.

A Figura 24 mostra a intensidade do acoplamento da luz incidente com os plásmons de superfície presentes na região sensora para as fibras de 2 e 3 capilares. Não houve diferenças significativas com relação ao acoplamento da luz nas duas estruturas, porém, nota-se pela Figura 24 que, em ambas as fibras, a energia apresentou um comportamento crescente com relação à intensidade, concentrando-se na área da região sensora compreendida entre 2,25 e 3 cm.

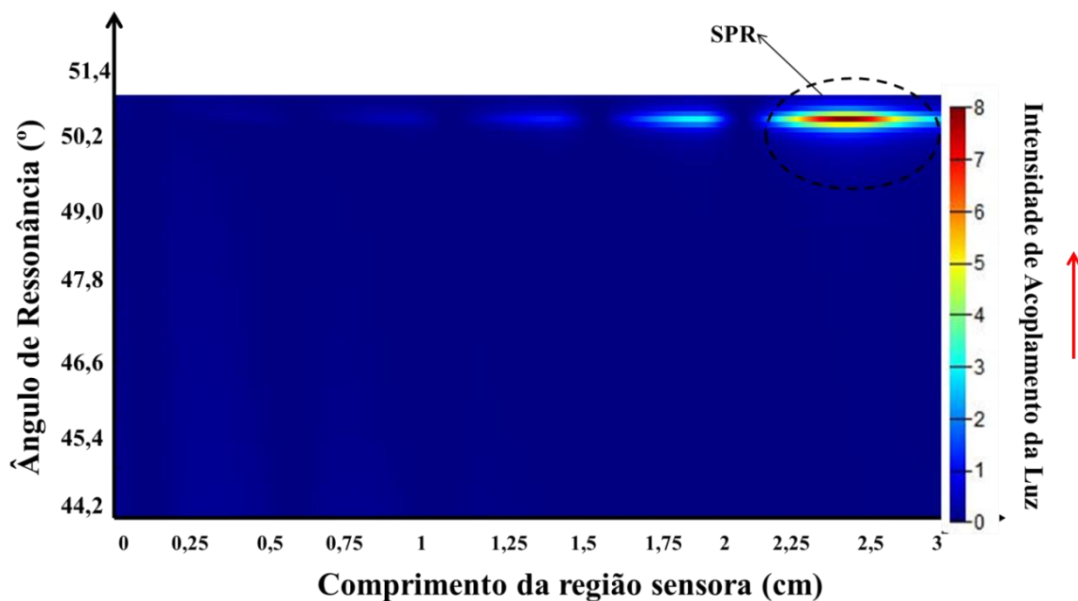


Figura 24. Acoplamento da luz incidente com os plásmons de superfície para as configurações (e) e (f) mostradas na Figura 11.
Fonte: Autoria Própria.

A Tabela 5 apresenta os resultados do desempenho obtido com relação aos parâmetros: FWHM, assimetria, largura de banda e sensibilidade refratométrica, para todas as configurações simuladas e comparadas com as fibras de cristais fotônicos comerciais, usando o modo de interrogação angular.

Tabela 5. Resultado do desempenho das configurações de *biochip* óptico analisadas utilizando o método de interrogação angular.

Configuração	FWHM (°)	Assimetria (G) (°)	Largura de Banda (Γ) (°)	Sensibilidade Refratométrica (S_{RI}) (°)/(RIU)	Figura de Mérito
ESM – 12 B	4,6	2,84	19,2	1300	2,5
HC- 800 B	4,5	1,409	26,5	1600	3
Fibra a	0,65	1,088	30,7	2020	23
Fibra b	1	1,127	33,6	2040	16,7
Fibra c	0,4	1,018	89,8	2075	111,275
Fibra d	0,4	1	89,08	2150	111,25
Fibra e	0,2	1,008	100,6	3600	252,5
Fibra f	0,2	1,008	100,6	3600	252,5

Fonte: Autoria Própria.

A Tabela 6 apresenta os resultados do desempenho obtido com relação aos parâmetros: FWHM, assimetria, largura de banda e sensibilidade refratométrica, para todas as configurações simuladas e comparadas com as fibras de cristais fotônicos comerciais, usando o modo de interrogação espectral.

Tabela 6. Resultado do desempenho das configurações de *biochip* óptico analisadas utilizando o método de interrogação espectral.

Configuração	FWHM (nm)	Assimetria (G) (nm)	Sensibilidade (S_n) (nm)/(RIU)	Figura de Mérito (RIU ⁻¹)
ESM – 12 B	70	0,8970	489	9,14
HC- 800 B	75	0,8897	474	8,8
Fibra a	75	0,8897	467	8,53
Fibra b	50	0,9264	485	13,1
Fibra c	55	0,9185	489	11,82
Fibra d	40	0,9412	497	16,5
Fibra e	50	0,9265	504	13
Fibra f	50	0,9265	504	13

Fonte: Autoria Própria.

Uma das etapas da pesquisa consistiu na análise das equações de propagação de onda na fibra microestruturada, dessa forma, as equações apresentadas no Capítulo 3 serviram de base para a simulação e a obtenção das curvas e dos gráficos de campo mostrados na Figura 25.

A Figura 25 apresenta um resumo da simulação da maioria dos aspectos que influenciam a propagação da luz nas PCFs. Ela foi obtida utilizando-se a linguagem de programação Python e a biblioteca Polymode, como já citado na metodologia, e mostra basicamente como o *pitch* dos capilares e seu diâmetro influenciam no índice de refração efetivo (eixo y) em função do comprimento de onda normalizado pelo *pitch*. As simulações foram feitas para as fibras comerciais já citadas de núcleo sólido e oco, respectivamente, e contemplam os parâmetros fundamentais de propagação em fibras ópticas convencionais também aplicáveis às fibras microestruturadas, tais como, abertura numérica e dispersão.

Na Figura 25 (a) e (c), é mostrada a variação do índice de refração efetivo em função do comprimento de onda pelo *pitch*, para as fibras de núcleo oco (linha pontilhada) e de núcleo sólido (linha sólida) nos modos de interrogação angular e espectral, respectivamente. Já na Figura 25 (b) e (d), são mostrados os diagramas de acoplamento da luz no núcleo e nos capilares das fibras de núcleo oco e sólido, respectivamente. O acoplamento dos modos foi calculado a partir das funções de Bessel e da função de autovalor apresentada no Capítulo 3.

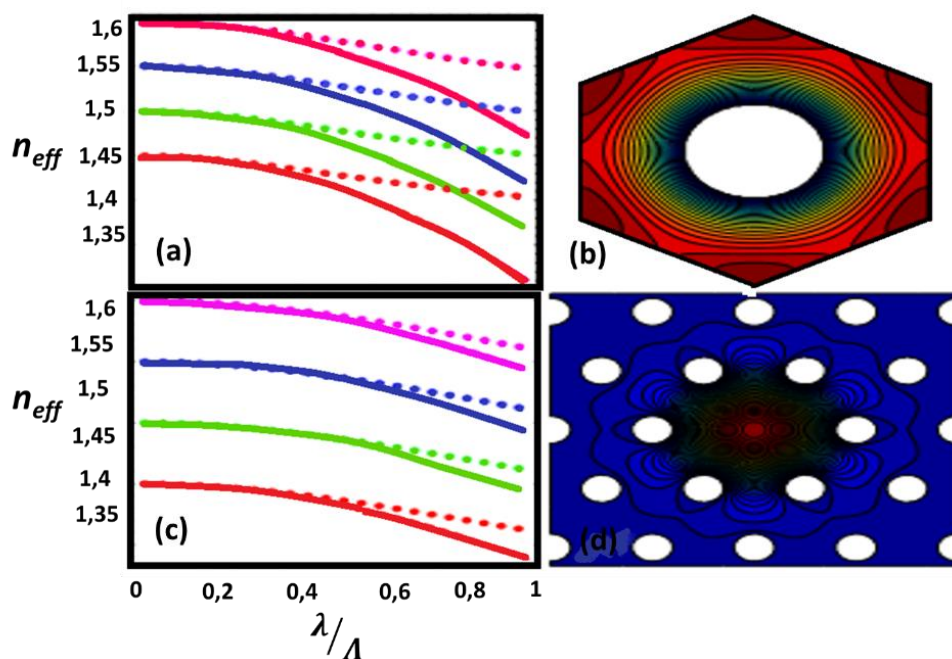


Figura 4. Índice de refração efetivo em função do comprimento de onda normalizado pelo pitch, (a) índice de refração efetivo em função da razão entre o comprimento de onda e o pitch nas simulações realizadas com o modo de interrogação angular; (b) espectro da distribuição da energia da luz propagante na fibra de núcleo oco; (c) índice de refração efetivo em função da razão entre o comprimento de onda e o pitch nas simulações realizadas com o modo de interrogação espectral; (d) espectro da distribuição da energia da luz propagante na fibra de núcleo sólido
Fonte: Autorial Própria.

Conforme mencionado, a etapa experimental do trabalho consistiu na preparação da fibra para a obtenção do perfil em “D”. A Figura 26 apresenta a amostra utilizada (uma fibra comercial de núcleo sólido) cujas características são mostradas na Tabela 3, antes de ser lixada.

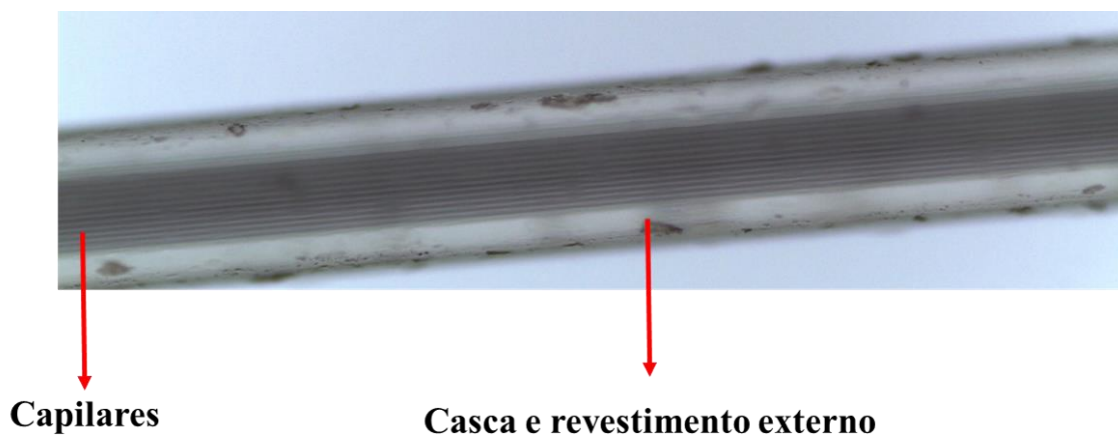


Figura 26. PCF de núcleo sólido sem lixamento.

A Figura 27 mostra a fibra polida com o perfil em “D”. O polimento foi feito com 50 repetições de movimento da lixa sobre a fibra em uma única direção. As imagens mostram aumentos de 100x (a) e 400x (b) para a PCF. A fibra foi iluminada com a luz do próprio microscópio durante a análise da amostra.

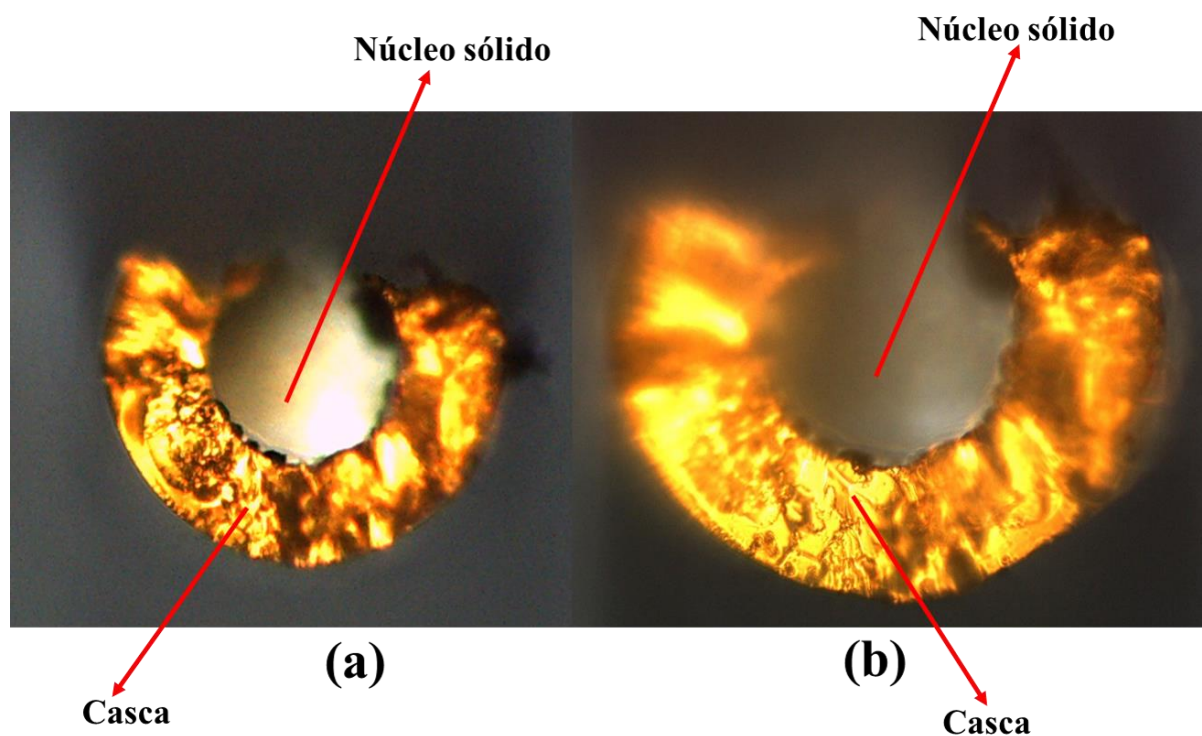


Figura 27. PCF com perfil em “D” obtido experimentalmente. (a) fibra aumentada 100x; (b) fibra aumentada 400x.

Conforme citado na metodologia, movimentos cujas repetições excedam 50 vezes estragam a fibra. Uma etapa intermediária é mostrada na Figura 28, cujo número de repetições do lixamento foi de 25 vezes.

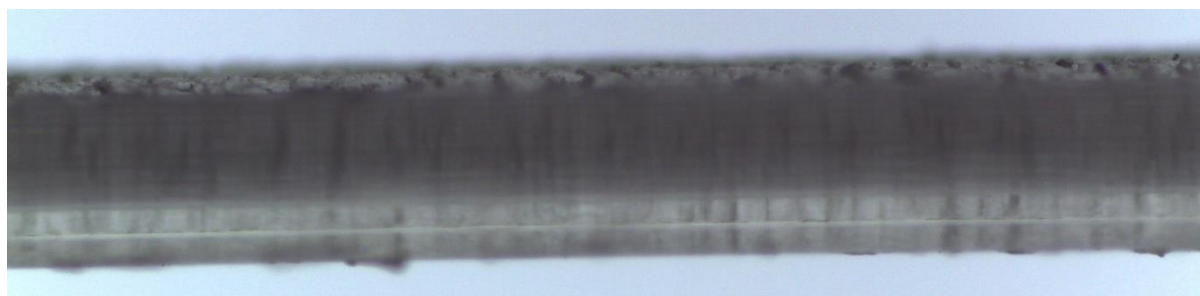


Figura 28. PCF lixada com 25 repetições.

O fato das fibras comerciais possuírem dimensões reduzidas em comparação com as fibras convencionais dificultou a obtenção de resultados experimentais neste trabalho. Aponta-se como possíveis soluções a melhoria da instrumentação e de alguns recursos laboratoriais necessários à obtenção experimental das curvas SPR com as PCFs comerciais, bem como a proposta de fabricação de fibras microestruturadas de dimensões maiores. A Figura 29 mostra uma comparação das dimensões entre a PCF comercial ESM-12B e uma fibra óptica convencional de polímero.

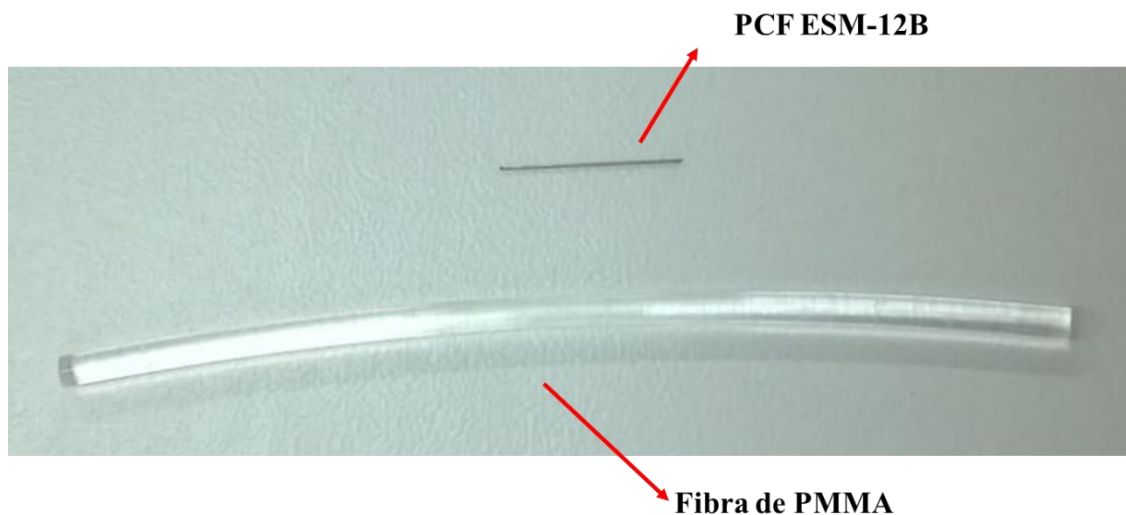


Figura 29. Comparação entre as dimensões da PCF comercial de núcleo sólido e uma fibra convencional de polímero.

5. CONCLUSÃO

Este apresentou a proposta de utilização de fibras ópticas microestruturadas para a confecção de um *biochip* óptico baseado no fenômeno de ressonância de plásmons de superfície para aplicações em áreas que tenham interesse em estudar a interação entre substâncias biológicas e filmes finos metálicos. Estes *biochips* ópticos são o elemento central de um sistema de biossensoriamento. Para a validação do estudo foram obtidas as curvas de refletividade que caracterizam o fenômeno SPR. Estas curvas foram geradas utilizando-se dados de PCFs comerciais e, posteriormente, estes dados foram comparados aos obtidos com as curvas das configurações de *biochips* propostas no trabalho. A obtenção das curvas SPR com as PCFs comerciais e com os diagramas de fibras propostos foram obtidas a partir de dois métodos de interrogação, o método angular e o espectral. Foram discutidos os valores dos ângulos de ressonância e dos comprimentos de onda de ressonância obtidos. O espectro de distribuição do campo evanescente bem como sua distribuição na região sensora também foi analisado.

A partir das configurações geométricas das fibras estudadas, optou-se pela fibra com perfil em “D” para a construção do *biochip*, por se tratar de uma configuração em que se pode realizar a detecção das amostras sem a necessidade de manipulação do mensurado internamente à fibra, trazendo facilidade de implementação no caso das futuras análises experimentais. Os resultados apresentados validam a teoria estudada e mostram que é possível obter um dispositivo sensor construído a partir de fibras microestruturadas que apresente todas as vantagens esperadas de um bom sensor, aliando a facilidade de instrumentação do ponto de vista do modo de interrogação angular e fabricação com alto desempenho e possibilidade de versatilidade de aplicações, seja em sensores ou biossensores.

É importante notar que a “vantagem” da diminuição do ângulo de ressonância para a obtenção do fenômeno SPR em fibras microestruturadas é o fato de não ter que se preocupar em obter a instrumentação necessária para um ângulo próximo de 90 graus especificamente, como no caso da instrumentação do SPR em fibras ópticas convencionais. Sabe-se que, neste tipo de fibra, a investigação angular acaba sendo de difícil implementação, optando-se pela investigação espectral na maioria dos casos. Isso faz com que, graças à microestrutura da fibra e à diminuição do ângulo necessário para a ressonância, as implementações no modo AIM, geralmente utilizadas em prismas devido à menor dificuldade de instrumentação, possam ser utilizadas em PCFs, simplificando também a instrumentação para essas fibras, em contraste

com as fibras ópticas convencionais. Dessa forma, utilizando-se um comprimento de onda específico, nota-se que a perda de energia da onda luminosa incidente é menor e as curvas de reflectância são obtidas na região sensora, sem preocupação com um ponto específico para a ocorrência do fenômeno SPR. De acordo com os resultados apresentados, pode-se inferir que as configurações de PCFs modificadas podem ser utilizadas como substrato para a construção de um *biochip* óptico. Verificou-se que, quanto menor a quantidade de capilares, melhor a resposta da curva SPR com relação ao FWHM, largura de banda e sensibilidade refratométrica, que foi mensurada pela relação entre o ângulo de ressonância e o índice de refração do analito utilizado nas simulações (água). A sensibilidade refratométrica foi calculada levando-se em conta uma pequena variação do índice de refração do analito, em que $\Delta n = 1 \times 10^{-3}$. Dessa forma, foram obtidos os valores de sensibilidade em função do ângulo de ressonância das curvas SPR.

A PCF comercial possui em torno de oito anéis, dispostos em uma geometria hexagonal de seis capilares, o que leva à uma microestrutura de 48 furos. De acordo com os resultados mostrados neste Capítulo, comprova-se que à medida que a quantidade de capilares é diminuída, a fibra microestruturada torna-se mais “parecida” com a fibra convencional. De estudos anteriores, sabe-se que o ângulo de ressonância SPR em fibras convencionais é muito maior do que o ângulo de ressonância obtido com as fibras microestruturadas. Conforme será visto, esse ângulo aumenta à medida que a quantidade de capilares é diminuída. Outro aspecto relevante é o forte acoplamento da onda luminosa incidente com os plásmons de superfície na região sensora. A distribuição da energia luminosa ocorreu em quase toda a região plasmônica, o que permite alguns graus de liberdade com relação ao tamanho desta região, durante a fabricação do *biochip*, escopo da continuação da pesquisa.

Identifica-se como contribuições científicas inovadoras do trabalho a avaliação teórica da construção de uma plataforma óptica que explora a interação entre filmes finos metálicos, fibras ópticas microestruturadas e biomoléculas, contribuindo com o desenvolvimento de uma nova geração de biossensores, apresentando perspectivas atraentes para aplicações no diagnóstico clínico, podendo ser estendidas à análise de alimentos, controle de processos e monitoramento ambiental.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros são apresentados os seguintes tópicos:

- Realizar uma análise matemática para verificação dos dados simulados;
- Verificar a possibilidade da implementação experimental do que foi relatado nos resultados;
- Variar o tipo de material que compõe a fibra e verificar a possibilidade de implementação de materiais poliméricos;
- Definir métricas e custos para a implementação prática do *biochip* proposto;
- Realizar análise paramétrica para evidenciar o parâmetro que melhor descreverá a eficiência do sensor.

REFERÊNCIAS

- [1] P. Mehrotra, “Biosensors and their applications – A review,” *J Oral Biol Craniofac Res*, vol.6, no. 2, pp.153-159, May-Aug. 2016.
- [2] J. Homola, “Present and future of surface plasmon resonance biosensors”, *Analytical And Bioanalytical Chemistry*, vol. 377, pp. 528-539, 2003.
- [3] V. Scognamiglio, G. Pezzotti, and I. Pezzotti, “Biosensors for effective environmental and agrifood protection and commercialization: from research to market,” *Mikrochim Acta*. no. 170, pp.215–225, 2010.
- [4] A.B. 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.
- [5] L.C. Oliveira, A.M.N. Lima, C. Thirstrup, H.F. Neff, “Surface Plasmon Resonance Sensors – A Materials Guide to Design and Optimization”, Springer, 2015.
- [6] A. Otto, “Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection”. *Zeitschrift für Physik*, vol. 216, p.398-410, 1968.
- [7] R. Kretschmann, “Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light. *Zeitschrift für Naturforschung*”. vol. 23, p.2135-2136, 1968.
- [8] F.C. Fávero, Sensores a fibras ópticas microestruturadas, Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-RIO, Rio de Janeiro, 2012.
- [9] R.B.M. Schasfoort, A.J. Tudos, “Handbook of surface plasmon resonance,” RSC Publication, 2008.

- [10] J. Homola, "Surface Plasmon Resonance Based Sensors. Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors", vol. 4, 2006.
- [11] J. Homola; S.S. Yee; G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: review". Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 54, no.3, 1999.
- [12] Y. Zhao; Z. -Q. Deng; J. Li, "Photonic crystal fiber based surface plasmon resonance chemical sensors". Sensors and Actuators B: Chemical, v. 202, p.557-567, 2014.
- [13] R. Ince; R. Narayanaswamy, "Analysis of the performance of interferometry, surface plasmon resonance luminescence as biosensors and chemosensors". Analytica chimica acta, v. 569, n. 1, p. 1-20, 2006.
- [14] Yinquan, Yuan; Liyun, Ding; Zhenqiang, Guo, "Numerical investigation for SPR-based optical fiber sensor". Sensors and Actuators B: Chemical, v. 157, n. 1, p. 240-245, 2011.
- [15] P. S. J. Russell, "Photonic crystal fibers". Science, vol. 299, p.358-62, 2003.
- [16] P. S. J. Russell, "Photonic crystal fibers". IEEE Journal of light wave technology, vol. 24, no. 12, 2006.
- [17] I. A. SUKHOIVANOV, "Photonic crystals physics and practical modeling". Springer Series in Optical Sciences, vol. 14, 242 p. 2009.
- [18] B. Gauvreau et al, "Photonic bandgap fiber-based surface plasmon resonance sensors". Optics Express, vol. 15, p.11413-11426, 2007.
- [19] B. Gupta; A. K. Sharma, "Sensitivity evaluation of a multi-layered surface plasmon resonance-based fiber optic sensor: a theoretical study". Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 107, p.40-46, 2005.
- [20] M. Skorobogaty; A. V. Kabashin, "Photon crystal waveguide-based surface plasmon resonance biosensor". Applied Physics Letters. vol. 89, p.143518, 2006.

- [21] A. Hassani; M. Skorobogaty, "Design of the microstructured optical fiber-based surface plasmon resonance sensors with enhanced microfluidics". *Optics Express*, vol. 14, p.11616-11621, 2006.
- [22] P. Singh, "SPR biosensors: Historical perspectives and current challenges," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol.229, pp.110-130, 2016.
- [23] H.H. Nguyen, et al., "Surface plasmon resonance: A versatile technique for biosensor applications," *Sensors*, vol.15, pp.10481-10510, 2015.
- [24] A. A. Rifat et al., "Highly sensitive multi-core flat fiber surface plasmon resonance refractive index sensor". *Optics Express*, vol.24, p.2485-2495, 2016.
- [25] X. Li, et al., "A surface plasmon resonance assay coupled with a hybridization chain reaction for amplified detection of DNA and small molecules". *Chem. Commun. (Camb)*, vol.50, pp.5049-5052, 2015.
- [26] G.-H. Yao, et al., "Target-triggering multiple-cycle amplification strategy for ultrasensitive detection of adenosine based on surface plasma resonance techniques," *Anal. Chem*, vol.87, pp.929-936, 2015.
- [27] G.-H. Yao, et al., "Enzyme-free surface plasmon resonance aptasensor for amplified detection of adenosine via target-triggering strand displacement cycle and Au nanoparticles," *Anal. Chim. Acta*, vol.871, pp.28-34, 2015.
- [28] A. Hassani, M. Skorobogaty, "Design criteria for microstructured-optical-fiber based surface-plasmon-resonance sensors", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol.24, no.6, pp.1423-1429, 2007.
- [29] Y. Lu, et al., "Surface plasmon resonance sensor based on hollow-core PCFs filled with silver nanowires", *Electron. Lett.*, vol.51, pp.1675-1677, 2015.
- [30] N. Luan, et al., "Surface plasmon resonance sensor based on D-Shaped microstructured optical fiber with hollow core", *Opt. Express*, vol.23, pp.8576-8582, 2015.

- [31] R. Outupiri, E. Akowuah, S. Haxha, “Multi-channel SPR biosensor based on PCF for multi-analyte sensing applications”, *Opt. Express*, vol.23, pp.15716-15727, 2015.
- [32] A. Rifat, et al., “A novel photonic crystal fiber biosensor”, *IEEE Photonics J.*, vol.8, 2016.
- [33] M. Tian, et al., “All-solid D-shaped photonic fiber sensor based on surface plasmon resonance”. *Optics Communications*, vol. 285, p.1550-1554, 2012.
- [34] L. Peng, et al., “A surface plasmon biosensor based on a D-shaped microstructured optical fiber with rectangular lattice”. *IEEE Photonics Journal*, vol. 7, p.1-9, 2015.
- [35] J. N. Dash; R. Jha, “Highly sensitive D shaped PCF sensor based on SPR for near IR”. *Optical and Quantum Electronics*, vol. 48, p.1-7, 2016.
- [36] Z. Tan, et al., “Improving the sensitivity of fiber surface plasmon resonance sensor by filling liquid in a hollow core photonic crystal fiber”. *Plasmonics*, vol. 9, p. 167 – 173, 2014.
- [37] J. N. Dash, R. Jha, “On the performance of graphene-based D-shaped photonic crystal fibre biosensor using surface plasmon resonance”. *Plasmonics*, p. 1 – 9, 2015.
- [38] Z. Tan, et al., “Phase modulation and structural effects in a D-shaped all-solid photonic crystal fiber surface plasmon resonance sensor”, *Optics Express*, vol. 22, p. 15049 – 15063, 2014.
- [39] G. V. Naik, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, “Alternative plasmonic materials: beyond gold and silver”, *Advanced Materials*, vol. 25, p. 3264 – 3294, 2013.
- [40] D. F. Santos, A. Guerreiro, J. M. Baptista, “SPR microstructured D-type optical fiber sensor configuration for refractive index measurement”, *IEEE Sensors Journal*, vol. 15, no. 10, 2015.

- [41] A. A. Rifat, et al., “Photonic crystal fiber based plasmonic sensors”. *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 243, p. 311-325, 2017.
- [42] T.A. Birks, J.C. Knight and P.S. Russell, “Endlessly single mode photonic crystal fibre”, *Opt. Lett.*, vol. 22, p. 961-963, 1997.
- [43] J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, and J.N. Winn, *Photonic Crystals: molding the flow of light* (Princeton University Press, Princeton, 1995).
- [44] J. Homola, “Surface Plasmon Resonance Based Sensors”, *Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors*, vol. 4, 2006.
- [45] C. da S. Moreira, Projeto e realização de um biochip óptico para aplicações biológicas baseado no princípio de ressonância de plásmons de superfície. Universidade Federal de Campina Grande, 2010.
- [46] Polymode. <https://code.google.com/archive/p/polymode/>. Acesso em 15 de dezembro de 2017.
- [47] W. Sellmeier, Zur, “Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spektrum einiger Substanzen, *Annalen der Physik*. 143, p. 272-282, 1871.