

2 Sensores a fibra: LSPR

Indústrias e laboratórios do mundo inteiro têm, cada vez mais, procurado sistemas mais eficientes e baratos para medições de diversas grandezas, bem como sistemas de sensoriamento remoto para medições em locais de difícil acesso ou em ambientes perigosos para a saúde humana. Para satisfazer as duas demandas, muitos cientistas têm procurado por sensores baseados em fibras ópticas, uma vez que as fibras são baratas, o sinal transmitido por elas sofre muito pouca perturbação por fatores externos, e podem transmitir um sinal por centenas de metros.

Fibras ópticas comuns são compostas de um núcleo de sílica, usualmente dopado com germânio, envolto por uma casca de sílica sem dopagem alguma, o que gera uma pequena diferença entre os índices de refração da casca e do núcleo da ordem de 0,01 RIU (Refractive Index Unit). Esta pequena diferença é o suficiente para fazer com que a onda fique confinada no núcleo, por meio da reflexão total. Apenas uma pequena parte da onda penetra na casca; ela é chamada de onda evanescente pois não se propaga e possui uma atenuação exponencial, alcançando somente a região da casca próxima ao núcleo. A Figura 1 mostra esquematicamente algumas fibras comerciais padrão e suas dimensões.

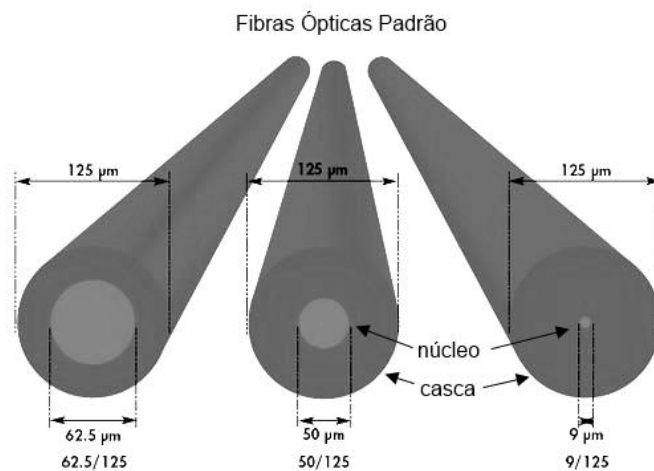


Figura 1 - Representação esquemática de três fibras ópticas comerciais padrão e suas especificações de tamanho

Já para o elemento sensor, a região da fibra que é alterada para ser capaz de medir a grandeza desejada, um dos estudos recentes é a utilização de nanopartículas metálicas, que são fáceis de sintetizar e podem apresentar uma grande sensibilidade dependendo do que se deseja medir.

Sensores a fibra com nanopartículas em seu elemento sensor utilizam-se de um efeito característico de nanopartículas metálicas para realizar as medidas, o LSPR, por sua sensibilidade com relação ao índice de refração do meio que circunda as nanopartículas.

Além de nanopartículas metálicas também são muito utilizados os sistemas interferométricos como elemento sensor em fibras, que são geralmente cavidades do tipo Fabry-Pérot nas quais a luz sofre múltiplas reflexões, gerando padrões de interferência no espectro luminoso que atravessa e que é refletido pela cavidade. Sistemas de medição interferométricos são úteis pois qualquer fator que modifique a largura ou a forma da cavidade será refletido na mudança do espectro, geralmente na forma de um deslocamento espectral das franjas de interferência da cavidade.

2.1. O efeito LSPR

A resposta óptica de um material é determinada pela interação entre a luz, que é uma onda eletromagnética, e os elétrons deste material. Logo, as características ópticas dos materiais, contidas no índice de refração n do material, estão associadas com sua resposta elétrica, governada pela permissividade elétrica ϵ do material, e com sua resposta magnética, governada pela permeabilidade magnética μ do material. O índice de refração, a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do material estão relacionados pela expressão $n = \sqrt{\epsilon\mu}$ [5].

Em geral a resposta magnética μ dos materiais não difere da resposta magnética μ_0 do vácuo para as frequências ópticas ($\mu = \mu_0$), e por isso o interesse se foca na permissividade elétrica e como ela varia com a frequência da onda.

Existem diversos modelos para a permissividade elétrica, cada um aplicável a um tipo diferente de material. No caso de materiais metálicos, o modelo que se

aplica é o modelo de Drude [6], o qual considera que os elétrons podem se mover livremente pelo metal. Podemos obter a expressão da permissividade elétrica para o modelo de Drude partindo da equação de movimento para o elétron em um campo elétrico externo \vec{E} :

$$\frac{d^2\vec{x}}{dt^2} + \gamma \frac{d\vec{x}}{dt} = \frac{e}{m} \vec{E} \quad (1)$$

onde m é a massa do elétron, \vec{x} é sua posição, t é o tempo, e é a carga do elétron e γ é um fator de viscosidade associado às colisões dos elétrons com os átomos do metal.

Se o campo elétrico externo \vec{E} é proveniente de uma onda eletromagnética, podemos esperar que ele varie harmonicamente com o tempo $\vec{E} = \vec{E}_o e^{-i\omega t}$ (ω é a frequência angular da onda). Com isso podemos supor que \vec{x} também varie harmonicamente na forma $\vec{x} = \vec{x}_o e^{-i\omega t}$. Temos então:

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = -i\omega\vec{x} \quad (2)$$

$$\frac{d^2\vec{x}}{dt^2} = -\omega^2\vec{x} \quad (3)$$

Substituindo as equações (2) e (3) na equação (1) obtemos

$$-\omega^2\vec{x} - i\gamma\omega\vec{x} = \frac{e}{m} \vec{E} \quad (4)$$

Donde chegamos à solução para o deslocamento de um elétron no material devido à aplicação de uma onda eletromagnética externa:

$$\vec{x} = -\frac{e/m}{\omega^2 + i\gamma\omega} \vec{E} \quad (5)$$

O momento de dipolo elétrico pode ser então obtido multiplicando a carga do elétron pelo deslocamento deste elétron $\vec{p} = e\vec{x}$, e a polarização do material pode ser calculada como $\vec{P} = n\vec{p} = ne\vec{x}$, onde n é a densidade de número de elétrons livres no material (número de elétrons livres por unidade de volume), a qual assumimos uniforme.

Finalmente, levando em conta a relação do meio linear $\vec{P} = \chi_e \vec{E}$, sendo χ_e a susceptibilidade elétrica, e que a permissividade elétrica do material se relaciona com a susceptibilidade pela fórmula $\varepsilon = (1 + \chi_e)\varepsilon_o$ (ε_o a permissividade elétrica do vácuo), obtemos a permissividade elétrica do material segundo o modelo de Drude como sendo:

$$\varepsilon = \varepsilon_o \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \quad (6)$$

onde $\omega_p = \frac{e}{m} \sqrt{\rho/\epsilon_0}$ é a chamada frequência de plasma ($\rho = nm$ é a densidade de elétrons).

Ao tomarmos $\omega \gg \gamma$, a equação (6) fica $\epsilon = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)$, que é a forma mais conhecida de permissividade elétrica segundo o modelo de Drude.

Quando a frequência (angular) da luz incidente é menor que a frequência de plasma ω_p do material, os elétrons oscilam em fase com a onda incidente, estas oscilações coletivas dos elétrons se comportam como uma quase partícula denominada plasmon.

Contudo, se reduzirmos as dimensões das amostras de material à escala nanométrica, surge um efeito de confinamento dos elétrons, alterando sua capacidade de locomoção e, conseqüentemente, sua permissividade elétrica. Tais amostras são chamadas de nanopartículas, e suas propriedades ópticas dependem não somente do material de que são feitas, mas também do tamanho e da forma que possuem.

O efeito de confinamento dos elétrons nas nanopartículas pode ser introduzido na equação (1) ao adicionar um termo restaurador de intensidade ω_o^2 , que depende do tamanho da nanopartícula [7], este modelo é conhecido como modelo de Lorentz. A equação de movimento dos elétrons para este modelo é:

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \gamma \frac{d\vec{x}}{dt} + \omega_o^2 \vec{x} = \frac{e}{m} \vec{E} \quad (7)$$

A solução para a equação é

$$\vec{x} = \frac{e/m}{\omega_o^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \vec{E} \quad (8)$$

que leva à permissividade elétrica segundo o modelo de Lorentz:

$$\epsilon = \epsilon_0 \left(1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_o^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}\right) \quad (9)$$

A permissividade elétrica segundo o modelo de Lorentz, que é dada pela equação (9), apresenta uma ressonância em $\omega = \omega_o$, que representa uma oscilação da nuvem eletrônica na superfície da nanopartícula em ressonância com a onda eletromagnética externa (Figura 2), este efeito é chamado de Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado ou LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance) e é responsável por um pico no espectro de absorção da nanopartícula.

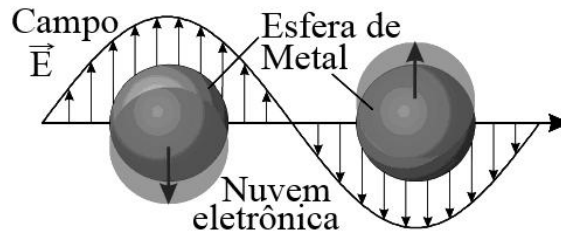


Figura 2 - Representação esquemática do efeito de Ressonância de Plasmon de superfície localizado, ou LSPR [8].

A expressão (9) para a permissividade elétrica vale somente para materiais com formas totalmente simétricas, ou seja, somente para esferas. No caso de nanopartículas que não sejam esféricas, a permissividade elétrica muda dependendo da orientação da nanopartícula com relação à polarização da luz incidente [9]. Neste caso a permissividade deve ser expressa por meio do tensor permissividade elétrica [6] [7]:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (10)$$

onde ε_1 , ε_2 e ε_3 são as permissividades elétricas nos eixos principais, cada uma seguindo uma expressão de Lorentz com constantes diferentes.

A Figura 3 mostra a diferença entre o espectro de absorção de nanopartículas esféricas e prismas com base triangular e hexagonal.

Para a utilização em sensores, não se utiliza uma única nanopartícula, mas um conjunto delas com orientações aleatórias. Logo, estamos interessados no espectro de absorção de uma suspensão coloidal de nanopartículas, que representa uma média sobre todas as orientações possíveis.

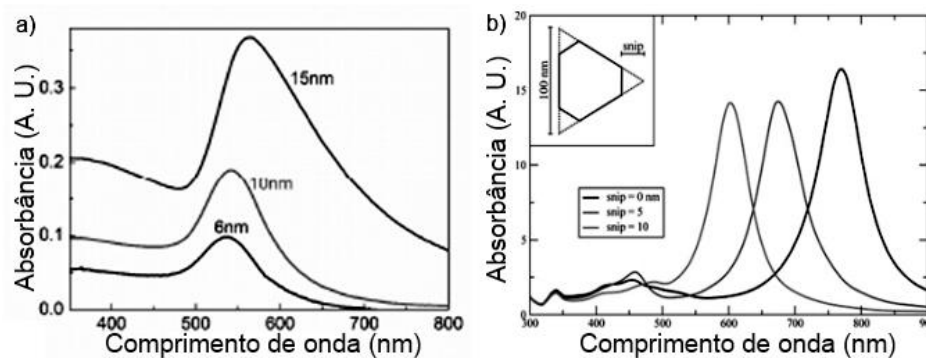


Figura 3 - Absorbância de nanopartículas (a) esféricas de ouro com diversos tamanhos [10] e (b) de base triangular e hexagonal de prata [8] em função do comprimento de onda

O interesse em usar o LSPR de nanopartículas metálicas em aplicações de sensoriamento é que a intensidade e a posição espectral do pico de absorção

variam com índice de refração do meio que circunda a nanopartícula. Isso pois, quando tratamos um conjunto de nanopartículas dispersas em um meio, podemos considerar uma permissividade efetiva ε_{eff} , que corresponde à resposta elétrica coletiva do sistema, ao invés de considerar as permissividades das nanopartículas ou a do meio ao redor delas independentemente.

Para nanopartículas esféricas, é possível encontrar esta dependência analiticamente usando algumas aproximações. Para tanto, devemos encontrar o campo elétrico no interior e no exterior da nanopartícula resolvendo a equação de Laplace para o potencial elétrico $\nabla^2\Phi = 0$ e aplicando as condições de contorno do potencial

$$\varepsilon_m \vec{\nabla}\Phi_m \cdot \hat{n} = \varepsilon_p \vec{\nabla}\Phi_p \cdot \hat{n} \text{ (sobre a superfície da nanopartícula)} \quad (11)$$

que depende explicitamente da permissividade do meio ao redor da nanopartícula [11] (ε_m é a permissividade do meio que contem as nanopartículas, Φ_m é o potencial fora das nanopartículas, ε_p é a permissividade das nanopartículas, Φ_p é o potencial dentro das nanopartículas e \hat{n} é o vetor normal à superfície da nanopartícula). A partir destes campos, calculamos o a permissividade efetiva do composto nanopartícula+meio usando a teoria do meio efetivo de Maxwell-Garnett [12], chegando em:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \frac{(1-f)2\varepsilon_m + (1+2f)\varepsilon_p}{(2+f)\varepsilon_m + (1-f)\varepsilon_p} \quad (12)$$

sendo f o fator de preenchimento (volume ocupado pelas nanopartículas dividido pelo volume total).

A teoria de Maxwell-Garnett somente é válida para baixas concentrações de nanopartículas, ou seja, um fator de preenchimento pequeno. O fator de preenchimento não foi medido uma vez que não foi realizada uma imagem em microscópio para análise. No entanto, a condição de baixas concentrações de nanopartículas foi considerada devido à compatibilidade da teoria com as medidas experimentais presentes no Capítulo 4. Dentro do regime de validade da teoria de Maxwell-Garnett, o fator de preenchimento apenas altera a intensidade da ressonância e a desloca levemente para comprimentos de onda maiores [12].

Lembrando que existe uma relação direta entre o índice de refração do meio que contem as nanopartículas n e a sua permissividade elétrica $\varepsilon_m = n^2/\mu_o$, a equação (12) mostra que a resposta elétrica do sistema (meio+nanopartículas)

muda com o índice de refração do meio, o que gera o deslocamento espectral e a alteração na intensidade do pico de absorção LSPR.

2.2. Sensores LSPR a fibra

A propriedade do pico LSPR de se deslocar com a mudança do índice de refração do meio que contem as nanopartículas pode ser utilizada no desenvolvimento de sensores de índice de refração. Para um sensor usando LSPR de nanopartículas metálicas funcionar adequadamente, as nanopartículas devem ficar totalmente imersas na amostra a ser medida. Uma forma de desenvolver tais sensores é depositando as nanopartículas em uma fibra óptica, desta maneira é possível mergulhar a região da fibra com as nanopartículas em qualquer líquido para medir seu índice de refração. Este tipo de sensor possui aplicações em medição de índice de refração em líquidos e gases.

Os dois processos de deposição de nanopartículas metálicas mais comuns são a deposição de um filme do metal seguido de aquecimento para a formação das nanopartículas, e a deposição química no qual as nanopartículas são previamente sintetizadas e fixadas à fibra com o auxílio de algum agente fixador.

Existem também dois modos de operação do sensor: o modo de transmissão no qual é feita a análise espectral da luz que atravessa as nanopartículas, e o modo de reflexão em que a análise espectral é feita utilizando a luz que é refletida pelas nanopartículas.

Para o modo de transmissão, o núcleo da fibra deve ficar exposto e as nanopartículas devem ser depositadas ao seu redor, como feito por Meriaudeau et al. [13] e por Tsao-Jen Lin et al. [14]. A Figura 4 mostra esquematicamente o elemento sensor das utilizado em seus trabalhos. Neste modo, uma luz policromática enviada pela fibra, ao passar pela região exposta do núcleo, interage com as nanopartículas através da onda evanescente, gerando um pico de absorção no espectro associado ao efeito LSPR.

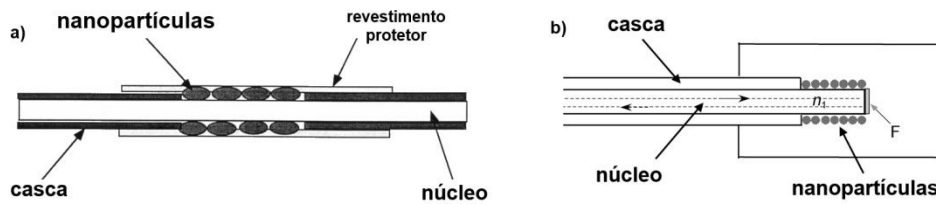


Figura 4 - Diagrama do elemento sensor usando nanopartículas em fibra óptica no modo de transmissão utilizado no trabalho de (a) Meriaudeau et al. [13] e de (b) Tsao-Jen Lin et al. [14].

Já no modo de reflexão, uma das pontas da fibra deve ser clivada (cortada transversalmente) e as nanopartículas depositadas na face clivada. Um sensor deste tipo foi feito por Gustavo Andrade, MeiKun Fan e Alexandre Brolo [15], cujo elemento sensor está esquematizado na Figura 5. Neste modo, a luz policromática enviada pela fibra penetra da camada de nanopartículas, onde sofre um processo de reflexão múltipla, e parte dela retorna à fibra, por onde é guiada até um analisador de espectro. O sinal obtido a partir do modo de reflexão é invertido com relação ao espectro de extinção (absorção + espalhamento), ou seja, o pico de absorção LSPR se transforma em um vale no espectro medido.

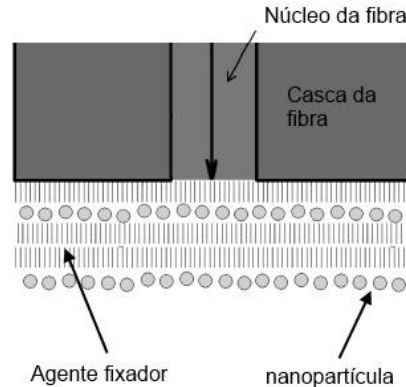


Figura 5 - Diagrama representativo do elemento sensor de uma fibra com nanopartículas no modo reflexivo utilizado em [15].

Em ambos os casos a região da fibra com as nanopartículas deve ser inserida na amostra a ser analisada, e variações na posição espectral do LSPR são utilizadas para determinar variações no índice de refração desta amostra.

Como conclusão, notamos que, para se desenvolver um sensor de índice de refração utilizando o efeito LSPR de nanopartículas metálicas em fibras ópticas, é preciso escolher a forma e o material das nanopartículas, o modo de operação desejado para o sensor e a forma de deposição.

Um sensor a fibra baseado no efeito LSPR foi desenvolvido no Laboratório de Optoeletrônica (LOpEL), PUC-Rio, no qual foram utilizadas nanopartículas de ouro, criadas por um método de aquecimento, dispostas na ponta da fibra para medidas no modo reflexivo [1]. A proposta deste trabalho é desenvolver sensores semelhantes ao desenvolvido no LOpEL, mas utilizando nanopartículas químicas sintetizadas e depositadas nas fibras por processos químicos.

O modo reflexivo foi escolhido pois exige apenas uma fibra óptica tanto para levar a luz ao elemento sensor quanto para levá-la de volta ao local de análise. Outro fator importante vem do fato de que, no sistema com nanopartículas ao redor do núcleo, se o índice de refração do meio que se deseja medir for maior que o índice de refração efetivo da região com as nanopartículas, a luz não fica mais confinada ao núcleo da fibra, gerando assim uma grande perda de sinal.