

## 2 Sensoriamento a fibra óptica

### 2.1. Introdução

A Ressonância de Plasmon de Superfície (SPR, *Surface Plasmon Resonance*)<sup>2,3</sup> é um fenômeno físico utilizado na área de sensoriamento. SPR pode ser definida como a ressonância gerada pela interação da luz com filmes finos metálicos. Nessa interação, o campo evanescente, que é gerado quando a luz incidente sofre reflexão interna total na interface metal-dielétrico e é perpendicular ao filme metálico, irá excitar os plasmons de superfície (ondas eletromagnéticas que se propagam na direção paralela ao filme metálico na interface metal-dielétrico). Em determinados comprimentos de onda, ocorre a ressonância, onde parte do sinal é absorvida pelo metal.

Dentre as áreas que utilizam SPR como ferramenta de sensoriamento pode-se citar como exemplo a área Biomédica<sup>4</sup>. Um exemplo da aplicação da SPR como sensor biomédico foi descrita por Haes et. al.<sup>5</sup>. Foi proposto um sensor LSPR para o estudo de uma substância que poderia estar diretamente ligada ao Mal de Alzheimer. Nesse trabalho os autores utilizam o sensor para monitorar a interação antígeno-anticorpo relacionando os espectros obtidos a características do Mal de Alzheimer.

A SPR está associada à mudança do valor do comprimento de onda para o qual existe um pico de absorção da luz por um filme metálico, conforme variamos o ângulo em que a luz incide nesse filme. Além disso, a mudança do índice de refração do ambiente onde o filme metálico está inserido causa uma variação no comprimento de onda para o qual o pico de absorção da luz acontece. Sendo o fenômeno extremamente sensível às mudanças no meio externo, pode-se usar o mesmo como uma poderosa ferramenta de sensoriamento. A figura 1 mostra a configuração de Kretschmann<sup>6,7</sup>. Luz policromática incide sobre um prisma que possui um filme metálico em uma das faces em um ângulo de incidência que permita a condição de reflexão interna total. O campo evanescente criado nessa

reflexão irá excitar os plasmons de superfície que se propagam na direção paralela ao filme metálico.

Pode-se entender o estudo e as aplicações da SPR utilizando-se nanopartículas metálicas ao invés de um filme fino. Como resultado, tem-se um fenômeno semelhante, conhecido por Ressonância de Plasmon de Superfície Localizada (LSPR, *Localized Surface Plasmon Resonance*)<sup>8,9</sup>. Porém, este fenômeno possui uma significativa vantagem em relação ao anterior: o fato de *não depender do ângulo de incidência da luz* nas nanopartículas. Esse fenômeno baseia-se na oscilação coletiva e local da nuvem eletrônica das nanopartículas.

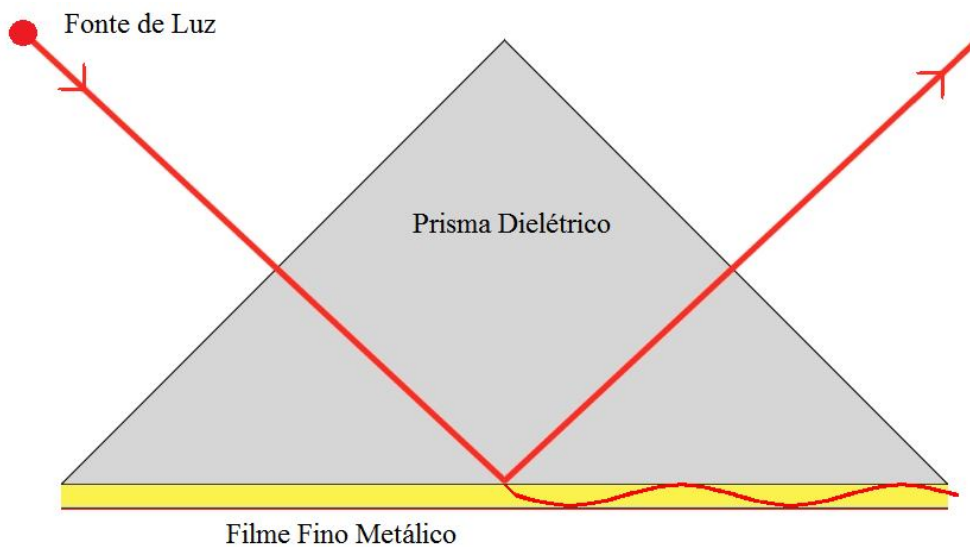


Figura 1: Configuração de Kretschmann.

Atualmente, o uso da técnica LSPR para sensoriamento está sendo largamente usada, pois a construção de um experimento baseado na LSPR tem montagens relativamente simples, muitas maneiras de ser utilizado e pode ter baixo custo financeiro.

Para os sensores que se baseiam no fenômeno SPR, um filme metálico é irradiado por uma onda eletromagnética de banda larga e o detector da luz refletida é ligado a uma interface computacional onde o resultado da interrogação feita (espectro de absorção) pode ser visto.

Mais uma característica interessante é a eficiente imobilização de moléculas na superfície do sensor<sup>10,11</sup>. Essa é a forma com que os dois trabalhos citados

fazem suas medições, ou seja, imobilizando moléculas na superfície do sensor e em seguida medindo o espectro de luz.

Algumas aplicações alternativas para sensores SPR e LSPR podem ser encontradas em outros trabalhos. Rongchao et. al.<sup>12</sup> estudaram como controlar o crescimento de nanopartículas através da excitação dos plasmons; Yang et.al.<sup>13</sup> criaram um dispositivo que fornece simultaneamente informações sobre absorção molecular, espalhamento da luz e mudanças no índice de refração do ambiente em tempo real. Esse tipo de sensor é dito multiplexado, por conta da habilidade de medir simultaneamente várias características do ambiente.

Além destas, temos também a utilização da espectroscopia SPR e LSPR para a caracterização de compostos<sup>14</sup>, imageamento<sup>15,16</sup> e detecção química<sup>17</sup>.

Dentre os vários tipos de configurações experimentais e equipamentos prontos existentes, um tipo se destaca por facilitar muito o processo de sensoriamento, os *sensores à fibra óptica*.

### **2.1.1. SPR**

A técnica de Ressonância de Plasmon de Superfície (SPR) é fundamentada apenas nas propriedades ópticas, sendo empregada em estudos de fenômenos de superfície e pode ser usada, por exemplo, como sensor de índices de refração de diferentes meios. A SPR pode ser entendida também como uma oscilação da densidade de carga que pode existir na interface de dois meios com constantes dielétricas de sinais opostos, nesse caso, um metal e um dielétrico.

As primeiras observações deste efeito foram feitas por Robert Wood em 1902. Quando fazia medições da reflexão da luz em redes metálicas<sup>18</sup>, ele observou algumas alternâncias de claro e escuro em imagens obtidas que não puderam ser explicadas. Depois, Maxwell Garnett<sup>19,20</sup> e Mie<sup>21</sup>, entre outros, estudaram o espalhamento da luz em partículas esféricas. Entretanto, apenas em 1956, David Pynes<sup>22</sup> fez a descrição matemática dos Plasmons de superfície. Desde então, muitos estudos foram feitos e as aplicações da SPR tiveram um grande avanço<sup>23,24,25</sup>.

Um esquema experimental de excitação de SPR é mostrado na figura 2. Um feixe de luz passa ao longo de um prisma com um filme metálico que atua como

um espelho. Quando a luz incide com um determinado ângulo  $\Phi$  no prisma, é refletida por reflexão interna total e sua intensidade é medida por um detector. Ao variarmos o ângulo de incidência da luz no mesmo filme metálico, vemos que, ao monitorarmos a intensidade da luz refletida, esta passa por um valor mínimo. Neste ângulo,  $\Phi_{SPR}$ , o sinal incidente é refletido por reflexão interna total.

O ângulo de incidência da luz onde ocorre a máxima perda de sinal da luz refletida é conhecido como *Ângulo SPR*. A figura 2 mostra como se pode usar de forma simples a SPR para sensoriamento. Um filme metálico é colocado na semi-esfera dielétrica (prisma). A luz incide no filme e é refletida na direção do detector. Em um certo ângulo de incidência  $\varphi$  a excitação SPR ocorre, resultando em um valor mínimo da intensidade da luz medida, como é mostrado na curva (A). Se mudarmos o índice de refração do meio onde a interface dielétrico-filme metálico está inserida, o valor do ângulo de excitação SPR muda de  $\varphi_{Min}$  da curva (A), para  $\varphi_{Min}$  da curva (B), como pode ser visto na Figura 2-b.

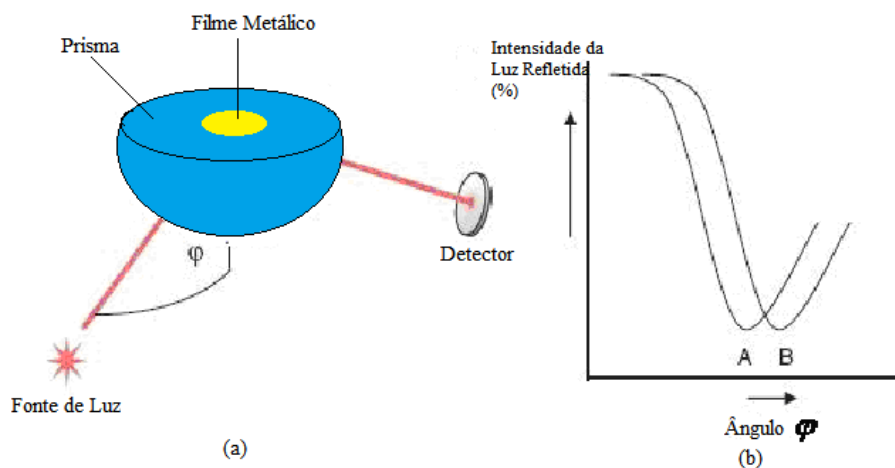


Figura 2: (a) Esquema experimental da excitação SPR. (b) Gráfico da Intensidade da Luz refletida x ângulo de incidência  $\varphi$ .

A interação entre as cargas da superfície metálica e a onda eletromagnética incidente, que produzem os campos evanescentes geradores dos Plasmons de superfície, tem duas importantes consequências<sup>26,27</sup>. A primeira é que, resolvendo as equações de Maxwell para as condições onde ocorre SPR, tem-se que a constante de propagação do Plasmon de superfície na interface entre o dielétrico e o metal é dada por<sup>28</sup>:

$$\beta = k \sqrt{\frac{\epsilon_i n_s^2}{\epsilon_i + n_s^2}} \quad (1)$$

onde  $\beta$  é o vetor de onda do plasmon de superfície e  $k = \omega/c$  é o número de onda no espaço livre,  $\epsilon_i$  é a constante dielétrica do metal e  $n_s$  é o índice de refração do dielétrico. A segunda consequência importante é que parte do campo incidente penetra no metal (campo perpendicular à superfície) e decai exponencialmente com a distância de penetração, que está relacionada com a espessura do filme metálico depositado no dielétrico, a partir da superfície. Esse campo perpendicular é conhecido como campo evanescente.

Os metais mais utilizados para conseguir SPR são ouro, prata e alumínio pois são metais que não reagem facilmente com outros compostos químicos. A ocorrência dos plasmons de superfície desses metais é nos comprimentos de onda da região do visível.

### 2.1.2. LSPR

Como visto anteriormente, quando a luz interage com uma superfície metálica, gera ondas propagantes, e quando conseguimos um valor mínimo de detecção da intensidade da luz refletida por esse filme metálico, acontece a SPR. Porém, se reduzirmos bastante o tamanho do material metálico no qual a luz incide, haverá uma mudança na interação da luz com o metal. As propriedades ópticas das nanopartículas metálicas são objetos de estudo de muitas áreas científicas<sup>29,30,31</sup>. Nesse caso, a luz interage com partículas muito menores que o comprimento de onda incidente (partículas com tamanho igual a poucas dezenas de nanômetros e comprimentos de luz com algumas centenas de nanômetros) e o que se tem é a oscilação local da nuvem eletrônica em torno da nanopartícula. A figura 3 ilustra como a nuvem eletrônica de uma partícula metálica se comporta frente a um campo elétrico. A consequência disso, de forma análoga ao caso de SPR, é que, ao atingir a frequência onde temos um valor mínimo para o sinal de saída detectado, chamamos esta frequência de LSPR (*Localized Surface Plasmon Resonance*, ou em português, Ressonância de Plasmon de Superfície localizada). A LSPR tem características semelhantes às da SPR, como, por exemplo, ser extremamente sensível às mudanças no ambiente local, porém com uma grande

vantagem: a LSPR independe do ângulo de incidência da luz nas nanopartículas metálicas, o que em termos práticos, nos dá uma grande liberdade para a utilização de dispositivos sensores baseados nesse fenômeno.

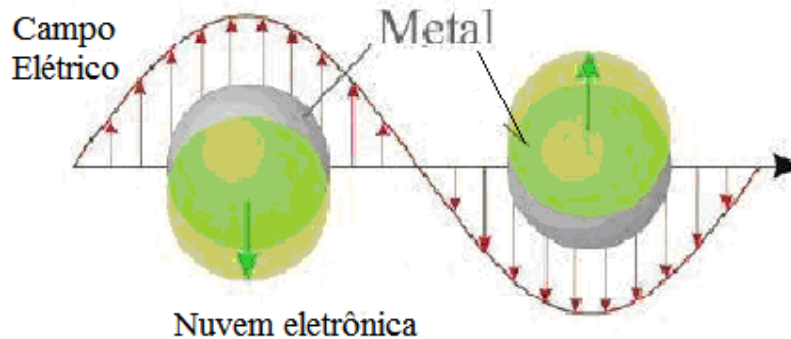


Figura 3: Comportamento da nuvem eletrônica de uma esfera metálica frente a um campo elétrico<sup>4</sup>.

## 2.2. Sensores SPR

Os primeiros sensores SPR feitos com luz guiada até um filme fino metálico foram discutidos na década de 1990. Poucos anos mais tarde, estes dispositivos, que até então eram de dimensões grandes, foram reduzidos à sensores SPR a fibra óptica. Como já mencionado, duas áreas que utilizam em larga escala esse tipo de sensor são a Química e a Biologia (Biomedicina e Biofísica)<sup>32</sup>. Dentre as tecnologias divulgadas na literatura,<sup>33</sup> encontramos sensores SPR baseados na Reflexão Total Atenuada (ATR, em inglês), onde é possível medir a intensidade da luz refletida no filme<sup>34,35</sup>, medir o ângulo em que a luz deve incidir no filme metálico para termos SPR<sup>36,37,38,39</sup> e também medir o comprimento de onda da luz incidente que produz a ressonância<sup>40</sup>; sensores onde a interface metal-dielétrico é periodicamente modificada<sup>41</sup> e sensores SPR utilizando guias de onda<sup>38,39</sup>.

## 2.3. Sensores LSPR

Partindo do mesmo fenômeno (SPR), chegaremos à situação onde não mais um filme metálico está depositado na fibra, mas sim nanopartículas, para as quais as oscilações plasmonicas são localizadas. Neste caso, o fenômeno é denominado LSPR.

Nanopartículas metálicas que estão junto à materiais dielétricos exibem uma forte extinção (absorção + espalhamento) da luz incidente no comprimento de onda onde ocorre LSPR. Além disso, já foi citado que LSPR é extremamente sensível às mudanças das características do ambiente (índice de refração, por exemplo) no qual a interface metal-dielétrico está imersa.

Da mesma forma que no caso anterior, muitas configurações podem ser desenvolvidas utilizando esse efeito<sup>42,43,44,45,46</sup>. O fenômeno LSPR será a base para a construção do sensor proposto neste trabalho e, por isso, será feita uma discussão mais detalhada deste item, destacando os sensores LSPR a fibra óptica.

Os primeiros sensores a fibra óptica que foram baseados no fenômeno LSPR foram feitos com nanopartículas metálicas depositadas sobre o núcleo de fibras ópticas atacadas com ácido fluorídrico (HF). Como exemplo, Meriaudeau et al.<sup>47</sup> propuseram um sensor que serve para medir variações nas características do ambiente em que as nanopartículas estão mergulhadas através da análise do espectro de extinção da luz transmitida. A figura 4 mostra como as nanopartículas estão dispostas na fibra óptica citada.

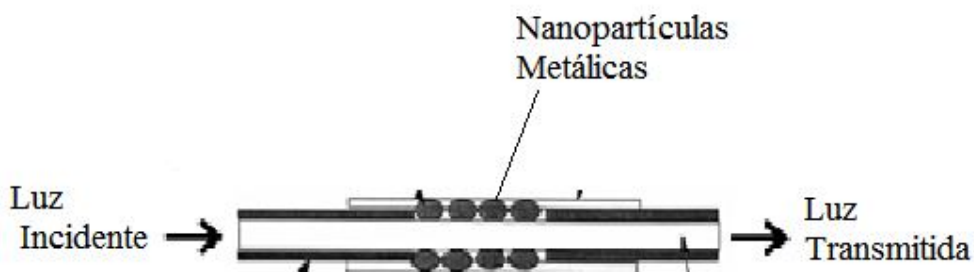


Figura 4: Configuração proposta por Meriaudeau et al.

Nesse trabalho<sup>47</sup>, luz branca é emitida e, antes de ser acoplada na fibra óptica com auxílio de uma lente, ela atravessa um monocromador. Após interagir com as nanopartículas, a luz chega a um fotodetector conectado a um computador. A parte da fibra óptica que continha as nanopartículas estava completamente mergulhada em líquidos cujos índices de refração variaram de  $n=1,3$  até  $n=1,7$ . Esse tipo de sensor mostra o espectro de extinção da luz transmitida analisando a onda evanescente proveniente da interação das nanopartículas metálicas com a luz incidente. As nanopartículas utilizadas são obtidas através do aquecimento de um filme fino metálico.

Outro tipo de sensor que pode ser construído utilizando o mesmo princípio são os sensores que verificam variações no ambiente onde as nanopartículas estão mergulhadas, através do espectro de extinção da luz refletida por essas nanopartículas. Chau et al.<sup>48</sup> propuseram um sensor que analisa a absorção do campo evanescente quando as nanopartículas estão mergulhadas em líquidos com índices de refração diferentes de  $n=1,33$ . A configuração utilizada pelos autores é mostrada na figura 5.

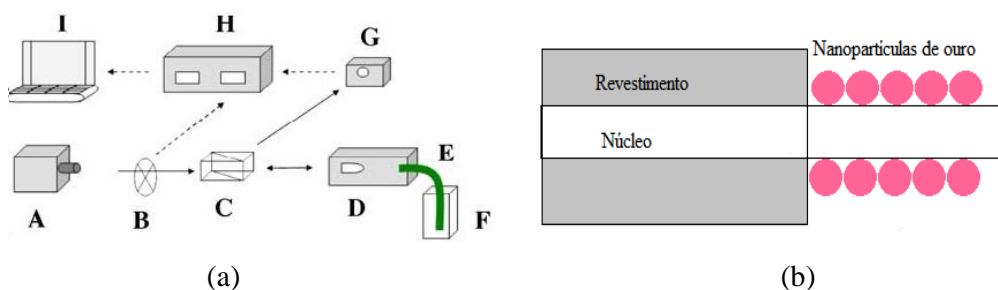


Figura 5: (a) Configuração experimental utilizada por Chau et al. (b) Localização das nanopartículas de ouro na fibra óptica.

Nesse caso, a luz não está confinada em uma fibra óptica, e sim, se propagando no espaço livre. A configuração utilizada pelos autores mostra luz vinda de um diodo laser (A) que passa por um modulador (B), atravessa um semi-espelho (C) e chega na fibra óptica (E) através de um acoplador de luz (D). Um esboço da disposição das nanopartículas na fibra é mostrado na figura 5-b. Essa fibra óptica contém nanopartículas metálicas na parte que está mergulhada no líquido (F) onde está sendo realizado o teste. A parte da luz incidente que foi refletida de volta pelas nanopartículas será desviada para o fotodetector (G). Tanto o fotodetector quanto o modulador estão ligados a um amplificador lock-in (H). Este amplificador, por sua vez, está ligado a um computador, onde as informações obtidas na medição serão analisadas. As nanopartículas são produzidas através de reações químicas. Este processo será discutido posteriormente.

Os trabalhos seguintes mostram estudos feitos com sensores a fibra óptica onde as nanopartículas estão depositadas na face da fibra. Meriaudeau et al.<sup>49</sup> propuseram um sensor a fibra óptica baseado em LSPR e em configuração de transmissão. Eles depositaram um filme fino de ouro em uma das faces da fibra e aqueceram a  $600^{\circ}\text{C}$  por 4 minutos. O filme de ouro tem morfologia de ilhas que,



através do tratamento térmico formam nanoilhas de ouro. Após a formação das nanopartícula (nanoilhas), ao se incidir luz na banda de ressonância de plasmon do ouro (~520 nm-535nm), ocorre o efeito LSPR.

Meriaudeau e seus coautores testaram seu sensor em ar ( $n=1$ ) e em meios de índice de refração variando de 1,3 a 1,7. Quando as nanoilhas estavam expostas ao ar, observaram, conforme esperado, um pico de absorção em torno de 535nm, coincidente com o comprimento de onda LSPR. Eles observaram também, conforme esperado, que o comprimento de onda LSPR aumentou conforme aumentava o valor do índice de refração do meio onde a face da fibra estava imersa. Os autores obtiveram uma resposta linear do sensor quando analisaram a relação entre a variação do comprimento de onda de pico de absorção LSPR  $\Delta\lambda_{LSPR}$  e o índice de refração do meio.

Posteriormente, Gouvêa et al.<sup>50</sup> demonstraram um sensor a fibra óptica baseado em LSPR em configuração de reflexão. As nanopartículas de ouro, fabricadas por deposição seguida de aquecimento, estavam localizadas em uma das faces da fibra. O sinal monitorado era o sinal refletido da face contendo as nanopartículas, onde o sinal de LSPR no ar é observado através de um vale. Conforme o índice de refração aumentava<sup>51</sup>, eles observaram uma inversão dos vales das curvas nos gráficos para os índices de refração mais baixos (valores próximos a  $n=1,0$ ) para picos quando imersas em índices de refração mais altos (valores superiores a  $n=1,4$ ). Os autores, então, propuseram um modelo de reflexão especular para explicar o efeito observado (trabalho a ser publicado).

Com base nos estudos acima, avaliamos o sensor LSPR a fibra óptica na configuração de reflexão utilizando nanopartículas de ouro fabricadas por deposição seguida de aquecimento e por um método químico. Testamos também nanopartículas de prata. Os experimentos realizados encontram-se discutidos no capítulo 6.