

Jefferson Souza Costa

Análise de um Sensor Baseado em Ressonância de Superfície de Plasma Acoplado a um Arranjo Periódico de Nanopartículas Metálicas.

DM 14/2016

UFPA / ITEC / PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil

Julho de 2016

Jefferson Souza Costa

Análise de um Sensor Baseado em Ressonância de Superfície de Plasma Acoplado a um Arranjo Periódico de Nanopartículas Metálicas.

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da UFPA para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Elétrica na área de Concentração em Telecomunicações.

Universidade Federal do Pará

Instituto de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Orientador: Prof. Dr. Karlo Queiroz da Costa

UFPA / ITEC / PPGEE

Campus Universitário do Guamá

Belém-Pará-Brasil

Julho de 2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Costa, Jefferson Souza, 1991-

Análise de um sensor baseado em ressonância de superfície de plasma acoplado a um arranjo periódico de nanopartículas metálicas / Jefferson Souza Costa. - 2016.

Orientador: Karlo Queiroz da Costa.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Belém, 2016.

1. Dispositivos optoeletrônicos. 2. Detectores - testes. 3. Materiais nanoestruturados. 4. Ondas eletromagnéticas - propagação. I. Título.

CDD 23. ed. 621.381045

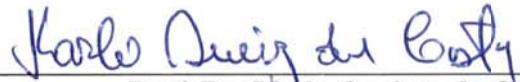
**“ANÁLISE DE UM SENSOR BASEADO EM RESSONÂNCIA DE SUPERFÍCIE DE PLASMA
ACOPLADO A UM ARRANJO PERIÓDICO DE NANOPARTICULAS METÁLICAS”**

AUTOR: JEFFERSON SOUZA COSTA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA, SENDO JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA ELÉTRICA NA ÁREA DE TELECOMUNICAÇÕES.

APROVADA EM: 05/07/2016

BANCA EXAMINADORA:



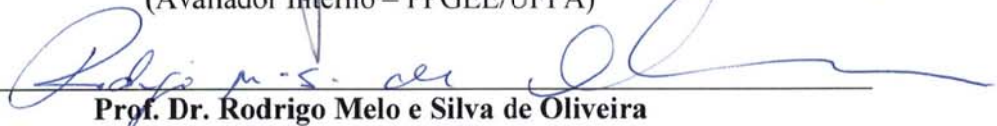
Prof. Dr. Karlo Queiroz da Costa

(Orientador – PPGEE/UFPA)



Prof. Dr. Victor Alexandrovich Dmitriev

(Avaliador Interno – PPGEE/UFPA)



Prof. Dr. Rodrigo Melo e Silva de Oliveira

(Avaliador Interno – PPGEE/UFPA)



Prof. Dr. Fabricio José Brito Barros

(Avaliador Externo ao Programa – CAMTUC/UFPA)

VISTO:

Prof. Dr. Evaldo Gonçalves Pelaes

(Coordenador do PPGEE/ITEC/UFPA)

Dedico este trabalho à minha esposa Maria de Jesus e ao meu filho Miguel.

Agradecimentos

Agradeço acima de tudo e de todos à Deus, pois à Ele pertence toda a honra e glória, agora e para sempre.

Agradeço à minha esposa, Maria de Jesus, a qual conheci na adversidade, quando não haviam diplomas ou posses, apenas os sonhos que sonhamos e estamos realizando juntos. Agradeço pelo seu apoio e paciência que teve durante as viagens e noites sem fim que esta dissertação proporcionou. Sou grato também por dividir comigo a grande virtude de ser feliz a cada pequena conquista, tornando menos difícil transpor os obstáculos da jornada tripla de pai, professor e estudante.

Agradeço ao meu orientador, o professor Dr. Karlo, pela confiança depositada e pela orientação no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço imensamente pela motivação na produção intelectual que fez, dos dois anos de mestrado, uma experiência de grande amadurecimento na carreira acadêmica.

Agradeço ao professor Dr. Fabrício Barros pelo incentivo a fazer o mestrado em um momento de indecisão profissional.

Agradeço à Universidade Federal do Pará por prover acesso a um programa de pós-graduação de excelência e à CAPES pelo financiamento que tornou possível o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

Sensores SPR são dispositivos fotônicos baseados na ressonância de superfície de plasma (SPR), que consiste na oscilação longitudinal coletiva do gás de elétrons livres na interface entre um metal e um dielétrico. Devido sua sensível resposta a estímulos superficiais, o uso de sensores SPR tem sido relatado para diversas aplicações. Neste trabalho, avalia-se um sensor SPR acoplado a um arranjo periódico de nanopartículas metálicas, o que pode representar a imobilização superficial de nanopoluentes metálicos gerados, por exemplo, a partir do processo de fabricação de nanocomponentes. A estrutura multicamada do sensor SPR é composta por um prisma, um filme fino de ouro e uma camada de SiO_2 . Analisa-se teoricamente a resposta do sensor a variações no arranjo de nanopartículas por um modelo analítico, baseado na permissividade efetiva de Maxwell Garnett e no coeficiente de reflexão generalizado para estrutura multicamadas planares. O modelo analítico é validado pela comparação com resultados experimentais e numéricos, mostrando grande precisão para determinada faixa de valores dos parâmetros do arranjo periódico. Avaliar os modos de onda permitidos na estrutura do sensor e otimizar a estrutura multicamada para detecção e caracterização de parâmetros estáticos das nanopartículas metálicas, constituem os principais objetivos das análises teóricas desenvolvidas neste trabalho.

Palavras-chaves: Sensor SPR, Estrutura Multicamada, Permissividade Efetiva, Nanopoluentes Metálicos, Nanopartícula *Core-Shell*.

Abstract

SPR sensors are photonic devices based on surface plasma resonance (SPR), which consists of longitudinal collective oscillation of free electron gas at the interface between a metal and a dielectric. Due to its surface stimuli sensitive response, the use of SPR sensors has been reported for various applications. In this paper, we evaluate an SPR sensor coupled to the periodic array of metal (gold) nanoparticles, which can represent the surface immobilization of metal nanopollutants generated, for example, from the nanocomposites manufacturing process. The the SPR sensor multilayer structure is compounded by a prism, a gold thin film and a SiO₂ layer. The sensor response to variations in the nanoparticles array is theoretically analyzed by an analytical model based on the effective permittivity of Maxwell Garnett and the generalized reflection coefficient for planar multilayer structure. The analytical model is validated by comparison with experimental and numerical results, showing great accuracy for a given range of values of the periodic array parameters. The evaluation the allowed wave modes of the sensor structure and the multi-layer structure optimization, for the detection and characterization of static parameters of metal nanoparticles, are the main objectives of the analysis developed in this work.

Key-words: SPR sensor, Multilayer Structure, Effective Permittivity, Metal nanopollutants, core-shell nanoparticle.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Ilustração funcional do sensor SPR estudado neste trabalho com seus principais componentes: fonte de excitação, uma estrutura multicamada acoplada a um prisma, um canal de microfluídica e detectores dos feixes incidente e refletido.	2
Figura 2 – Geometrias das estruturas multicamadas planares para excitação de onda SPP por meio de feixe de luz tridimensional a partir de acoplamento de prisma nas configurações (a) Kretschmann e (b) Otto. L representa a fonte de excitação modelada por um laser e D representa o detector do feixe refletido na interface metal. Destaque para o decaimento exponencial do campo nas camadas a partir da interface de excitação da onda SPP.	6
Figura 3 – Curvas de refletividade R em função do ângulo de incidência θ e da espessura da camada de metal (ouro) para acoplamento de prisma nas configurações Kretschmann e Otto com excitação no comprimento de onda 633 nm.	8
Figura 4 – Estruturas para excitação da onda SPP com feixe de luz monocromática em incidência oblíqua por meio de (a) Ranhuras unidimensionais na superfície do metal com o dielétrico e (b) fibra ótica acoplada à interface metal/dielétrico.	8
Figura 5 – Excitação da onda SPP por meio de um feixe de luz convergente. . . .	9
Figura 6 – Excitação da onda SPP (a) através do campo próximo de moléculas fluorescentes e (b) através do campo espalhado de nanopartículas. . . .	10
Figura 7 – Ilustração funcional de um típico biosensor SPR de afinidade na configuração Kretschmann, com destaque para o elemento ligante que permite a imobilização de um analito específico.	11
Figura 8 – (a) Sensor SPR na configuração Kretschmann acoplado a arranjo periódico de <i>nanorods</i> ; (b) Sensor SPR na configuração Kretschmann modificado por uma camada bimetálica.	14
Figura 9 – Sensor SPR com excitação por espalhamento em ranhuras senoidais bidimensionais.	15
Figura 10 – (a) Sensor SPR acoplado à fibra ótica com arranjo de finas camadas de ouro no núcleo da fibra na configuração <i>Bragg grating</i> ; (b) Sensor SPR tipo D acoplado a uma fibra ótica.	16

Figura 11 – (a) Fases da fabricação de um sensor SPR excitado por fibra ótica com filme de cobre (<i>Cu</i>) coberto com fina camada de óxido de titânio (<i>TiO₂</i>); (b) Sensor SPR na configuração Kretschmann acoplado á bicamada metálica (ouro/prata) separadas por uma camada de nitreto de silício (<i>Si₃N₄</i>).	19
Figura 12 – Variações da configuração Kretschmann para sensor SPR com (a) filme de prata coberto por folhas de grafeno e por (b) acoplamento de ranhuras de material dielétrico.	20
Figura 13 – (a) Estrutura multicamadas do sensor SPR acoplado ao arranjo de nanopartículas metálicas, com destaque para a nanopartícula esférica, e (b) perspectiva planar do arranjo de nanopartículas.	22
Figura 14 – Modelo do sensor SPR na presença de nanopartículas de ouro (<i>AuNps</i>) representadas por uma camada homogênea efetiva com permissividade elétrica ϵ_{eff}	23
Figura 15 – Multi reflexões e multi transmissões em uma estrutura várias camadas de materiais diferentes em razão da incidência oblíqua de onda plana em (a) estrutura com 3 interfaces e (b) estrutura com duas camadas para referência na definição do coeficiente de reflexão generalizado.	26
Figura 16 – Expressões de alguns feixes de onda sub-refletidos no meio 1 a partir da interface $z = -d_1$, tomando como referência as múltiplas reflexões e transmissões na Figura 15(b).	29
Figura 17 – Modelo do sensor SPR com nanopartículas de ouro cobertas por casca dielétrica de <i>SiO₂</i>	39
Figura 18 – (a) Modelo 3D da estrutura multicamada do sensor SPR acoplado ao arranjo periódico de nanopartículas no COMSOL [®] e (b) célula periódica da estrutura do sensor usada para simulação.	41
Figura 19 – Orientação angular do vetor de propagação da onda plana em porta periódica no modulo RF do COMSOL [®]	42
Figura 20 – Ilustração funcional do sistema de deposição de material por vaporização com feixe de elétrons em câmara de vácuo.	43
Figura 21 – Estrutura multicamada utilizada no sensor SPR composta por lâmina de SF ₄ , filme de ouro (≈ 50 nm) e uma camada de <i>SiO₂</i> (≈ 600 nm), fabricada pela vaporização por feixe de elétrons.	44
Figura 22 – Ilustração do funcionamento da bancada de experimental do sensor SPR avaliado neste trabalho.	45
Figura 23 –	47

Figura 24 – Curvas de refletividade experimental (Exp.), numérica (Num.) e analítica para excitação polarizada (a) em TM e (b) em TE. Destaca-se nas curvas os tipos de modos correspondente aos pontos de mínimo R em ambas as polarizações.	49
Figura 25 – Curvas de refletividade TM (a) analítica (An.) e (b) numérica (Num.) para o sensor sem nanopartículas (AuNps) e com o arranjo ajustado com $a = 30$ nm, 50 nm, 70 nm e 90 nm; e $d = 50$ nm. Destaca-se nos pontos de mínimo R os respectivos modos de onda acoplados na estrutura do sensor.	50
Figura 26 – Comparação do módulo de $Re\{H_y\}$ obtido analítica (An.) e numericamente (Num.) para os parâmetros $a = 30$ nm e $d = 100$ nm do arranjo periódico: (a) TM1 - An.; (b) TM1 - Num.; (c) TM2 - An.; e (d) TM2 - Num.	52
Figura 27 – Curvas de refletividade TM (a) analítica (An.) e (b) numérica (Num.) para o sensor sem nanopartículas (AuNps) e com o arranjo ajustado com $a = 30$ nm e $d = 10$ nm, 25 nm, 50 nm, 100 nm e 200 nm. Destaca-se nos pontos de mínimo R os respectivos modos de onda acoplados na estrutura do sensor.	53
Figura 28 – Curvas de refletividade analítica (An.) e numérica (Num.) do sensor SPR sem as nanopartículas e para o arranjo periódico de nanopartículas metálicas com casca dielétrica de espessura $b = 0$ nm, 5 nm, 10 nm e 15 nm.	54
Figura 29 – Comparação do módulo de $Re\{H_y\}$ obtido analítica (An.) e numericamente (Num.) para os parâmetros $a = 30$ nm, $d = 100$ nm e $b = 10$ nm do arranjo periódico: (a) TM1 - An.; (b) TM1 - Num.; (c) TM2 - An.; e (d) TM2 - Num.	56
Figura 30 – (a) Refletividade na interface metal/prisma (\tilde{R}_{12}) e (b) fator de amplificação de campo entre o prisma e SiO ₂ (\tilde{T}_{13}), em função do valor de t_{Au} na estrutura prisma/metal/SiO ₂	58
Figura 31 – (a) valores de refletividade (R_{min}) e amplificação de campo (T_{max}); e (b) posição angular (θ_{SPP}) do máximo acoplamento SPP em função de t_{Au}	59
Figura 32 – Módulo do campo magnético ($ H_y $) ao longo do eixo z na estrutura prisma/metal/SiO ₂ com $t_{Au} = 46$ nm.	59
Figura 33 – Campo magnético H_y bidimensional na estrutura prisma/metal/SiO ₂ para o máximo acoplamento SPP $\theta = 66, 62^\circ$: (a) Módulo do campo $ H_y $ e (b) campo no domínio do tempo com $t = 0$ s ($Re\{H_y\}$).	60

Figura 34 – Tendência da refletividade angular (a) TM e (b) TE; em função da espessura da cobertura dielétrica t_{SiO_2} para a estrutura do sensor com quatro camadas prisma/ouro/ SiO_2 /ar.	61
Figura 35 – Valor absoluto do campo H_y no domínio do tempo ($t = 0$ s) na estrutura do sensor SPR sem as AuNps para os modos guiados observados na curva TM $t_{SiO_2} = 900$ nm da Figura 34(a): (a) modo TM1, (b) modo TM2 e (c) modo TM3.	62
Figura 36 – Valor absoluto do campo E_y no domínio do tempo ($t = 0$ s) na estrutura do sensor SPR sem as AuNps para os modos guiados observados na curva TM $t_{SiO_2} = 900$ nm da Figura 34(a): (a) modo TE1, (b) modo TE2 e (c) modo TE3.	63
Figura 37 – Tendência da refletividade angular (a) TM e (b) TE em função da espessura de t_{SiO_2} na estrutura do sensor sem as AuNps.	64
Figura 38 – Deslocamento do ponto de máximo acoplamento dos modos de onda (a) TM e (b) TE, observados na Figura 37, em função de t_{SiO_2}	64
Figura 39 – Tendência da refletividade angular (a) TM e (b) TE, em função da espessura de t_{SiO_2} na estrutura do sensor sem as AuNps, quando a ultima camada é preenchida com água.	65
Figura 40 – Comparação das curvas de posição angular dos modos de onda (a) TM e (b) TE, em função de t_{SiO_2} , observados na Figura 37 (linhas solidas) e observados na Figura 39 (linhas tracejadas).	66
Figura 41 – Curvas de refletividade (a) TM e (b) TE para diferentes valores de raio a das AuNps em comparação com a resposta do sensor sem as nanopartículas. Os ajustes $d = 50$ nm e $t_{SiO_2} = 400$ nm são fixados.	67
Figura 42 – Módulo do campo E_y para os ponto de máximo acoplamento do modo TE que surge devido ao aumento de a na Figura 41(b): (a) curva $a = 20$ nm em $\theta = 34,86^\circ$ e (b) curva $a = 30$ nm em $\theta = 35,52^\circ$	68
Figura 43 – Análise contínua das curvas de refletividade (a) TM e (b) TE em função do raio a das nanopartículas. Os ajustes $d = 50$ nm e $t_{SiO_2} = 400$ nm são fixados.	68
Figura 44 – Curvas da posição angular θ_{Rmin} e o valor R_{min} para os pontos de máximo acoplamento dos modos de onda (a) TM1 e (b) TE2 e TE2, observados na Figura 43.	69
Figura 45 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) R_{min} nos pontos de máximo acoplamento do modo TM1 em função de a , para diferentes valores de t_{SiO_2} . A distância entre as AuNps no arranjo é fixada em 50 nm.	70
Figura 46 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) R_{min} nos pontos de máximo acoplamento do modo TM2 em função de a , para diferentes valores de t_{SiO_2} . A distância entre as AuNps no arranjo é fixada em 50 nm.	70

Figura 47 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) R_{min} nos pontos de máximo acoplamento do modo TE1 em função de a , para diferentes valores de t_{SiO_2} . A distância entre as AuNps no arranjo é fixada em 50 nm.	71
Figura 48 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) R_{min} nos pontos de máximo acoplamento do modo TE2 em função de a , para diferentes valores de t_{SiO_2} . A distância entre as AuNps no arranjo é fixada em 50 nm.	71
Figura 49 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) R_{min} nos pontos de máximo acoplamento do modo TM1 em função de a , para diferentes valores de d . A espessura t_{SiO_2} é fixada em 300 nm.	72
Figura 50 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) R_{min} nos pontos de máximo acoplamento do modo TE1 em função de a , para diferentes valores de d . A espessura t_{SiO_2} é fixada em 300 nm.	73
Figura 51 – Curvas de refletividade TE em função do raio a , a intensidade R é indicada pelas cores. Os ajustes $t_{SiO_2} = 300$ nm e $d = 25$ nm são fixados.	74
Figura 52 – Curvas de refletividade (a) TM e (b) TE para diferentes valores de distância d entre as AuNps, em comparação com a resposta do sensor sem as nanopartículas. Os ajustes $a = 20$ nm e $t_{SiO_2} = 300$ nm são fixados.	74
Figura 53 – Análise contínua das curvas de refletividade (a) TM e (b) TE em função da distância d entre as nanopartículas. Os ajustes $a = 20$ nm e $t_{SiO_2} = 300$ nm são fixados.	75
Figura 54 – Curvas da posição angular θ_{Rmin} e o valor R_{min} para os pontos de máximo acoplamento dos modos de onda (a) TM1 e (b) TE2 e TE2, observados na Figura 43.	75
Figura 55 – Curvas de θ_{Rmin} para os modos (a) TM1 e (b) TE1, e (c) curvas de R_{min} para o modo TE1 em função da distância d , para diferentes valores de t_{SiO_2} . O raio das AuNps no arranjo é fixado em 20 nm.	77
Figura 56 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) R_{min} nos pontos de máximo acoplamento do modo TM1 em função de d , para diferentes valores de a . A espessura t_{SiO_2} é fixada em 300 nm.	78
Figura 57 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) R_{min} nos pontos de máximo acoplamento do modo TE1 em função de d , para diferentes valores de a . A espessura t_{SiO_2} é fixada em 300 nm.	79
Figura 58 – Curvas de refletividade TE em função da distância d , a intensidade R é indicada pelas cores. Os ajustes $t_{SiO_2} = 300$ nm e $a = 60$ nm são fixados.	79
Figura 59 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) de R_{min} para o modo TM1 como função do raio a do núcleo de ouro das esferas, para diferentes valores de b . Os parâmetros $d = 50$ nm e $t_{SiO_2} = 300$ nm são fixados.	80

- Figura 60 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) de R_{min} para o modo TE1 como função do raio a do núcleo de ouro das esferas, para diferentes valores de b . Os parâmetros $d = 50$ nm e $t_{SiO_2} = 300$ nm são fixados. 81
- Figura 61 – Curvas de θ_{Rmin} para os modos (a) TM1 e (b) TE1 como função da distância d entre as nanopartículas no arranjo, para diferentes valores de b . Os parâmetros $a = 20$ nm e $t_{SiO_2} = 350$ nm são fixados. 82

Lista de tabelas

Tabela 1 – Parâmetros do Modelo de Lorentz-Drude utilizados para calcular a permissividade elétrica do ouro e valor calculado de permissividade do ouro para o comprimento de onda $\lambda = 632,8$ nm.	26
Tabela 2 – Permissividade relativa complexas dos materiais utilizados.	48
Tabela 3 – Comparação dos valores de $\Delta\theta$ e R_{min} das curvas analíticas e numéricas da Figura 25.	51
Tabela 4 – Comparação dos valores de $\Delta\theta_{TM1}$ e $\Delta\theta_{TM2}$ das curvas analíticas e numéricas da Figura 25.	53
Tabela 5 – Comparação dos valores de $\Delta\theta$ das curvas analíticas e numéricas da Figura 28.	54
Tabela 6 – Parâmetros aproximados para o máximo acoplamento da onda SPP na estrutura simplificada do sensor prisma/metal/SiO ₂	57

Lista de abreviaturas e siglas

SPP	<i>Surface Plasmon Polariton</i>
SPR	<i>Surface Plasmon Resonance</i>
TM	<i>Transverse Magnetic</i>
TE	<i>Transverse Electric</i>
LSP	<i>Localized Surface Plasmon</i>
LSPR	<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>
RUI	<i>Refractivity Index Unity</i>
SPRW	<i>Surface Plasmon Resonance Waveguide</i>
BPM	<i>Wide-angle beam-propagation method</i>
FDTD	<i>Finite Difference Time Domain</i>
FWHM	<i>Full Width Half-Maximum</i>
DNA	<i>Deoxyribonucleic Acid</i>
SiO ₂	Dióxido de Silício, Sílica Fume
ZiO ₂	Dióxido de Zinco
Cu	Cobre
TiO ₂	Óxido de Titânio
Si ₃ N ₄	Nitreto de silício
3D	Tridimensional
WCSPR	<i>Waveguide Coupled Surface Plasmon Resonance</i>
He-Ne	Hélio-Neônio
Au	Ouro
AuNps	Nanopartículas de ouro
CSNp	Nanopartículas tipo <i>core-shell</i>

MTPS	<i>Mercaptopropyltrimethoxysilane</i>
TM0	Modo de onda SPP
TM- j	Modo de onda TM guiado de ordem j
TE- j	Modo de onda TE guiado de ordem j
CCD	<i>Charge-coupled device</i>

Lista de símbolos

k_d	Constante de propagação da onda plana no meio dielétrico
β	Constante de propagação da onda SPP
\hat{z}_m	Profundidade de penetração da onda evanescente no metal (direção longitudinal)
L_{SPP}	Comprimento de propagação da onda SPP
θ	Ângulo de incidência da onda plana
k_p	Constante de propagação da onda plana no prisma
ε_p	Permissividade elétrica relativa do prisma
k_0	Constante de propagação da onda plana no espaço livre
k_x	Constante de propagação da onda plana na direção da coordenada retangular x
λ	Comprimento de onda da onda plana (feixe de excitação do sensor SPR)
λ_{SPP}	Comprimento de onda de propagação da onda SPP
θ_{SPP}	Ângulo de incidência da onda plana para melhor acoplamento da onda SPP
R	Refletividade
\mathbf{R}	Coefficiente de reflexão
Λ	Constante de periodicidade de ranhuras unidimensionais na superfície do metal
ε_d	Permissividade de um meio dielétrico
c	Velocidade da luz no espaço livre
g	Ordem de difração
k_g	Constante de propagação da onda em guida de onda
L_{res}	Comprimento da nanopartícula da direção de excitação da onda SPP
Φ_R	Fase do coeficiente de reflexão \mathbf{R}

S	Sensibilidade
r	Resolução
σ	Desvio padrão do ruído
ε_{eff}	Permissividade elétrica do arranjo periódico de nanopartículas
a	Raio das nanopartículas metálicas
d	Distância entre as nanopartículas metálicas no arranjo periódico
\mathbf{x}	Vetor posição dos elétrons no gás de elétrons livres
\mathbf{E}	Campo Elétrico
m	Massa ótica efetiva
Γ	Frequência de colisão de elétrons no gás elétrons livres
e	Carga elétrica elementar
t	Tempo
i	Unidade imaginária
q	Densidade volumétrica de elétrons no gás de elétrons livres
ω	Frequência angular em rad/s
\mathbf{P}	Vetor polarização
ω_p	Frequência de plasma do gás de elétrons livres (modelo clássico de permissividade de Drude)
ε_0	Permissividade elétrica do espaço livre
n	Índice de refração
v	Energia potência sobre elétrons de inter-banda (modelo de permissividade de Lorentz-Drude)
$\tilde{\omega}_p$	Frequência natural dos elétrons de inter-banda
\tilde{q}	Densidade volumétrica de elétrons de inter-banda
ω_0	Frequência de ressonância dos elétrons de inter-banda
ε_∞	Permissividade elétrica relativa do ouro (modelo de permissividade de Lorentz-Drude) para frequência elevadas

$\tilde{R}_{j,j+1}$	Coeficiente de reflexão generalizado entre os meios planares j e $j + 1$. A polarização da onda plana pode ser indicada como $\tilde{R}_{j,j+1}^{TE}$ ou $\tilde{R}_{j,j+1}^{TM}$
A_j	Amplitude do campo total no meio j
$k_{j,z}$	Constante de propagação da onda no meio j na direção do eixo z (longitudinal)
μ_0	Permeabilidade magnética do espaço livre
d_j	Posição das interfaces entre as camadas planares ao longo do eixo z
$R_{j,j+1}$	Coeficiente de reflexão de Fresnel entre os meios planares j e $j + 1$. A polarização da onda plana pode ser indicada como $R_{j,j+1}^{TE}$ ou $R_{j,j+1}^{TM}$
$T_{j,j+1}$	Coeficiente de transmissão de Fresnel entre os meios planares j e $j + 1$. A polarização da onda plana pode ser indicada como $T_{j,j+1}^{TE}$ ou $T_{j,j+1}^{TM}$
N	Número de camadas na estrutura planar
$S_{j,j+1}$	Amplitude do campo total no meio j
$\tilde{T}_{1,j}$	Coeficiente de transmissão generalizado entre o meio 1 e o meio j
$\Delta\theta_{SPP}$	Deslocamento angular do ponto de mínimo da curva R que representa o máximo acoplamento do modo de onda SPP
$\Delta\theta_{R_{min}}$	Deslocamento angular de um determinado ponto de mínimo da curva de refletividade
T	Coeficiente de amplificação de campo
ε_m	Permissividade de um material metálico
\mathbf{D}	Densidade de fluxo elétrico
\mathbf{E}_i	Campo elétrico incidente
α	Polarizabilidade de uma nanopartícula
\mathbf{p}	Momento de dipolo de uma nanopartícula
V	Volume de uma nanopartícula esférica
\mathbf{E}_l	Campo elétrico local de uma nanopartícula em um meio heterogêneo com várias inserções
\mathbf{p}_{mix}	Momento de dipolo de uma nanopartícula em um meio heterogêneo com várias inserções

L	Fator de despolarização
\mathbf{E}_e	Campo elétrico externo à nanopartícula metálica esférica
$\overline{\overline{L}}$	Fator de despolarização diádico (<i>dyadic depolarization factor</i>)
n_0	Densidade volumétrica de nanopartículas
f_s	Fração volumétrica das nanopartículas no meio heterogêneo
b	Espessura da casca dielétrica sobre as nanopartículas metálicas
f	Fração volumétrica do núcleo metálico de uma nanopartícula tipo core-shell
α_1	Ângulo de elevação
α_2	Ângulo de azimute
S_{11}	Componente 11 do parâmetro S do <i>software</i> COMSOL®
\mathbf{B}	Densidade de fluxo magnético
P^p	Intensidade equivalente do feixe incidente (P_{in}^p) ou refletido (P_{out}^p) do sensor medido internamente ao prisma
P^A	Intensidade do feixe incidente (P_{in}^A) ou refletido (P_{out}^A) do sensor medido externamente ao prisma
θ_{rf}	Ângulo de referência interna no prisma
θ_x	Posição angular do motor de passo da plataforma giratória
θ_x^c	Posição angular do motor de passo da plataforma giratória no ângulo crítico
t_{Au}	Posição angular do motor de passo da plataforma giratória no ângulo crítico
θ_x^c	Espessura do filme fino de ouro
t_{SiO_2}	Espessura da camada de SiO ₂
θ_x^c	Posição angular do motor de passo da plataforma giratória no ângulo crítico
θ_x^c	Posição angular do motor de passo da plataforma giratória no ângulo crítico

Sumário

	Introdução	1
1	SENSORES BASEADOS EM SUPERFÍCIE DE RESSONÂNCIA DE PLASMA	5
1.1	Excitação da onda SPP em Estruturas Planares	5
1.1.1	Excitação da Onda SPP por Acoplamento de Prisma	5
1.1.2	Outras Técnicas de Excitação da Onda SPP	7
1.2	Modos de Funcionamento de Sensores SPR	10
1.3	Métodos de Análise Teórica de Sensores SPR	13
1.4	Materiais Utilizados em Sensores SPR	17
2	MODELAGEM MATEMÁTICA	21
2.1	Estrutura do Sensor SPR	21
2.2	Permissividade Complexa do Ouro	24
2.3	Coefficiente de Reflexão Generalizado	26
2.4	Homogenização da Camada com Nanopartículas	33
2.4.1	Presença de Cobertura Dielétrica nas Nanopartículas	38
3	METODOLOGIAS NUMÉRICA E EXPERIMENTAL, E VALIDAÇÃO DO MODELO ANALÍTICO	41
3.1	Modelagem Numérica	41
3.2	Fabricação da Estrutura Multicamada	43
3.3	Ensaio: Equipamentos e Procedimentos	45
3.4	Validação dos Modelos Matemáticos	47
3.4.1	Modelo para Nanopartículas de Ouro	49
3.4.2	Modelo para Nanopartículas com núcleo de Ouro e Casca Dielétrica	53
4	ANÁLISE TEÓRICA DO SENSOR SPR	57
4.1	Variação da Espessura do Filme de Ouro	57
4.2	Modos de Onda Excitados na Estrutura Multicamada	60
4.2.1	Modos de Onda na Estrutura do Sensor SPR	60
4.3	Sensibilidade ao Arranjo de Nanopartículas Metálicas	66
4.3.1	Sensibilidade ao Raio das Esferas	66
4.3.2	Sensibilidade à Distância entre as Esferas	73
4.4	Sensibilidade ao Arranjo de Nanopartículas tipo <i>Core-Shell</i>	80

Considerações finais	83
REFERÊNCIAS	87
APÊNDICE A – ROTINA NO MATLAB® UTILIZADA PARA AVA- LIAÇÃO DO MODELO ANALÍTICO PROPOSTO	99

Introdução

Sensores baseados em polaritons de superfície de plasma (SPP - *Surface Plasmon Polariton*) são comumente chamados de sensores SPR (*Surface Plasmon Resonance*), e são dispositivos fotônicos que permitem avaliar sensíveis mudanças em variáveis envolvidas no acoplamento de onda de superfície SPP, excitada na interface entre um metal e um dielétrico, as quais podem estar relacionadas com estímulos ou interações nas proximidades da estrutura do sensor [1].

Polaritons de superfície de plasma são ondas eletromagnéticas bidimensionais que se propagam em uma interface metal/dielétrico e apresentam decaimento exponencial do campo eletromagnético, na direção longitudinal à interface, em ambos os meios envolvidos [2]. Estas ondas de superfície surgem a partir do acoplamento entre o campo eletromagnético e o plasma de elétrons do metal. Com isso, a propagação da onda SPP gera oscilações coletivas de elétrons na direção normal à superfície metal/dielétrico e apresenta comprimento de onda inferior ao do campo de excitação [3].

Sensores SPR são bastante sensíveis a mudanças de índice de refração em sua superfície e tem sido largamente aplicados nos campos de biomedicina, monitoramento do meio ambiente e diversas áreas industriais, visto que são ferramentas poderosas para especificar e caracterizar parâmetros estáticos de macromoléculas ou nanopartículas, e também dinâmicos durante a interação entre macromoléculas, tais como entre proteína-proteína, proteína-DNA, receptor-droga, célula-vírus e muitos outros [4]. Pode-se classificar como principais ramos de aplicação de sensores SPR, a detecção e identificação de moléculas ou nanopartículas e também a análise física da interação biomolecular, mas também podem ser utilizados para medição de algumas grandezas físicas como por exemplo, umidade e temperatura [5, 6, 7].

Para a detecção de nanopartículas, a superfície do sensor SPR é funcionalizada com uma substância ligante, capaz de capturar e imobilizar as nanopartículas-alvo sobre a superfície sensível do sensor, a partir de um fluido multi-composto [5]. Neste trabalho, avalia-se teoricamente um sensor SPR com o intuito de otimizar sua sensibilidade de resposta para a detecção e caracterização estática de nanopartículas metálicas. Estas nanopartículas podem ser associadas ao problema de detecção de nanopoluentes metálicos gerados, por exemplo, a partir do processo de fabricação de nanocomponentes [8].

As nanopartículas metálicas no sensor SPR, após imobilizadas pela substância específica, são modeladas por um arranjo planar periódico acoplado na superfície do sensor SPR. O sensor SPR avaliado neste trabalho é basicamente composto por uma fonte de excitação (um *laser* monocromático linearmente polarizado), uma estrutura multicamada,

um canal de microfluídica (onde o fluido multi-composto escoa a taxa controlada) e um conjunto de detectores, como mostra a Figura 1 [29, 78, 9]. A estrutura multicamada é baseada na configuração clássica de Kretschmann (prisma-metal-dielétrico), acrescida de uma camada de SiO_2 sobre o filme fino de ouro que permite a excitação de modos de onda guiados, por isso a estrutura resultante pode ser associada ao um guia de onda dielétrico não simétrico [10, 11].

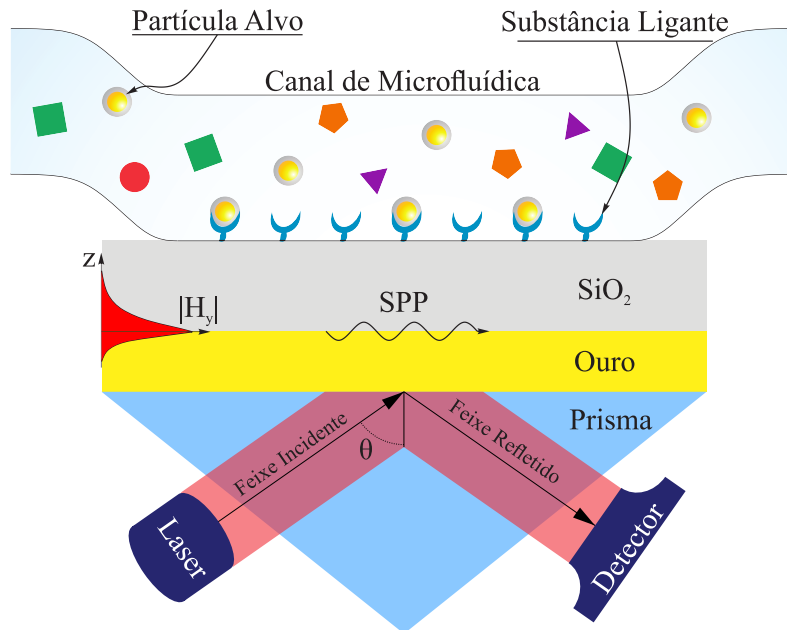


Figura 1 – Ilustração funcional do sensor SPR estudado neste trabalho com seus principais componentes: fonte de excitação, uma estrutura multicamada acoplada a um prisma, um canal de microfluídica e detectores dos feixes incidente e refletido. Adaptado de [34].

A análise teórica do sensor SPR é baseada em um modelo analítico que aproxima o arranjo periódico de nanopartículas como uma camada homogênea, por meio da permissividade efetiva de Maxwell-Garnett [14]. Isso possibilita tratar a propagação da onda eletromagnética no sensor como em uma estrutura multicamada planar, a qual é composta por cinco camadas: prisma, filme fino de ouro, camada de SiO_2 , camada efetiva do arranjo de nanopartículas e uma camada de ar [15]. O coeficiente de reflexão generalizado para estrutura multicamadas é utilizado para avaliar a propagação da onda eletromagnética nesta estrutura planar resultante [16].

Alguns tipos de nanopartículas comerciais apresentam uma casca dielétrica, a qual tem a finalidade estabilizar mecanicamente a nanopartícula metálica, impedir a aglomeração e diminuir sua interação superficial, sendo este tipo de nanopartículas conhecida como *core-shell nanoparticle* [17, 18]. Para análise da resposta do sensor SPR acoplado com este tipo de nanopartículas, a permissividade efetiva do arranjo periódico é determinada pela formulação de Clausius-Mossotti e pela polarizabilidade de nanopartículas tipo *core-shell*

[19].

O modelo analítico é validado por meio da comparação com os resultados obtidos pelo modelo numérico do sensor SPR construído no ambiente de simulação 3D do *software* COMSOL Multiphysics[®]. A consistência da análise teórica desenvolvida é dada pela comparação dos resultados analíticos e numéricos com os resultados experimentais obtidos, especificamente para este trabalho, em um espectrômetro SPR automático descrito em [9].

Este trabalho foi dividido em quatro capítulos, no Capítulo 1 apresenta-se uma descrição geral sobre o funcionamento de sensores SPR, apresentando conceitos relacionados à excitação ótica da onda SPP e os tipos de estrutura multicamadas mais utilizados, além das estratégias de excitação utilizadas, principalmente a excitação por acoplamento de prisma na configuração Kretschmann, utilizada no sensor SPR avaliado neste trabalho. São apresentados os modos de funcionamento mais usuais para sensores SPR, isto é, a estratégia por meio da qual a resposta do sensor é obtida. O capítulo finaliza com uma revisão bibliográfica sobre as principais metodologias aplicadas a sensores SPR para análise teórica e também sobre os principais tipos de materiais utilizados na fabricação dos mesmos.

No Capítulo 2, apresenta-se as considerações teóricas e os modelos analíticos aplicados ao sensor SPR. Inicialmente define-se geometricamente a estrutura multicamada planar do sensor acoplado ao arranjo de nanopartículas e a estrutura resultante após a homogenização do arranjo periódico. Desenvolve-se em seguida o coeficiente de reflexão generalizado para estrutura multicamadas, por meio do qual avalia-se a propagação da onda eletromagnética da estrutura planar resultante do sensor SPR. Descreve-se, então, o modelo de permissividade efetiva para o arranjo de nanopartículas metálicas, baseado na teoria do meio efetivo. Ao final do capítulo, considera-se a presença de uma cobertura dielétrica sobre as nanopartículas de ouro e como a mesma afeta a modelagem da permissividade efetiva do arranjo periódico.

No Capítulo 3, descreve-se a modelagem numérica do sensor SPR acoplado ao arranjo de nanopartículas metálicas, realizada no ambiente de simulação 3D do *software* COMSOL Multiphysics[®] utilizando condições de contorno periódicas na geometria do problema (condições de contorno do teorema de *Floquet*) e portas periódicas como fonte de excitação [20]. Descreve-se também o conjunto de equipamentos e os procedimentos experimentais, tal como a fabricação da estrutura multicamada do sensor, que foram necessários para avaliar o comportamento real do sensor SPR. Os resultados experimentais são comparados aos do modelo analítico, proposto no Capítulo 2, e aos do modelo numérico, para a validação do modelo analítico aproximado.

No Capítulo 4, apresenta-se as análises teóricas desenvolvidas sobre o sensor SPR, sendo primeiramente avaliado o acoplamento do modo de onda SPP na estrutura simplificada do sensor SPR com as três camadas prisma/metal/SiO₂ em função da espessura

do filme fino de metal. Alguns parâmetros da onda SPP são comparados com valores obtidos por aproximações analíticas. Na sequência, analisam-se os modos de onda guiados que podem ser excitados na estrutura multicamada do sensor SPR e como o acoplamento dos mesmos é afetado em função da espessura da camada de SiO_2 . No final do capítulo analisa-se a sensibilidade da resposta do sensor a variações nos parâmetros do arranjo periódico de nanopartículas e como essa sensibilidade é afetada pela presença de uma casca de material dielétrico sobre as nanopartículas metálicas.

1 Sensores Baseados em Superfície de Ressonância de Plasma

1.1 Excitação da onda SPP em Estruturas Planares

Existem diferentes estruturas físicas onde é permitida a excitação da onda SPP e que, portanto, podem ser utilizadas como sensores SPR. Estruturas multicamadas planares com filme de metal (de ouro ou prata) têm sido uma das estratégias mais utilizadas devido a relativa simplicidade de sua fabricação e elevado grau de sensibilidade [21]. Além de sua estrutura física, outro fator importante na concepção de um sensor SPR é a forma de excitação da onda SPP, que normalmente é feita por fonte ótica, mas pode também ser excitada por feixe de elétrons ou por meio de moléculas ou partículas radiadoras [22].

Dentre as estratégias mais utilizadas para excitação da onda SPP, destaca-se principalmente a excitação por feixe de luz em incidência oblíqua sobre estruturas com interfaces planas ou com ranhuras [1, 23]; a excitação por partículas radiadoras denominadas *Quantum-dots* [24]; a excitação por meio de feixes óticos altamente focados [10, 25]; a excitação por acoplamento de guias de onda [26, 27]; e também a excitação por acoplamento de estruturas fotônicas [3, 10].

Para a excitação de onda SPP por meio um feixe de luz incidindo sobre uma interface metal/dielétrico, é necessário que a constante de propagação do feixe no dielétrico k_d seja, em módulo, menor que a constante de propagação da onda SPP β . Para que isso ocorra, condições físicas de acoplamento da onda SPP devem ser implementadas, como por exemplo, o acoplamento de um prisma ou a construção de ranhuras na interface do metal com dielétrico (*Grating coupling*), para as condições de casamento de fase sejam atendidas [3]. Nas secções a seguir são apresentadas algumas das estratégias construtivas mais utilizadas para atender a condição de casamento de fase e, assim, permitir a excitação da onda SPP.

1.1.1 Excitação da Onda SPP por Acoplamento de Prisma

A condição de casamento de fase com a onda SPP pode ser atendida quando o feixe de excitação incide na interface metal/dielétrico por meio de um prisma acoplado à estrutura. As configurações práticas utilizadas para acoplamento de prisma são as de Kretschmann e Otto [28], como mostradas na Figura 2. Devido a dificuldades práticas de controlar o espaçamento de ar entre o metal e o prisma na configuração Otto (Figura 2(b)), a configuração Kretschmann é mais usual, principalmente na aplicação de sensores SPR, devido à simplicidade de sua fabricação, baseada na prévia deposição de um filme

fino de metal sobre o prisma [9].

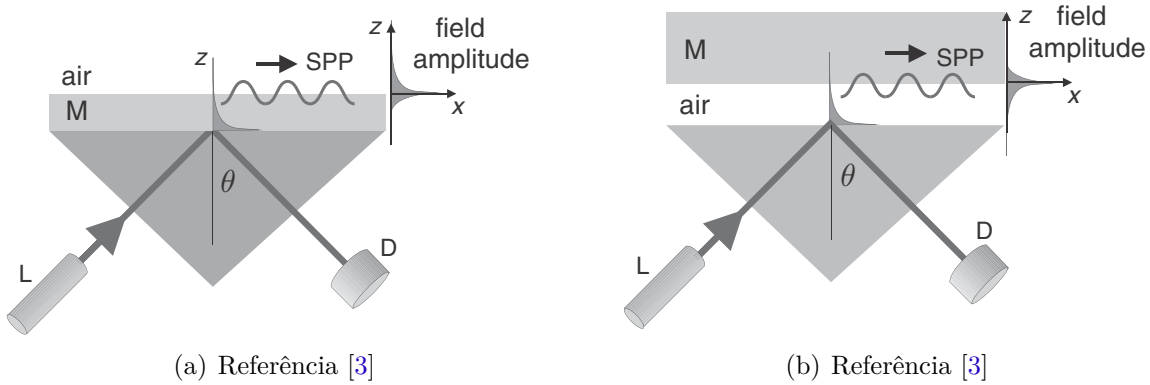


Figura 2 – Geometrias das estruturas multicamadas planares para excitação de onda SPP por meio de feixe de luz tridimensional a partir de acoplamento de prisma nas configurações (a) Kretschmann e (b) Otto. L representa a fonte de excitação modelada por um laser e D representa o detector do feixe refletido na interface metal. Destaque para o decaimento exponencial do campo nas camadas a partir da interface de excitação da onda SPP.

Na configuração Kretschmann, para que seja realizável a excitação da onda SPP, a espessura da camada de metal deve ser comparável à profundidade de penetração da onda evanescente no metal \hat{z}_m gerada na interface metal/prisma, permitindo a interação dos elétrons na interface metal/ar a fim de excitar a onda SPP. Para espessuras muito menores que \hat{z}_m , a onda SPP é fortemente atenuada em razão do acoplamento inverso do campo evanescente gerado pela onda SPP em onda propagante na interface metal/prisma. Já para espessuras muito maiores que \hat{z}_m , a onda SPP não pode ser excitada com eficiência devido a absorção do campo pelo metal [3]. Desta forma, o bom acoplamento da onda SPP depende da escolha adequada da espessura da camada de metal para certo comprimento de onda de excitação λ .

O modelo geométrico da estrutura do sensor SPR na configuração Kretschmann é composto de um filme de metal entre dois dielétricos de diferentes permissividades [28]. Nesta estrutura, são permitidos quatro modos de ondas distintos, sendo dois deles chamados de *leaky waves*, importantes na análise transitória do problema, e dois deles conhecidos como modos par e ímpar, para os quais as curvas de dispersão descrevem valores de frequência maiores e menores, respectivamente, em relação a curva de dispersão da onda SPP comum para a interface metal/dielétrico [29, 30].

Os modos de onda pares apresentam a característica de diminuir o confinamento da onda SPP, o que é caracterizado pelo aumento do comprimento de propagação L , através do acoplamento inverso da onda evanescente em onda propagante na interface metal/prisma, em função da diminuição da espessura do filme de metal. Os modos de onda ímpares apresentam comportamento inverso aos modos pares, isto é, o

confinamento da onda SPP aumenta à medida que a espessura do filme de metal diminui, o que é caracterizado pela diminuição do comprimento de propagação L na interface metal/dielétrico [3].

Devido a natureza TM da onda SPP, visto que o campo elétrico oscila na direção normal à superfície da interface metal/dielétrico, somente um feixe polarizado em TM pode excitar a onda SPP. Desta forma, o feixe de excitação polarizado em TM incide com ângulo θ na interface metal/prisma, conforme mostra a Figura 2(a), e a componente tangencial, na direção do eixo x , da constante de propagação k_p é dada por $k_x = k_0 \sqrt{\varepsilon_p} \sin(\theta)$, sendo ε_p a permissividade elétrica do prisma e k_0 a constante de propagação no espaço livre. A chamada condição de casamento de fase para a excitação da onda SPP é atendida quando a componente k_x do feixe de excitação se iguala a parte real da constante de propagação da onda SPP β , conforme a Equação (1.1). Esta condição pode ser atendida variando o comprimento de onda λ ou ajustando o ângulo de incidência θ do feixe de excitação [10].

$$\text{Re}\{\beta\} = k_0 \sqrt{\varepsilon_p} \sin(\theta) \quad (1.1)$$

Tanto para a configuração Kretschmann quanto para a configuração Otto, o melhor acoplamento da onda SPP é encontrado para o comprimento de onda λ_{SPP} ou o ângulo θ_{SPP} em que ocorre um mínimo da curva de refletividade R , dada em função do coeficiente de reflexão \mathbf{R} na interface com prisma. Quanto menor o mínimo, melhor é o acoplamento entre a onda SPP e o feixe de excitação. Esse mínimo de refletividade é causado pela interferência destrutiva entre o feixe refletido na interface com o prisma e a luz gerada pelo acoplamento inverso do campo evanescente no metal, em função da onda SPP, na mesma interface [3]. Na Figura 3 são apresentadas curvas de refletividade em função do ângulo de incidência θ e da espessura da camada de metal para as típicas configurações de acoplamento de prisma com excitação no comprimento de onda 633 nm. Por meio da Figura 3, nota-se a influência da espessura da camada de metal no acoplamento da onda SPP.

1.1.2 Outras Técnicas de Excitação da Onda SPP

A onda pode ainda ser excitada a partir de um feixe de luz em incidência oblíqua em uma estrutura com uma interface metal/dielétrico por meio da construção de ranhuras na superfície do metal em contato com o meio dielétrico. As ranhuras podem ser retangulares, circulares ou senoidais periódicas [31, 32] e também de dimensões variadas e com distribuição quase periódicas [33]. Neste tipo de sensor, as características das ranhuras influenciam fortemente na excitação da onda SPP, alterando o comprimento de onda de ressonância λ_{SPP} e o ângulo de incidência de máximo acoplamento θ_{SPP} .

Tomado como referência o diagrama da Figura 4(a), onde são feitas ranhuras

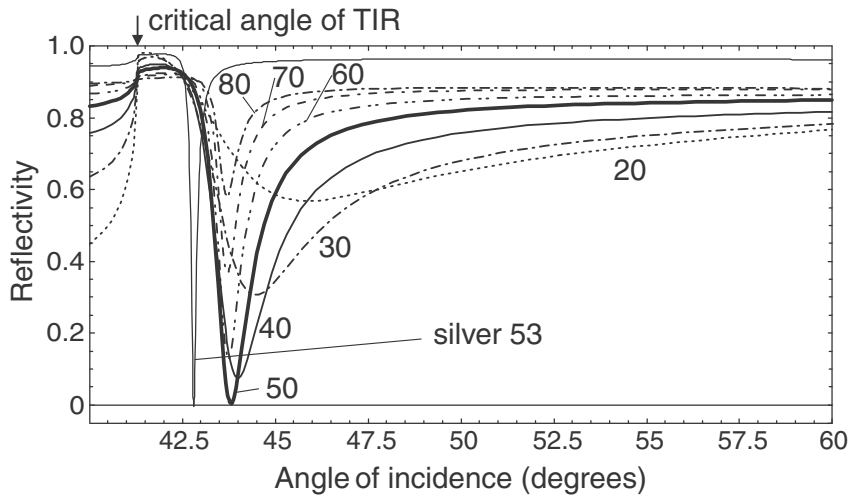
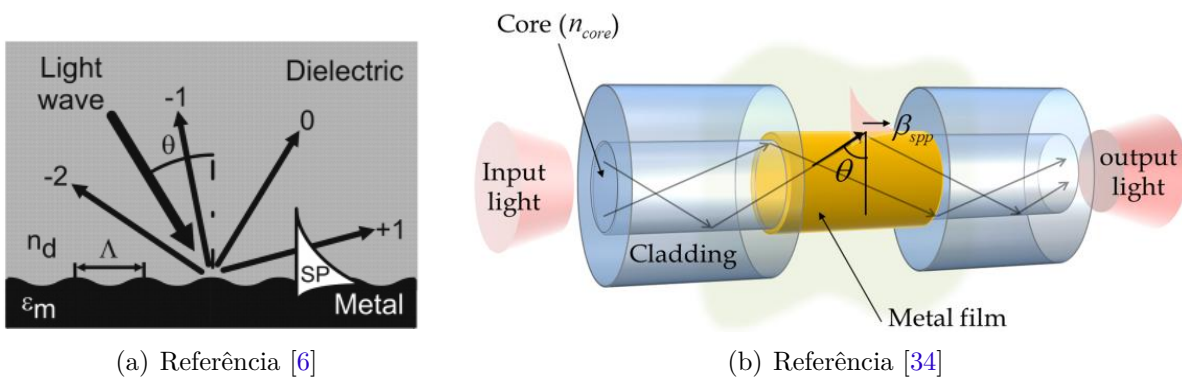


Figura 3 – Curvas de refletividade R em função do ângulo de incidência θ e da espessura da camada de metal (ouro) para acoplamento de prisma nas configurações Kretschmann e Otto com excitação no comprimento de onda 633 nm [3].

unidimensionais com periodicidade Λ , a incidência do feixe de excitação com constante de propagação k e em um ângulo θ , gera a componente tangencial à interface dada por $k_x = \sqrt{\epsilon_d}(\omega/c) \sin(\theta)$, onde ϵ_d é a permissividade do dielétrico sobre o metal e c é a velocidade de propagação da luz no espaço livre. A onda incidente sofre espalhamento devido às ranhuras na interface e por isso, a componente k_x resultante é alterada da quantidade $\pm\Delta k_x$, sendo o sinal da variação de fase Δk_x depende da ordem da difração do espalhamento [22].



(a) Referência [6]

(b) Referência [34]

Figura 4 – Estruturas para excitação da onda SPP com feixe de luz monocromática em incidência oblíqua por meio de (a) Ranhuras unidimensionais na superfície do metal com o dielétrico e (b) fibra óptica acoplada à interface metal/dielétrico.

Para o tipo de ranhura unidimensional na Figura 4(a), a contribuição na constante k_x devido ao espalhamento é dada por $\Delta k_x = 2g\pi/\Lambda$, onde g é um inteiro que determina a ordem da difração [6, 35]. A condição de casamento de fase entre a onda incidente e a onda SPP é satisfeita quando a parte real da constante de propagação da onda SPP β é

igual a componente tangencial k_x do feixe de excitação, conforme a Equação (1.2).

$$Re\{\beta\} = \sqrt{\varepsilon_d}(\omega/c) \sin(\theta) \pm \Delta k_x \quad (1.2)$$

Outra estratégia de excitação da onda SPP é o acoplamento de um guia de onda à estrutura metal/dielétrico, como mostrado na Figura 4(b) [26, 36]. A luz se propaga na interior do guia de onda como modo guiado de constante de propagação k_g , e, a partir da interface com o metal, o campo eletromagnético apresenta decaimento exponencial, o qual se acopla aos elétrons na interface metal/dielétrico, permitindo a excitação da onda SPP quando $Re\{\beta\}$ é igual a constante de propagação do modo de onda guiado k_g .

Um feixe de luz convergente também pode ser utilizado para a excitação da onda SPP, visto que ζ a onda eletromagnética altamente focada que chega à interface metal/dielétrico, como mostrado na Figura 5, pode ser decomposta em diversas ondas planas com diferentes ângulos de incidência diferentes [25, 28]. O acoplamento da onda SPP ocorre quando a componente do vetor de onda k_x , para um determinado comprimento de onda de ressonância λ_{SPP} e o ângulo de incidência de máximo acoplamento θ_{SPP} , se iguala a parte real da constante de propagação da onda SPP β .

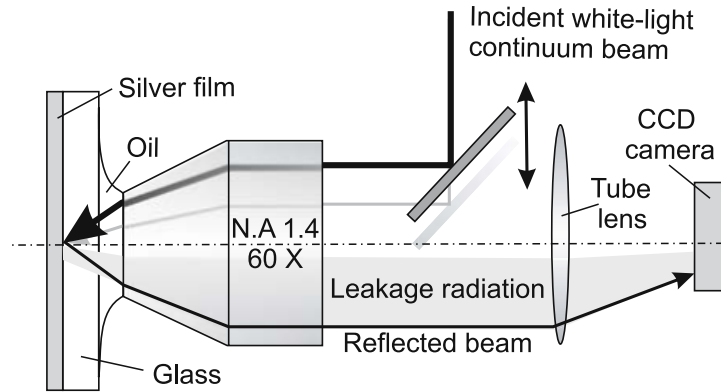


Figura 5 – Excitação da onda SPP por meio de um feixe de luz convergente [28].

O campo próximo de pontas de prova óticas e de elementos radiadores pontuais chamadas *Quantum-dots*, como partículas metálicas ou moléculas fluorescentes, configuram uma alternativa para excitação da onda SPP, na condição em que a componente k_x do campo radiado se iguala a parte real da constante de propagação β [3, 24]. Se os campos citados são dispostos bem próximos a interface metálica, como mostrado na Figura 6(a) e na Figura 6(b), a onda SPP pode ser excitada localmente, pois o campo distante dos mesmos pode ser aproximado por uma onda plana, o que impede a excitação da onda de superfície, exceto para um ângulo de incidência específico.

Modos de onda SPP confinados em duas ou três dimensões, chamados modos LSP (*Localized Surface Plasmon*), podem ser excitados em nanopartículas metálicas ou

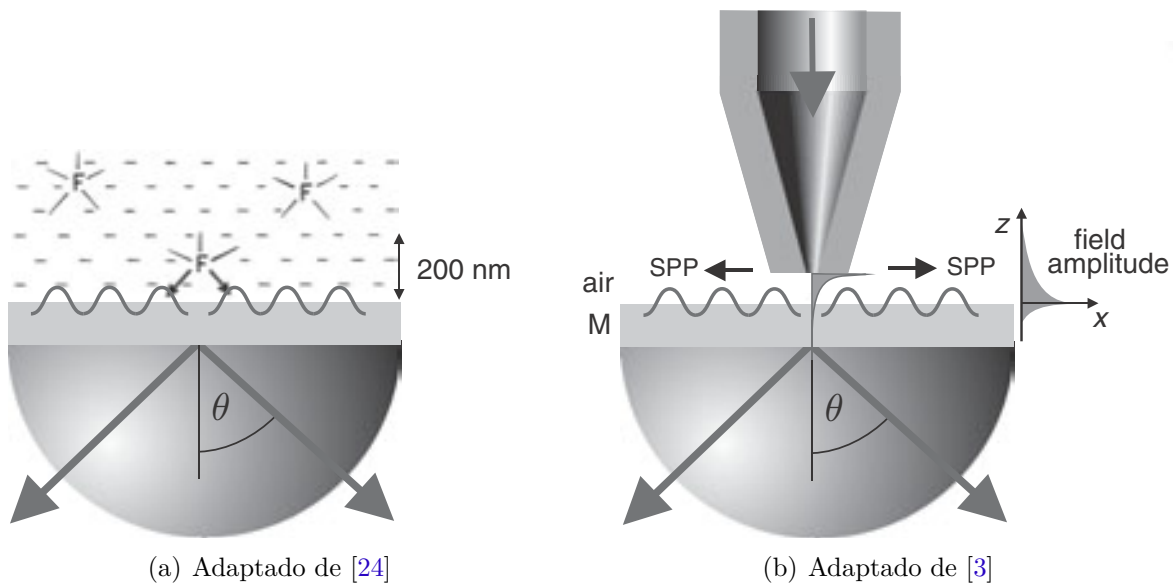


Figura 6 – Excitação da onda SPP (a) através do campo próximo de moléculas fluorescentes e (b) através do campo espalhado de nanopartículas.

nanoestruturas metálicas das mais variadas geometrias [3]. O acoplamento da onda SPP em nanopartículas esféricas ocorre quando a parte real da permissividade da nanopartícula é igual a $-2\varepsilon_d$, sendo ε_d a permissividade do meio dielétrico no qual as nanopartículas estão envolvidas. Para nanopartículas de ouro ou prata, essa condição de acoplamento é satisfeita na faixa de frequência da luz visível. Para nanofios e outras nanoestruturas, a condição de acoplamento da onda SPP é dada por $\beta(\omega) L_{res} + \Phi_R(\omega) = g\pi$, sendo L_{res} o comprimento da nanopartícula da direção de excitação da onda SPP, $\Phi_R(\omega)$ a fase do coeficiente de reflexão \mathbf{R} e g é a ordem do modo de onda. A intensidade do acoplamento da onda SPP é geralmente observada no espectro em comprimento de onda do coeficiente de reflexão e o comprimento de onda de máximo acoplamento varia com o material da nanopartícula, com o formato, com o tamanho e também com a distribuição de tamanhos das mesmas [37].

1.2 Modos de Funcionamento de Sensores SPR

Uma das principais características de sensores SPR é a sensível resposta à alteração no índice de refração nas proximidades da estrutura multicamada em função do material analisado. A mudança no índice de refração pode ser ocasionada pelo acúmulo de moléculas ou partículas (analitos) de certo tipo na superfície do sensor [27], ou pela ocorrência de uma reação intermolecular [38]. A grandeza a ser avaliada pelo sensor é monitorada por meio do sinal de saída, o qual pode ser definido como uma das variáveis relacionadas com o acoplamento da onda SPP, visto que a alteração do índice de refração da amostra muda as condições de acoplamento.

Em sensores SPR cuja sensibilidade é direcionada para a detecção de um tipo de partícula ou molécula na solução amostrada, é utilizada uma substância ligante capaz de reconhecer e interagir com o analito, de forma que o mesmo seja capturado sobre a superfície do sensor. Com o aumento da densidade superficial do analito sobre o sensor, imobilizado em uma região próxima aonde é excitada a onda SPP, aumenta-se o índice de refração na superfície do sensor, gerando alteração detectável na variável de saída monitorada. Este tipo de sensor é conhecido como biosensor de afinidade, visto que a substância ligante é definida para interagir com um analito específico [1, 6]. Um típico biosensor SPR de afinidade na configuração Kretschmann é mostrado na Figura 7.

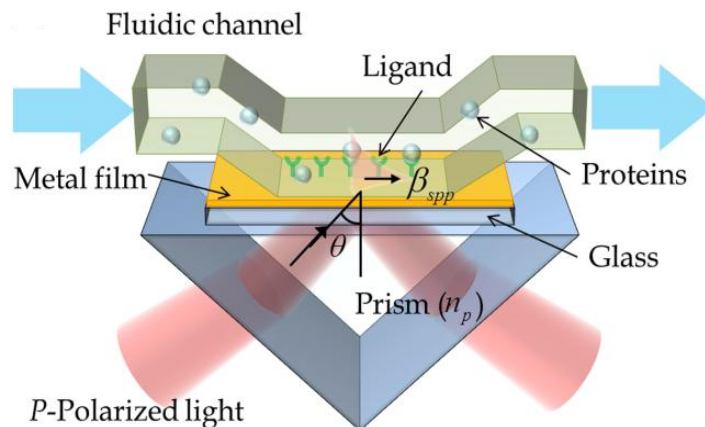


Figura 7 – Ilustração funcional de um típico biosensor SPR de afinidade na configuração Kretschmann, com destaque para o elemento ligante que permite a imobilização de um analito específico [34].

Dois parâmetros importantes na avaliação do desempenho de sensores SPR de afinidade são a sensibilidade e a resolução, sendo a sensibilidade medida em RUI (*Refractivity Index Unity*), definida como a razão entre a mudança na variável de saída no transdutor e variação na grandeza que se deseja medir, por exemplo, a concentração de um tipo de molécula na amostra [39]. Este parâmetro depende da geometria do sensor, da estratégia de excitação e também das características eletromagnéticas da partícula ou molécula-alvo [40]. Os sensores SPR excitados por acoplamento de prisma são mais sensíveis a alterações no índice de refração que os sensores com excitação por ranhuras [5].

A resolução é definida como a menor variação no índice de refração que gera uma alteração detectável na saída do sensor [39]. Geralmente, a resolução é dada em termos do desvio padrão σ do ruído no sinal de saída do sensor, visto que a alteração na amplitude da saída do sensor depende do nível de incerteza, o qual está principalmente relacionado com a presença de ruídos. Outro fator levado em consideração na resolução do sensor é a sensibilidade S , relacionada com a resolução r e o desvio padrão σ por $r = \sigma/S$ [34].

O modo de funcionamento de um sensor SPR é ligado ao tipo de variável definida como referência para gerar o sinal de saída. Para sensores SPR cuja excitação é feita

por fonte ótica, através de um prisma, ranhuras na interface do metal, fibras óticas, etc., os modos de funcionamento mais comumente utilizados podem ser resumidos em modulação angular, modulação por comprimento de onda, modulação de fase e modulação de intensidade [6, 41].

Em sensores SPR com modulação angular, um feixe de luz com comprimento de onda λ fixo, em incidência oblíqua, é utilizado como fonte de excitação da onda SPP [21]. O acoplamento entre a onda incidente e a onda SPP ocorre para um curto intervalo do ângulo de incidência θ , no qual a condição de acoplamento de fase na Equação (1.1) é satisfeita, e pode ser observada por meio da curva de refletividade $R = |\mathbf{R}|^2$ em função do ângulo de incidência, sendo \mathbf{R} o coeficiente de reflexão na interface prisma/metal na estrutura de referência na Figura 7. O ângulo θ_{SPP} , no qual a onda SPP apresenta o mais forte acoplamento na estrutura do sensor, corresponde ao mínimo da curva de refletividade e este ângulo é definido com a variável de saída do sensor.

Sensores SPR com modulação angular geralmente apresentam maior sensibilidade à variação do índice de refração, se comparado aos outros modos de funcionamento, e são bastante utilizados na prática principalmente devido à simplicidade na sua fabricação [34].

Para sensores SPR com funcionamento baseado em modulação por comprimento de onda, a onda SPP é excitada por meio de um feixe de luz contendo vários comprimentos de onda, sendo o mesmo tipicamente uma luz com espectro contínuo [1]. O acoplamento entre a onda incidente e a onda SPP pode ser observado por meio do espectro em comprimento de onda de refletividade $|R|^2$ na interface metal/prisma, conforme a Figura 7. Da mesma forma que na modulação angular, o acoplamento da onda de superfície acontece quando a condição de acoplamento de fase na Equação (1.1) é satisfeita para um curto intervalo de comprimento de onda λ em torno do comprimento de onda de ressonância λ_{SPP} , no qual a onda SPP apresenta o acoplamento mais forte na estrutura do sensor. A variável de referência para determinar a saída deste tipo de sensor SPR é definida como o comprimento de onda λ_{SPP} [6].

O feixe de excitação incide por meio do prisma a um ângulo θ fixo na estrutura multicamada do sensor SPR em modulação por comprimento de onda. Segundo [34], o controle do ângulo de incidência do feixe pode deslocar o comprimento de onda de ressonância λ_{SPP} na condição em que outros parâmetros geométricos permanecem inalterados. Para valores de ângulos de incidência θ pequenos, o comprimento de onda de ressonância surge para grandes valores de λ , o que aumenta a sensibilidade do sensor SPR [39].

Sensores SPR com modulação em intensidade utilizam um feixe de luz monocromática em ângulo de incidência fixos para excitar da onda SPP e baseiam-se na medição da intensidade de acoplamento entre a onda incidente e a onda SPP [42]. Neste caso, a intensidade da onda refletida é definida como base para determinação da saída do sensor. Este tipo de sensor permite o monitoramento das medidas em tempo real, diferentemente

dos demais modos de funcionamento, que se baseiam na variação na variável de saída [6]. Já para sensores com modulação por fase, a excitação da onda SPP faz uso da mesma estratégia de excitação da onda SPP do modo de funcionamento por modulação de intensidade. Seu funcionamento é baseado na medição do deslocamento de fase provocado no feixe refletido na interface metal/prisma devido à onda SPP, sendo esse deslocamento de fase definido com a variável de saída do sensor [43].

1.3 Métodos de Análise Teórica de Sensores SPR

A análise teórica do comportamento de um sensor SPR permite estimar a resposta do sobre determinadas condições aproximadas e também a otimização dos parâmetros geométricos no intuito de melhorar o desempenho funcional do mesmo, obtendo-se maior sensibilidade e resolução [39]. Diversas técnicas de modelagem numéricas e analíticas têm sido aplicadas para realizar desde análises simples, como detectar os modos de onda permitidos na estrutura multicamada do sensor [44, 45, 46], até análises complexas como estudar o campo próximo de elementos radiadores (*Quantum-dots*) de diferentes geometrias e composições [3, 47, 12, 48].

Sensores SPR na configuração Kretschmann podem ser analisados analiticamente, com boa precisão pelo método dos coeficientes de reflexão generalizados [16] ou pelo método recursivo da matriz de transferência [49] para determinar os ângulos de incidência θ_{SPP} e os comprimentos de onda λ_{SPP} nos quais a onda SPP é excitada, por exemplo. Ambos os métodos tomam como base as condições de contorno das equações de Maxwell aplicadas a interfaces perfeitamente planas e paralelas. Além disso, adota-se como fonte de excitação uma onda plana e são de simples implementação computacional. O método do coeficiente generalizado avalia as múltiplas reflexões e múltiplas transmissões de onda plana em um meio multicamada [50]. Já o método da matriz de transferência considera a impedância que a onda plana enfrenta ao atravessar camadas de diferentes materiais [51, 52]. Estes métodos podem ser utilizados para avaliar teoricamente a resposta de sensores SPR nos diferentes modos de funcionamento apresentados na seção 1.2 deste trabalho, como em [53, 54, 55].

No trabalho [46], avalia-se analiticamente os modos de ondas guiados e radiados permitidos em uma estrutura multicamada planar por meio das autofunções do problema de Sturm-Liouville. O problema é analisado como sendo de autovalor quadrático e generalizado na forma padrão de um problema de autovalor. A resposta espectral para análise dos modos de onda é calculada por meio do método iterativo de Arnoldi. Os resultados analíticos são comparados com resultados numéricos obtidos por meio de elementos finitos de alta ordem e apresentam grande concordância na comparação. No trabalho apresentado por [56], faz-se a otimização da espessura do filme de metal de um sensor SPR na configuração

Kretschmann, para maximizar a sensibilidade em amostras de gasosas e aquosas. Uma abordagem analítica é feita por meio da aproximação Lorentziana aplicada ao coeficiente de reflexão generalizado e mostra-se que a espessura do filme de metal gera a menor sensibilidade quando a atenuação da onda SPP gerada pelo acoplamento inverso em onda plana (*radiation damping*) representa a metade da atenuação total da onda SPP.

Em [57] é apresentado um método analítico que permite determinar a permissividade elétrica efetiva de um meio anisotrópico no qual há um arranjo de nanopartículas (*nanorods*), conforme mostrado na Figura 8(a) permitindo tratar o meio como homogêneo e assim estimar a resposta angular do sensor por meio do coeficiente de reflexão generalizado. A resposta é avaliada para diferentes ajustes geométricos das nanopartículas e um ajuste paramétrico é feito para aproximar uma curva experimental, estimando as dimensões e a geometria equivalente das nanopartículas.

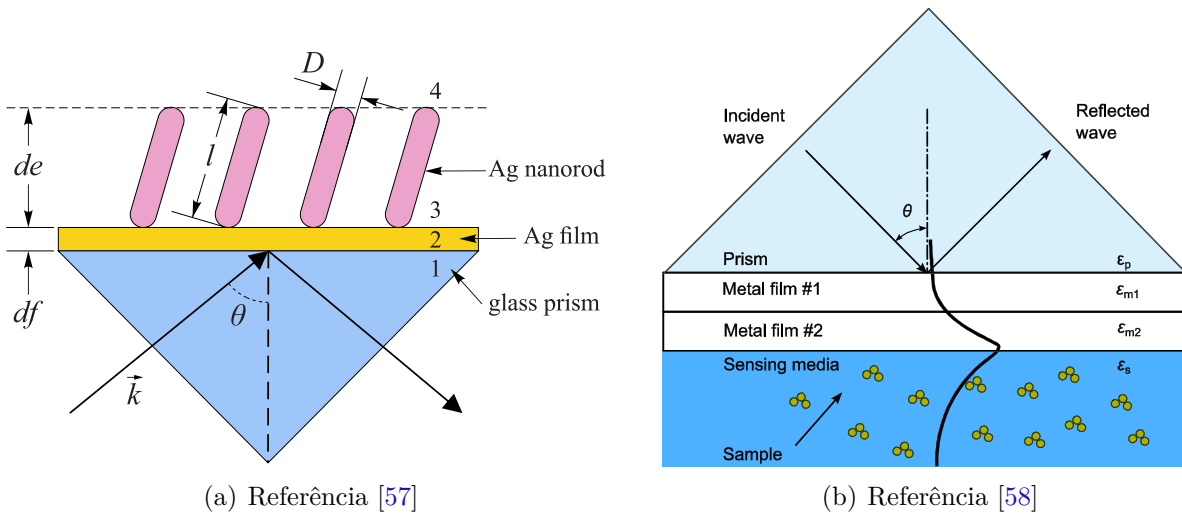


Figura 8 – (a) Sensor SPR na configuração Kretschmann acoplado a arranjo periódico de *nanorods*; (b) Sensor SPR na configuração Kretschmann modificado por uma camada bimetalica.

Em [58] apresenta-se uma análise numérica, pelo método das diferenças finitas, de um sensor SPR na configuração Kretschmann convencional e com uma bicamada de metal, conforme a Figura 8(b). A resolução do sensor, com modulação angular, é avaliada para diferentes combinações de materiais e também para diversos valores de espessura das duas camadas de metal. Um sensor SPR na configuração Kretschmann acoplado a um guia de onda (sensor SPRW) é avaliado numericamente por [59]. O espectro em comprimento de onda da refletividade do sensor é calculado utilizando o método numérico BPM com a aproximação complexa de Padé e o método FDTD. Pela comparação com os métodos numéricos, mostra-se que o coeficiente de reflexão generalizado não representa boa aproximação para o sensor avaliado.

Sensores SPR excitados por meio de ranhuras têm sido bastante avaliados analítica

e numericamente, como no trabalho apresentado por [32], onde é realizada uma análise numérica do espalhamento em uma estrutura multicamada onde é excitada a onda SPP por meio de ranhuras bidimensionais senoidais feita na interface do metal com um dielétrico, conforme a Figura 1.3. O método de expansão modal de Yasuura [60] é aplicado e, por meio dos coeficientes de difração, constata-se por meio do coeficiente de espalhamento em função do ângulo de incidência, a excitação da onda SPP tanto para a polarização TM quanto TE no comprimento de onda de $650nm$. Em [61] o sensor SPR possui ranhuras senoidais unidimensionais, nas quais o espalhamento é avaliado numericamente usando o método *Boundary Element*. Ajustes paramétricos são realizados no intuito de maximizar a sensibilidade e a resolução do sensor.

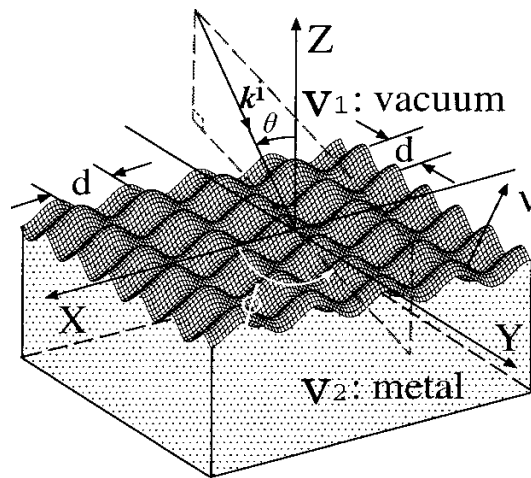
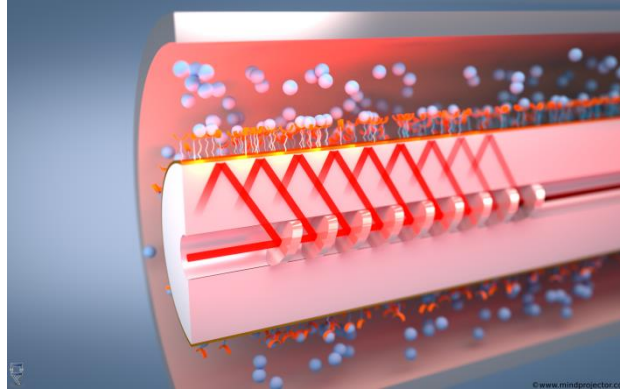


Figura 9 – Sensor SPR com excitação por espalhamento em ranhuras senoidais bidimensionais Referência [32].

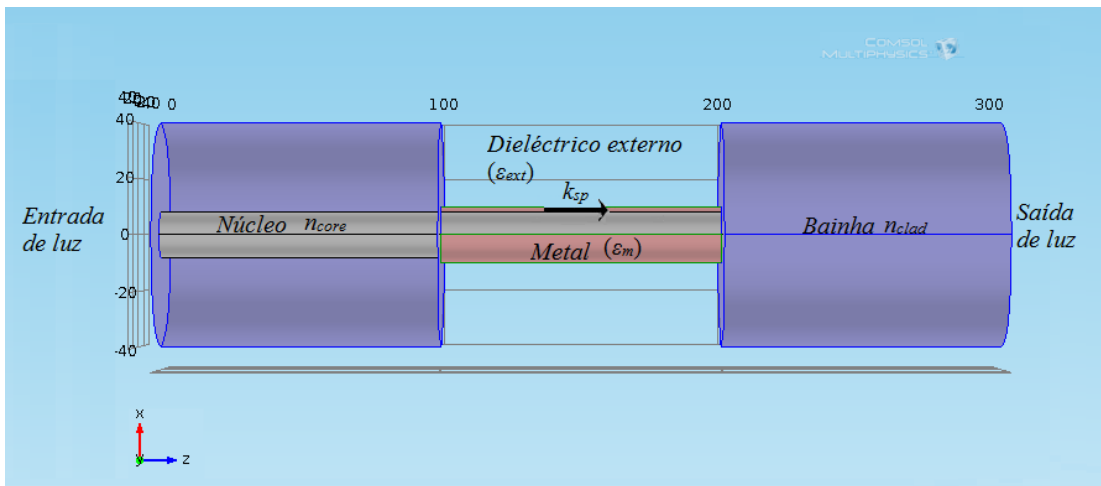
Uma modelagem analítica é desenvolvida em [62] no intuito de determinar a sensibilidade de um sensor SPR, com um arranjo bidimensional de nanofuros em um filme de metal, baseada na dispersão da onda SPP. Essa modelagem é validada por comparação com simulações eletromagnéticas rigorosas e também com dados experimentais. Em [63] é investigado numericamente o espalhamento de um arranjo periódico de nanopartículas imobilizadas sobre um filme de metal. É utilizando o método modal de Fourier para mostrar dois picos de ressonância plasmônica no espectro em comprimento de onda do espalhamento, sendo um relacionado ao modo SPP localizado nas próprias nanopartículas e outro modo propagante sobre a estrutura periódica das nanopartículas.

Devido ao grande potencial para miniaturização e encapsulamento, sensores SPR acoplados à fibra ótica têm sido bastante estudados para diversas aplicações e também para uso comercial. O modelo de traçado de raios oblíquos (*skew ray*) é utilizado em [64] para avaliar a influência da polarização do feixe de excitação na sensibilidade de um sensor SPR excitado pelo acoplamento de fibra ótica, o qual utiliza a intensidade de luz transmitida pela fibra como variável de saída. O modelo simulado é comparado com dados

experimentais e nota-se grande precisão nos resultados. Já em [65], o sensor acoplado à fibra ótica analisado possui um arranjo de finas camadas de ouro no núcleo da fibra, em uma configuração conhecida como *Bragg grating*, conforme mostrado na Figura 10(a).



(a) Referência [66]



(b) Referência [67]

Figura 10 – (a) Sensor SPR acoplado à fibra ótica com arranjo de finas camadas de ouro no núcleo da fibra na configuração *Bragg grating*; (b) Sensor SPR tipo D acoplado a uma fibra ótica.

Em [65], a teoria da perturbação é aplicada, tomando como base a teoria do módulo acoplado (*coupled-mode theory*), para analisar alterações na excitação padrão da onda SPP a partir de uma fibra ótica devido ao arranjo de filmes de ouro na configuração *Bragg grating*. Uma segunda análise é realizada por meio do rigoroso método da expansão e propagação do modo bidimensional por meio do formalismo de Floquet. O espectro em comprimento de onda do coeficiente de reflexão de potência é obtido pelos dois métodos analíticos para diversos ajustes nos parâmetros geométricos e, por meio da comparação dos resultados, mostra-se que a estrutura proposta apresenta grande sensibilidade à variação do índice de refração.

No artigo [68], é apresentada uma abordagem numérica, baseada no método de Monte Carlo, para avaliar a resposta de um sensor SPR também excitado por acoplamento

de fibra ótica sem núcleo. O método numérico se mostra eficiente em comparação com os resultados experimentais obtidos. Em [67], um sensor SPR tipo D acoplado a um fibra ótica, conforme a Figura 10(b), é estudado numericamente no ambiente *Comsol Multiphysics*, o qual utiliza o método dos elementos finitos. A resposta angular do coeficiente de transmissão é avaliada para diversos ajustes geométrico da estrutura proposta do sensor.

Os chamados sensores LSPR são baseados na excitação da onda SPP em nanopartículas, como esferas ou cubos [69, 70]. Em [71] o espalhamento de uma onda plana, gerado por um arranjo de nanopartículas esféricas sobre imobilizadas sobre um substrato multicamada, é avaliado analiticamente por meio da teoria de Mie. A resposta em comprimento de onda da refletividade teórica é comparada com dados experimentais para diferentes diâmetros da nanoesferas e verifica-se que o comprimento de onda de ressonância aumenta com o tamanho da nanopartícula, comportamento este pode ser explicado teoricamente usando a aproximação estática com efeitos de multipolos. Já em [69] apresenta-se um modelo generalizado de Mie para nanopartículas elipsoidais, conhecido como modelo de Gans. Neste trabalho é apresentado a descrição funcional e experimental de vários tipos de sensor LSPR e diversos exemplos de aplicações deste tipo de sensor.

No artigo [72], estuda-se o espalhamento de um arranjo aleatório de nanopartículas sobre um substrato multicamada. As nanopartículas são modeladas como dipolos elétricos e a distribuição aleatória da posição dos dipolos é tratada pela convolução da função diática de Green de uma simples partícula com a função correlação que descreve as características medianas da distribuição das nanopartículas. A resposta em comprimento de onda do espalhamento é avaliado para diversos ajustes na geometria da estrutura multicamada e também na geometria das nanopartículas, com isso estuda-se os modos de onda gerados nesta configuração.

Um tratamento numérico de um sensor LSPR com nanopartículas na forma de cubos é apresentada por [73] no intuito de otimizar as dimensões da nanopartícula. A simulação foi realizada no ambiente *Comsol Multiphysics*. Em [74], analisa-se numericamente a sensibilidade do sensor LSPR, baseado em modulação por comprimento de onda, em função da geometria das nanopartículas utilizadas. Para nanopartículas esféricas de uma camada e também recoberta por uma casca de um material diferente do núcleo, o espalhamento é avaliado pela teoria de Mie. Já para nanodiscos e nanocilindros, o espalhamento é calculado numericamente utilizando a aproximação discreta por dipolo com uma malha cúbica. Uma aproximação analítica é feita para determinar a sensibilidade de diferentes espécies de nanopartículas.

1.4 Materiais Utilizados em Sensores SPR

A configuração clássica de Kretschmann é baseada em uma estrutura dielétrico-metal-dielétrico, onde em geral o metal utilizado é ouro ou prata e o dielétrico que compõe a área sensível é geralmente água ou ar. Já o material do prisma pode ser definido dentre diversos tipos de vidros óticos (como BK7, SF4, SF10, etc.) com diferentes índices de refração [1]. Em [75], analisa-se a sensibilidade e o FWHM de um sensor SPR com modulação angular para diferentes combinações de materiais dielétricos na camada sensível e também para o prisma, em uma estrutura com um filme de ouro. Utiliza-se o método da matriz de transferência de admitância de loci para estudar a sensibilidade e otimizar a espessura da camada de ouro em algumas combinações de materiais, como ar/BK7 ou água/SF10, no comprimento de onda 633nm . Um estudo semelhante é apresentado em [76], onde se utiliza um prisma de silício para excitar a onda SPP com um feixe de luz com frequência na faixa do infravermelho.

Diversos materiais têm sido acrescentados às estruturas clássicas de sensores SPR no intuito de melhorar seu desempenho global. Em [77], apresenta-se um sensor SPR Kretschmann clássica na qual é depositada uma camada de cromo de aproximadamente 5nm para melhorar a estabilidade da estrutura multicamada, aumentando assim a vida útil do sensor. Em [78], avalia-se a resposta angular do coeficiente de reflexão para quando uma fina camada de dielétrico cobre o filme de metal. São utilizados silício e ZiO_2 como coberturas do filme de metal e avalia-se a sensibilidade em função da espessura da cobertura dielétrica. Comparando a sensibilidade da estrutura proposta com a configuração Kretschmann clássica, nota-se aumento considerável. Uma proposta semelhante é apresentada em [79], utilizando uma camada de óxidos de silício, titânio e estanho sobre uma camada de cobre em um sensor SPR excitado por fibra ótica, conforme mostra a Figura 11(a). A espessura do cobre foi otimizada para melhor sensibilidade, a qual foi encontrada com o óxido de titânio.

No trabalho [80], é apresentado um estudo sobre a resolução de um sensor na configuração Kretschmann com uma bicamada de metal, para a qual são utilizadas diferentes combinações de ouro, prata, cobre e alumínio. A resposta em comprimento de onda do coeficiente de refração é obtida para vários ajustes geométricos e a menor resolução foi encontrada para uma única camada de alumínio na faixa de luz ultravioleta e com uma única camada de prata para comprimentos de onda maiores. Já em [54] propõe-se duas estruturas multicamadas para otimizar o desempenho global do sensor SPR, sendo uma estrutura com uma camada de dielétrico (Si_3N_4) entre uma camada de ouro e uma camada de prata, conforme mostra a Figura 11(b), e outra estrutura com uma bicamada metálica (ouro/prata). A resposta angular da refletividade é avaliada para diferentes ajustes geométricos nas duas estruturas a fim de otimizar a sensibilidade, a resolução e aumentar o comprimento de penetração do campo na região do sensor que interage com

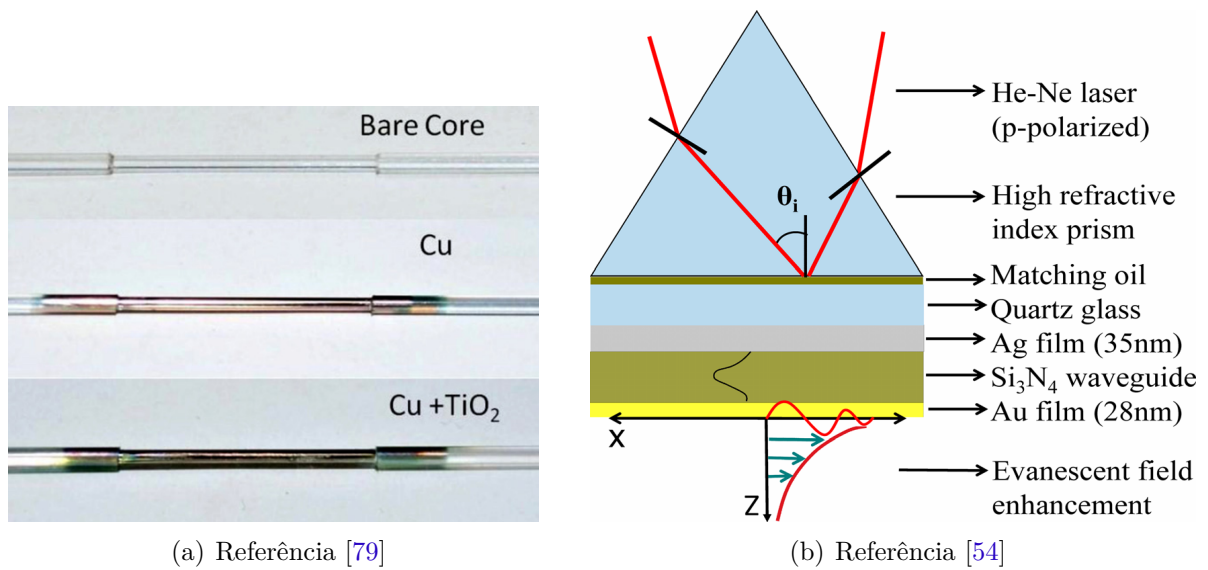


Figura 11 – (a) Fases da fabricação de um sensor SPR excitado por fibra ótica com filme de cobre (*Cu*) coberto com fina camada de óxido de titânio (*TiO₂*); (b) Sensor SPR na configuração Kretschmann acoplado à bicamada metálica (ouro/prata) separadas por uma camada de nitreto de silício (*Si₃N₄*).

as amostras. A estrutura com a camada de Si_3N_4 entre as camadas de metal apresentou melhor performance global entre as duas estruturas estudadas. Experimentalmente, foi observada a estabilidade das estruturas fabricadas, variando de dias a alguns meses.

A resposta de um sensor na configuração Kretschmann quando o filme de prata é coberto por folhas de grafeno é avaliada teoricamente em [81], no intuito de melhorar a resolução e a sensibilidade e ainda, aumentar o tempo de vida do sensor diminuindo a oxidação da prata. O sensor proposto, com ilustração funcional apresentada na Figura 12(a), apresentou melhora na amplificação do campo na interface do sensor com a amostra, melhorando assim a sensibilidade do mesmo, quando comparado a bicamada Ouro/Prata também avaliada no trabalho. Em [82], apresentam-se estudos teóricos sobre um sensor SPR excitado por acoplamento de prisma no qual são utilizados metamateriais na composição da estrutura multicamadas. Os metamateriais são isotrópicos e homogêneos, e com base nisso, as condições de acoplamento da onda SPP são apresentadas analiticamente. O estudo apresenta a perspectiva de utilização de sensores SPR na caracterização de metamateriais.

Embora apresentem menor sensibilidade do que os sensores SPR excitados por prisma, sensores excitados por ranhuras têm tornado-se uma solução comercial de menor custo, visto que é possível excitar a onda SPP por espalhamento gerado em ranhuras dielétricas, como apresentado em [80]. As ranhuras são feitas de um policarbonato e mostra-se relevante aumento da resolução em comparação à configuração clássica de Kretschmann, conforme a Figura 12(b). Em [83] as ranhuras são feitas de silício arranjadas em substrato dielétrico e mostra-se que a sensibilidade do sensor proposto para monitoramento de

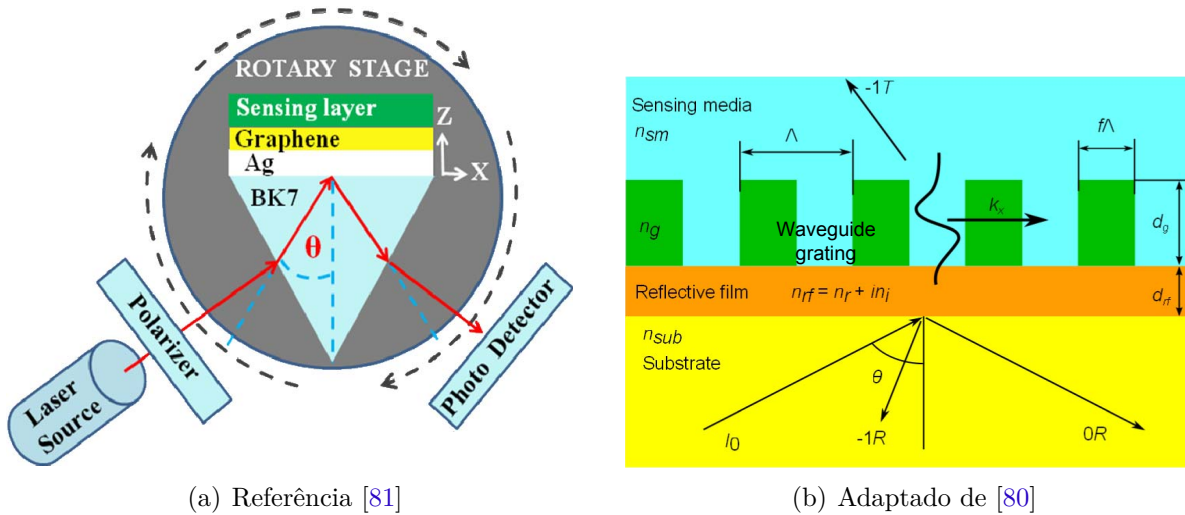


Figura 12 – Variações da configuração Kretschmann para sensor SPR com (a) filme de prata coberto por folhas de grafeno e por (b) acoplamento de ranhuras de material dielétrico.

interações intermoleculares é seis vezes maior que outras estrutura também avaliadas no trabalho.

2 Modelagem Matemática

2.1 Estrutura do Sensor SPR

A estrutura multicamada do sensor SPR analisado neste trabalho é baseada na configuração Kretschmann (prisma-metal-dielétrico), acrescida de uma cobertura de material de dielétrico sobre o filme fino de ouro, conforme mostrado na Figura 1. A escolha adequada da espessura da cobertura dielétrica também pode elevar a sensibilidade do sensor, pois permite a excitação de modos de onda guiados na estrutura e, desta forma, pode-se comparar a estrutura na Figura 1 como o resultado do acoplamento de um guia de onda à estrutura padrão do sensor SPR na configuração de Kretschmann [29, 78].

Modos de onda guiados, na estrutura da Figura 1, podem ser excitados com feixe de excitação polarizado tanto no modo TM quanto no modo TE [30]. Embora o modo de onda SPP (também chamado de modo TM₀) ainda seja excitado na polarização TM, o campo evanescente gerado a partir dos modos guiados na camada dielétrica é que interage com os analitos imobilizados sobre o sensor [84]. Por essa característica, sensores SPR com estrutura semelhante são comumente chamados de sensores WCSPP (*Waveguide Coupled Surface Plasmon Resonance*) [11].

Pela simplicidade na análise matemática, a modulação angular foi definida como modo de funcionamento para o sensor estudado, a qual é baseada na medição do ângulo de máximo acoplamento da onda SPP λ_{SPP} a partir da curva de refletividade [21]. A excitação do sensor SPR é realizada por meio de um feixe de luz com comprimento de onda fixo em 632,8 nm, o qual representa o comprimento de onda de emissão de lasers baseados em vapor de *He – Ne*, muito utilizado experimentalmente em espectroscopia SPR [9].

Os materiais que compõem a estrutura multicamada do sensor foram definidos para obter o melhor desempenho global na detecção de nanopartículas metálicas [85]. Para o prisma, o material SF₄ foi escolhido devido ao alto índice de refração ($\epsilon_{SF_4} \cong 3,0615$ [86]) no comprimento de onda 632,8 nm, e é bastante indicado para uso em espectroscopia SPR com amostras dissolvidas em água ou em outro solvente de menor índice de refração [9, 75]. A sílica fume (*SiO₂*) foi o material escolhido para a cobertura dielétrica do filme de ouro, sendo que, no comprimento de onda 632,8 nm, sua permissividade é 2,132 [87, 30]. Para obter a permissividade relativa ϵ_{Au} do ouro, presente tanto nas nanopartículas quanto no filme metálico, foi utilizando o modelo de permissividade complexa de Lorentz-Drude, conforme apresentado na seção 2.2 [3].

Para modelagem matemática do sensor SPR na Figura 1, quando nanopartículas

de ouro são immobilizadas sobre a camada dielétrica, adota-se que a interface entre os materiais na estrutura multicamada são perfeitamente planas e paralelas, desconsiderando irregularidades geradas no processo de fabricação [22]. A extensão de cada camada é considerada grande o suficiente para desprezar qualquer efeito das bordas da estrutura, inclusive os efeitos das bordas do prisma são desprezados considerando a fonte de excitação, já polarizada linearmente, e o ponto de medição do feixe refletido dentro do próprio prisma. Essa consideração pode ser aproximada por dados experimentais a partir da aplicação do coeficiente de transmissão na interface ar/prisma nos feixes de incidente e refletido medidos externamente ao prisma [9].

Os planos que modelam as interfaces entre os materiais na Figura 1 são posicionados na direção normal ao longo do eixo z , conforme mostrados na Figura 13(a). As camadas do prisma e do canal fluídico são consideradas semi-infinitas, limitadas apenas no eixo z nas interfaces com os outros materiais. O feixe de excitação é modelado por uma onda plana em polarização linear, representando a aproximação do campo distante gerado pelo laser após passar pelo polarizador (Figura 1), tomando como referência a intensidade, a direção e a constante de propagação medidos dentro do prisma [22].

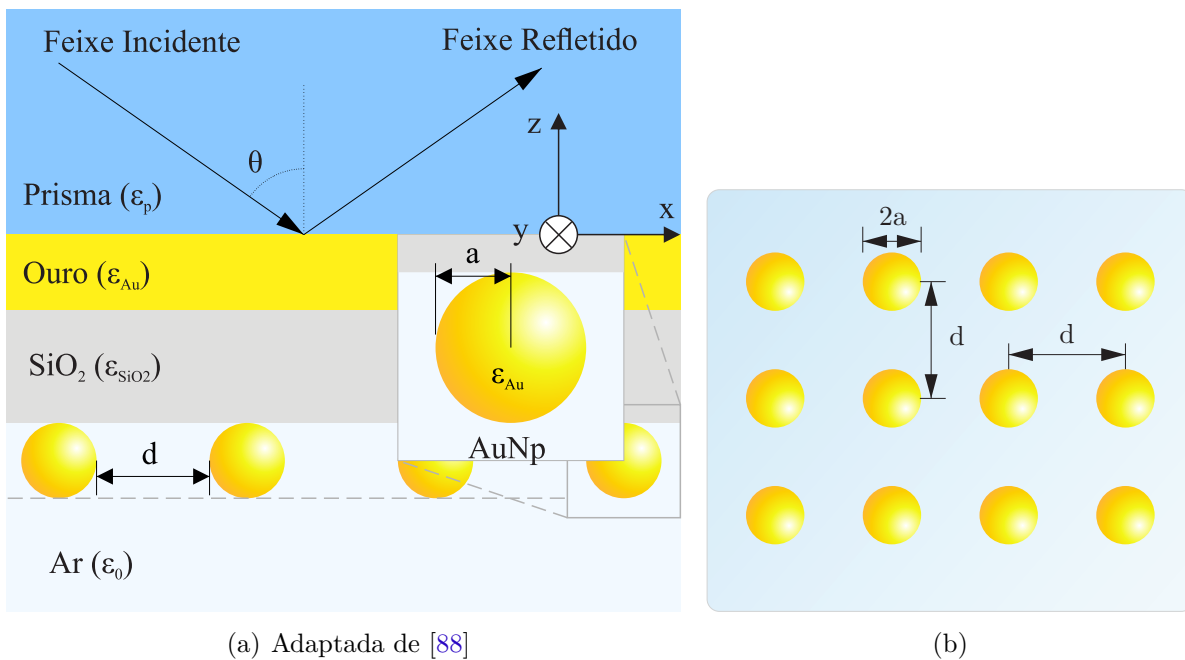


Figura 13 – (a) Estrutura multicamadas do sensor SPR acoplado ao arranjo de nanopartículas metálicas, com destaque para a nanopartícula esférica, e (b) perspectiva planar do arranjo de nanopartículas.

No modelo do sensor SPR apresentado na Figura 13(a) são desconsiderados os efeitos de qualquer substância ou material entre as camadas apresentadas, inclusive os efeitos devido ao material ligante. Despreza-se também a existência de qualquer camada dielétrica ou semicondutora recobrendo as nanopartículas, o que geralmente se encontra em nanopartículas comerciais no intuito de diminuir as interações eletrostáticas entre as

mesmas [89]. Com isso, as nanopartículas metálicas são imobilizadas exatamente sobre a camada dielétrica.

Em geral, os métodos de fabricação de nanopartículas metálicas podem resultar em diferentes geometrias, por exemplo, triângulos, estrelas, elipsoides (*nanorods*), etc., e em uma amostra de nanopartículas de certa geometria possui uma distribuição estatística em relação a parâmetros geométricos [90]. Neste trabalho, as nanopartículas são modeladas por uma geometria esférica e com dimensões uniformes dadas em função do raio a das mesmas, conforme a Figura 13(b). A disposição das nanopartículas imobilizadas sobre a superfície do sensor SPR também é de natureza estatística, mas na análise realizada neste trabalho, essa distribuição é modelada por um arranjo periódico, com posicionamento vertical e horizontal entre as nanopartículas dadas por múltiplos inteiros da distância d , conforme mostrado na Figura 13(b).

Em relação a análise teórica desenvolvida, a influência das nanopartículas na resposta do sensor é avaliada, de forma simplificada, aplicando o método de homogenização de Maxwell-Garnett, por meio do qual as nanopartículas imobilizadas na superfície do sensor SPR são tratadas como uma camada homogênea efetiva, em termos de propagação da onda eletromagnética [14]. Com isso, o modelo equivalente da estrutura do sensor SPR, com nanopartículas imobilizadas, pode ser dado conforme a Figura 14, na qual a camada homogênea efetiva, com espessura igual ao diâmetros das nanopartículas, é modelada pela permissividade efetiva ε_{eff} dada pela fórmula de Maxwell-Garnett [91]. O método de homogenização de Maxwell Garnett é descrito na secção 2.4, tomando como base a polarização efetiva de um conjunto de nanopartículas esféricas em um volume dielétrico.

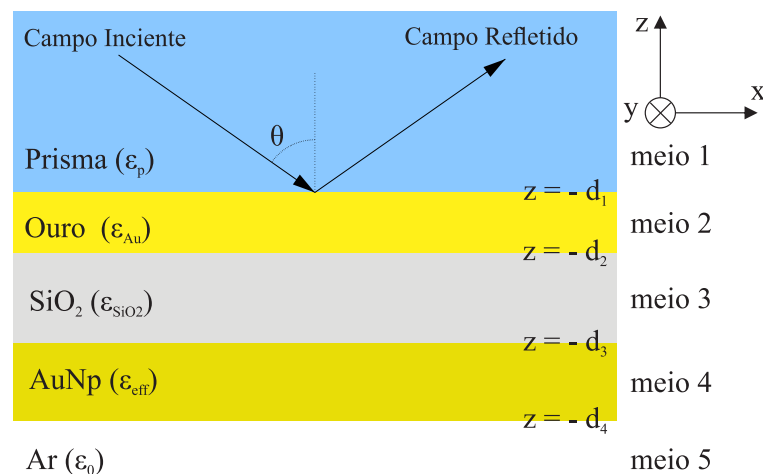


Figura 14 – Modelo do sensor SPR na presença de nanopartículas de ouro (AuNps) representadas por uma camada homogênea efetiva com permissividade elétrica ε_{eff} .

Para determinar a curva de refletividade do sensor SPR na interface prisma/metal

em função do ângulo de incidência do feixe de excitação, isto é, a resposta do mesmo, utiliza-se o método do coeficiente de reflexão generalizado na estrutura multicamada equivalente da Figura 14 [16]. Esse método é descrito na secção 2.3 tomando como base as condições de restrição da propagação da onda eletromagnética em uma estrutura com múltiplas camadas planares e homogêneas.

2.2 Permissividade Complexa do Ouro

O modelo clássico de Drude avalia a permissividade complexa dos metais tratando-os com uma nuvem ou gás de elétrons livres, no qual se considera que o movimento dos elétrons livres em função do campo elétrico aplicado sofre atenuação apenas devido à colisão dos elétrons com os átomos do material, tratadas como perdas por absorção do material [92]. O modelo dinâmico para o gás de elétrons livre é apresentado conforme a Equação (2.1), na qual \mathbf{x} é o vetor posição do elétrons, \mathbf{E} é o campo elétrico aplicado, m representa a massa ótica efetiva de cada elétron, e é a carga elementar do elétron e $\Gamma = 1/\tau$ representa a frequência de colisão no gás cujos valores típicos estão na ordem de 100 THz à temperatura ambiente [93].

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\Gamma\dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E} \quad (2.1)$$

Considera-se que o campo elétrico harmônico no tempo ($\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}e^{-i\omega t}$, sendo ω a frequência do campo aplicado) e que o deslocamento \mathbf{x} de elétrons em um gás, com densidade volumétrica de elétrons q , contribui macroscopicamente para a polarização do material na forma $\mathbf{P} = -q\mathbf{e}\mathbf{x}$. Desta forma, pode-se definir a permissividade elétrica na forma da Equação (2.2), conhecida como modelo clássico de Drude, onde $\omega_p^2 = qe^2/\varepsilon_0m$ é a frequência de plasma do gás de elétrons livres e representa a frequência de ressonância do volume de plasma [10].

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (2.2)$$

Por meio do modelo de Drude na Equação (2.2), para a faixa de frequência $\omega < \omega_p$, a permissividade elétrica obtida é predominantemente real negativa, implicando em valores complexos de índice de refração $n = \sqrt{\varepsilon}$ e em forte atenuação da onda eletromagnética, sendo portanto, preservada as características metálicas do material [10]. Com o aumento da frequência, a atenuação diminui ao ponto de ser praticamente desprezível na faixa de frequência $\omega > \omega_p$, o que atribui ao material características dielétricas [93]. Este comportamento se deve à transição de inter banda, a qual representa a forte contribuição de elétrons fortemente ligados ao núcleo do átomo para a polarização macrométrica do material.

O modelo clássico de Drude não considera a contribuição de inter banda para frequência elevadas, por isso se utiliza o modelo do oscilador de Lorentz, conforme a Equação (2.3), para avaliar o deslocamento dos elétrons ligados ao núcleo atômico por um nível de energia potencial, modelada pelo fator ν no modelo dinâmico na Equação (2.3). A contribuição dos elétrons ligados ao núcleo na polarização macroscópica do material é somada à contribuição devida aos elétrons livres [3].

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\Gamma\dot{\mathbf{x}} + \nu\mathbf{x} = -e\mathbf{E} \quad (2.3)$$

Por meio da Equação (2.3), pode-se obter o modelo de permissividade elétrica para a transição de inter banda na Equação (2.4), onde $\tilde{\omega}_p^2 = \tilde{q}e^2/\varepsilon_0m$, sendo \tilde{q} a densidade volumétrica de elétrons submetidos à energia potencial α devido ao núcleo do átomo; e $\omega_0^2 = \nu/m$ representa a frequência de ressonância do elétrons ligado ao núcleo atômico [3]. Uma abordagem generalizada do modelo de permissividade complexa de Lorentz-Drude pode ser tomando considerando um somatório de todos os termos de inter-banda para o átomo do material analisado.

$$\varepsilon_{Interbanda}(\omega) = 1 - \frac{\tilde{\omega}_p^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega} \quad (2.4)$$

Considerando a permissividade do modelo clássico de Drude (Equação (2.2)), também conhecida como termo de intrabanda, e a contribuição de um termo de inter banda (Equação (2.4)), forma-se um modelo mais preciso da permissividade elétrica na faixa de frequência da luz visível, no caso dos metais como ouro e prata, conhecido como modelo de Lorentz-Drude, conforme apresentado na Equação (2.5) [3]. Na Equação (2.5), além do termo de intrabanda e um termo inter banda, considera-se ainda um termo chamado de *off-set* de permissividade ε_∞ , o qual aproxima o efeito integrado dos termos de inter banda de maior ordem, não considerados quando somadas as expressões da Equação (2.2) e Equação (2.4) [10].

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \overbrace{\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}}^{Intrabanda} + 1 - \overbrace{\frac{\tilde{\omega}_p^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega}}^{Interbanda} + \varepsilon_\infty \quad (2.5)$$

Os parâmetros utilizados no modelo de Lorentz-Drude são apresentados na Tabela 1, sendo o modelo em questão apresenta boa representação do comportamento real do ouro, em comparação com dados experimentais, para comprimentos de onda inferiores a 500 nm [3]. Na Tabela 1 também é apresentado o valor da permissividade complexa do ouro obtida a partir da Equação (2.5) para o comprimento de onda 632,8 nm, o qual representa o comprimento de onda da fonte de excitação do sensor SPR estudado.

Tabela 1 – Parâmetros do Modelo de Lorentz-Drude utilizados para calcular a permissividade elétrica do ouro e valor calculado de permissividade do ouro para o comprimento de onda $\lambda = 632,8 \text{ nm}$. Dados disponíveis em [3].

$\hbar\omega_p$	$\hbar\Gamma$	$\hbar\tilde{\omega}_p$	$\hbar\gamma$	$\varepsilon_{Au}(\lambda = 632,8 \text{ nm})$	ε_∞
8,95 eV	65,8 meV	2,96 eV	0,59 eV	$-11,67 + i1,35$	5

O modelo de Lorentz-Drude na Equação (2.5) representa uma boa aproximação do comportamento real do ouro próximo ao comprimento de onda estudado [3], no entanto, um formalismo generalizado a partir da Equação (2.4), considera a contribuição de termos de inter banda de maior ordem por meio de um somatório, cuja quantidade de termos depende do tipo do material [94]. Cada termo de inter banda é caracterizado na mesma forma da Equação (2.4), sendo modificados os parâmetros relativos à ressonância da banda de energia $\tilde{\omega}_p$ e γ [10].

2.3 Coeficiente de Reflexão Generalizado

Em uma estrutura com várias interfaces planares, semelhante a da Figura 13(b), uma onda plana em incidência oblíqua, penetra nas diversas camadas e sofre múltiplas reflexões e múltiplas transmissões, como ilustrado na Figura 15(a) [95]. Para considerar esse efeito, o método dos coeficientes generalizados, também conhecido como fórmula de Fresnel para multicamadas, define um coeficiente de reflexão modificado, a partir dos coeficientes de reflexão e transmissão de Fresnel, inicialmente para uma estrutura com duas interfaces e assim, generaliza a formulação para uma estrutura com n interfaces [16].

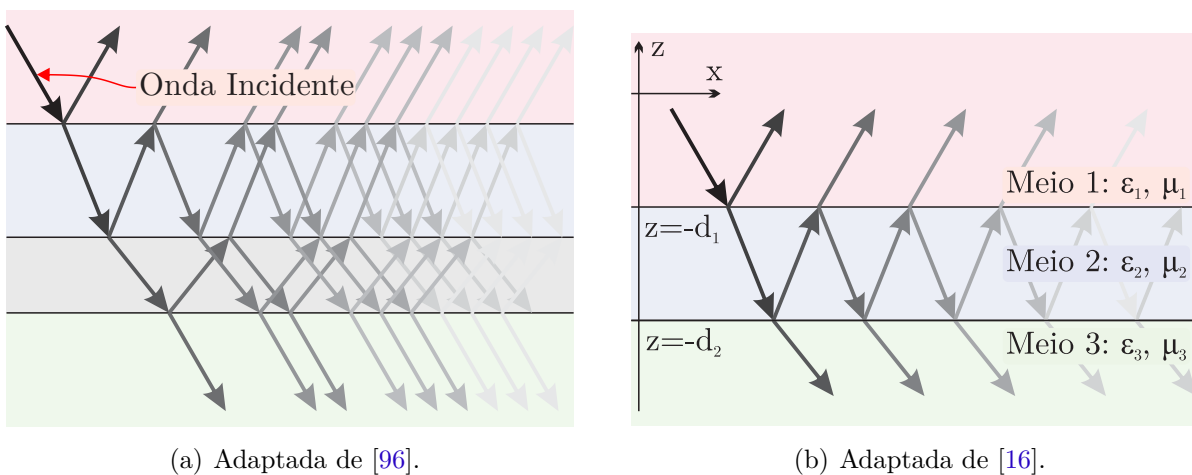


Figura 15 – Multi reflexões e multi transmissões em uma estrutura várias camadas de materiais diferentes em razão da incidência oblíqua de onda plana em (a) estrutura com 3 interfaces e (b) estrutura com duas camadas para referência na definição do coeficiente de reflexão generalizado.

A formulação dos coeficientes de Fresnel multicamada toma como base as mesmas

condições de contorno aplicadas nos coeficientes de clássicos de Fresnel em relação à incidência oblíqua de uma onda em uma estrutura cujas camadas são separadas por interfaces planas e paralelas [97]. Adota-se o plano zx como plano incidência, da mesma forma que a estrutura multicamada equivalente na Figura 14. Desta maneira, para uma estrutura com duas interfaces, ou três meios, mostrada na Figura 15(b), a componente na direção do eixo z do campo elétrico incidente no meio 1, tomando como base uma onda plana polarizada em TE, é dada pela soma da onda incidente com as múltiplas reflexões geradas nas interfaces posteriores da estrutura [98].

As múltiplas reflexões no meio 1 (Figura 15(b)), podem ser representadas por um único coeficiente de reflexão \tilde{R}_{12}^{TE} , chamado de coeficiente de reflexão generalizado entre o meio 1 e o meio 2, de forma que o campo total no meio 1 seja dado pela soma da onda incidente com uma onda refletida equivalente, conforme a Equação (2.6) [16].

$$E_1(z) = A_1 \left(e^{-ik_{1z}z} + \tilde{R}_{12}^{TE} e^{ik_{1z}(2d_1+z)} \right) \quad (2.6)$$

Na Equação (2.6), o fator k_{jz} é dado conforme a Equação (2.7), para materiais não magnéticos ($\mu = \mu_0$, onde μ_0 é a permeabilidade magnética do espaço livre), e representa a constante de propagação da onda eletromagnética, na direção do eixo z , no j -ésimo meio da estrutura multicamada [45]. O termo $2d_1$ representa um atraso correspondente à propagação da onda até a interface $z = -d_1$ e A_1 representa a amplitude da onda incidente no meio 1. Na Equação (2.7), a constante de propagação k_x deve ser igual em todas as camadas, por isso, define-se em função do ângulo de incidência no meio 1 (θ), sendo o prisma no caso da estrutura equivalente do sensor SPR na Figura 14, na forma $k_x = k_p \sin(\theta)$.

$$k_{jz} = \sqrt{\varepsilon_j \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2} \quad (2.7)$$

Na camada intermediária (meio 2) da Figura 15(b), o campo elétrico sofre múltiplas reflexões e transmissões nas interfaces $z = -d_1$ e $z = -d_2$. Neste ponto, método de generalização dos coeficientes de Fresnel modela, como uma única onda equivalente, as ondas no meio 2 propagando no sentido do eixo $-z$, ou no sentido descendente. A onda descendente equivalente tem amplitude A_2 e sua simples reflexão na interface entre os meios 2 e 3, é equivalente às ondas que se propagam no sentido ascendente no meio 2. Com isso, o campo elétrico total no meio 2 pela soma da ondas descendente e ascendente equivalentes, conforme Equação (2.8a). Da mesma forma, o campo total no meio 3 é dado pela transmissão simples, na interface $z = -d_2$, da onda descendente equivalente no meio 2, conforme Equação (2.8b) [16].

$$E_2(z) = A_2 \left(e^{-ik_{2z}z} + R_{23}^{TE} e^{ik_{2z}(2d_2+z)} \right) \quad (2.8a)$$

$$E_3(z) = A_3 e^{i(k_{3z}+z)} \quad (2.8b)$$

Na Equação (2.8a), R_{23}^{TE} é o coeficiente de reflexão de Fresnel entre o meio 2 e o meio 3, e o atraso de fase $2d_2$ é necessário para que a onda refletida equivalente se propague no sentido ascendente a partir da interface $z = -d_2$. Na Equação (2.8b), o termo A_3 representa a amplitude equivalente do campo no meio 3 e está relacionado com a amplitude A_2 do campo no meio 2 e o coeficiente de transmissão de Fresnel entre os meio 2 e 3 (T_{23}) [98]. Os coeficientes de reflexão (R) e transmissão (T) clássicos de Fresnel são definidos de forma distintas para as polarizações lineares da onda plana no modos TM (*Transversal Magnetic*) e TE (*Transversal Electric*), conforme apresentados na Equação (2.9) para a interface simples entre os meios 1 e 2 na Figura 15(b) [99].

$$R_{12}^{TE} = \frac{\mu_2 k_{1z} - \mu_1 k_{2z}}{\mu_2 k_{1z} + \mu_1 k_{2z}} \quad (2.9a)$$

$$T_{12}^{TE} = \frac{2\mu_2 k_{1z}}{\mu_2 k_{1z} + \mu_1 k_{2z}} \quad (2.9b)$$

$$R_{12}^{TM} = \frac{\varepsilon_2 k_{1z} - \varepsilon_1 k_{2z}}{\varepsilon_2 k_{1z} + \varepsilon_1 k_{2z}} \quad (2.9c)$$

$$T_{12}^{TM} = \frac{2\varepsilon_2 k_{1z}}{\varepsilon_2 k_{1z} + \varepsilon_1 k_{2z}} \quad (2.9d)$$

Para determinar as amplitudes A_2 , A_3 e o coeficiente \tilde{R}_{12} , serão aplicadas condições de restrição para o campo que se propaga na direção descendente e ascendente a partir das interfaces da estrutura multicamada da Figura 15(b) [16]. Na interface $z = -d_1$, assume-se que o campo total, se propagando na direção $-z$ no meio 2, é dado pela soma da onda transmitida ao meio 2 a partir da onda incidente no meio 1, a onda equivalente refletida nas interfaces $z = -d_2$ e $z = -d_1$. Com essa condição de restrição, pode-se escrever a Equação (2.10). As condições de restrição são as mesmas para os modos de polarização TE e TM, por isso, em algumas expressões são omitidos os índices que indicam a polarização da onda incidente nos coeficiente de reflexão e transmissão.

$$A_2 e^{-ik_{2z}d_1} = T_{12} A_1 e^{-ik_{1z}d_1} + R_{21} R_{32} T_{12} A_2 e^{-ik_{2z}(2d_2-d_1)} \quad (2.10)$$

Na interface $z = -d_1$ da Figura 15(b), a onda ascendente equivalente no meio 1, o que equivale à componente de onda refletida no meio 1 definida em função do coeficiente generalizado \tilde{R}_{12} . Desta forma, como condição de restrição, a onda ascendente equivalente

é dada pela soma da reflexão simples da onda incidente no meio 1, com a onda ascendente equivalente no meio 2 transmitida ao meio 1, conforme mostrado na Equação (2.11) [98].

$$A_1 \tilde{R}_{12} e^{-ik_{1z}d_1} = R_{12} A_1 e^{-ik_{1z}d_1} + T_{21} R_{32} T_{12} A_2 e^{-ik_{2z}(2d_2-d_1)} \quad (2.11)$$

A partir da Equação (2.10) pode-se determinar a amplitude da onda equivalente A_2 , conforme a Equação (2.12), e assim determinar o coeficiente de reflexão generalizado \tilde{R}_{12} , a partir da Equação (2.11), para uma estrutura com três meios, como mostrado na Equação (2.13). A Equação (2.13) é também conhecida como coeficiente de reflexão de Fresnel para três camadas [57].

$$A_2 = \frac{T_{12} A_1 e^{-i(k_{1z}-k_{2z})d_1}}{1 - R_{21} R_{32} e^{i2k_{2z}(d_2-d_1)}} \quad (2.12)$$

$$\tilde{R}_{12} = R_{12} + \frac{T_{21} R_{23} T_{12} e^{i2k_{2z}(d_2-d_1)}}{1 - R_{21} R_{23} e^{-i2k_{2z}(d_2-d_1)}} \quad (2.13)$$

O coeficiente de reflexão generalizado na Equação (2.13) também pode ser obtido por meio da convergência na soma das ondas sub-refletidos para o meio 1, os quais foram uma progressão geométrica [98]. Na Figura 16 mostra-se algumas expressões dos feixes de onda na interface entre os meios 1 e 2 para visualizar a relação entre os feixes sub-refletidos no meio 1, tomando como referência as múltiplas reflexões e transmissões na Figura 15(b).

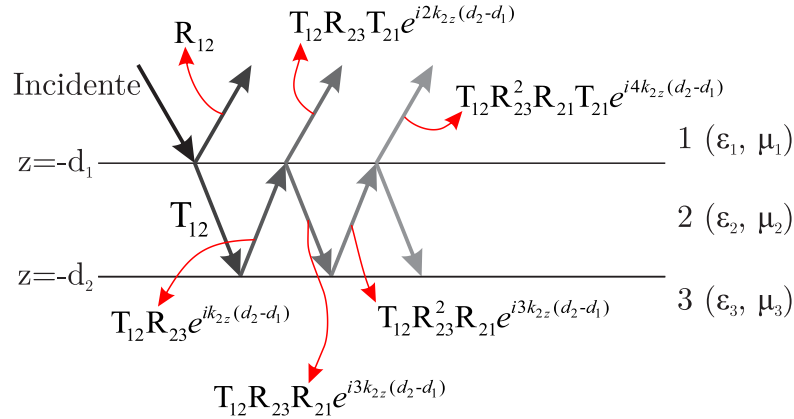


Figura 16 – Expressões de alguns feixes de onda sub-refletidos no meio 1 a partir da interface $z = -d_1$, tomando como referência as múltiplas reflexões e transmissões na Figura 15(b). Adaptado de [16].

Nota-se nos feixes sub-refletidos no meio 1 da Figura 16, o termo $T_{12} T_{21}$ é contante nas expressões e o atraso de fase $2k_{2z}(d_2 - d_1)$, correspondente ao deslocamento entre os meios 2 e 3 duas vezes, duplica em cada sub-reflexão. Além disso, os feixes sub-refletidos no meio 1 também se diferenciam pela potência dos coeficientes R_{23} e R_{21} , que estão relacionados com ordem da sub-reflexão. Desta forma, os feixes sub-refletidos no meio

1 formam entre si uma progressão geométrica, com razão dada por $R_{21}R_{23}e^{-i2k_{2z}(d_2-d_1)}$, cuja soma dos termos com o coeficiente de reflexão R_{12} representa o coeficiente de reflexão generalizado \tilde{R}_{12} , isto é, representa a onda ascendente equivalente no meio 1, conforme apresentada na Equação (2.14) [98].

$$\tilde{R}_{12} = R_{12} + T_{21}R_{23}T_{12}e^{i2k_{2z}(d_2-d_1)} + T_{21}R_{23}^2R_{21}T_{12}e^{i4k_{2z}(d_2-d_1)} + \dots \quad (2.14)$$

Quando aplicada a convergência na soma dos termos dos feixes sub-refletidos da Equação (2.14), obtêm-se a mesma expressão para o coeficiente de reflexão \tilde{R}_{12} mostrada na Equação (2.13). Isso implica que por meio das condições de restrição aplicadas anteriormente, as múltiplas reflexões mostradas na Figura 15(b) são modeladas de forma satisfatória [16].

No caso de uma estrutura com 3 interfaces, como na Figura 15(a), ocorrem múltiplas reflexões no meio 2 devido à terceira interface e pode-se definir um coeficiente de reflexão generalizado \tilde{R}_{23} que representa a reflexão simples da onda descendente equivalente e as múltiplas reflexões no meio 2, da mesma forma que definido para o meio 1 da Figura 15(a). Tomando como base o resultado na Equação (2.14), pode-se escrever o coeficiente \tilde{R}_{23} como mostrado na Equação (2.15). A expressão na Equação (2.15) é obtida a partir das condições de restrição aplicadas à interface entre os meios 2 e 3 da Figura 15(a), e da mesma forma se obtém a amplitude da onda descendente equivalente no meio 3 (A_3), conforme mostra a Equação (2.16) [57].

$$\tilde{R}_{23} = R_{23} + \frac{T_{32}R_{34}T_{23}e^{i2k_{3z}(d_3-d_2)}}{1 - R_{32}R_{43}e^{-i2k_{3z}(d_3-d_2)}} \quad (2.15)$$

$$A_3 = \frac{T_{23}A_2e^{-i(k_{2z}-k_{3z})d_2}}{1 - R_{32}R_{43}e^{i2k_{3z}(d_3-d_2)}} \quad (2.16)$$

Devido às múltiplas reflexões no meio 2 da Figura 15(a) serem modeladas pelo coeficiente generalizado \tilde{R}_{23} , para determinar o coeficiente generalizado \tilde{R}_{12} nesta estrutura é necessário substituir o coeficiente de Fresnel R_{23} na Equação (2.14) pelo coeficiente \tilde{R}_{23} . De uma forma geral, o coeficiente de reflexão generalizado entre duas camadas de uma estrutura com N camadas, pode ser determinado por uma substituição recursiva dos coeficientes de Fresnel por coeficientes generalizados de interfaces posteriores (em relação à direção de propagação da onda) nas quais se percebe múltiplas reflexões. Na interface entre os meios $N-2$ e $N-1$ (penúltima interface da estrutura) o coeficiente generalizado $\tilde{R}_{N-2,N-1}$ pode ser calculado usando os coeficientes de Fresnel da última interface (entre os meios $N-1$ e N). No entanto, para calcular o coeficiente generalizado entre os meios $N-3$ e $N-2$, é necessário substituir o coeficiente de Fresnel $R_{N-2,N-1}$ pelo coeficiente $\tilde{R}_{N-2,N-1}$ e assim sucessivamente, até o coeficiente \tilde{R}_{12} entre os meios 1 e 2 [54].

Na Equação (2.17) apresenta-se a formulação que permite determinar o coeficiente de reflexão generalizado para uma estrutura com N camadas na forma recursiva supracitada, onde $\tilde{R}_{j,j+1}$ representa o coeficiente reflexão generalizado para a interface entre os meios j e $j + 1$. Para o caso em que $j = N - 1$, isto é, na ultima interface da estrutura, o coeficiente de reflexão na Equação (2.17) é o próprio coeficiente de reflexão de Fresnel ($\tilde{R}_{N-2,N-1} = R_{N-2,N-1}$), pois há apenas flexões simples. Além disso, quando $j = N$ não há reflexão, pois não existe a interface entre os meios N e $N + 1$ e assim, o coeficiente de reflexão na Equação (2.17) é nulo ($\tilde{R}_{N-1,N} = 0$). Substituindo as relações $T_{j,j+1} = 1 + R_{j,j+1}$ e $R_{j,j+1} = -R_{j+1,j}$ na Equação (2.17), pode-se reescrever a formulação recursiva do coeficiente de reflexão generalizado apenas em função apenas dos coeficiente de reflexão, com mostrado na Equação (2.18) [16].

$$\tilde{R}_{j,j+1} = R_{j,j+1} + \frac{T_{j,j+1}\tilde{R}_{j+1,j+2}T_{j+1,j}e^{i2k_{j+1,z}(d_{j+1}-d_j)}}{1 - R_{j+1,j}\tilde{R}_{j+1,j+2}e^{i2k_{j+1,z}(d_{j+1}-d_j)}} \quad (2.17)$$

$$\tilde{R}_{j,j+1} = \frac{R_{j,j+1} + \tilde{R}_{j+1,j+2}e^{i2k_{j+1,z}(d_{j+1}-d_j)}}{1 + R_{j,j+1}\tilde{R}_{j+1,j+2}e^{i2k_{j+1,z}(d_{j+1}-d_j)}} \quad (2.18)$$

De forma análoga ao procedimento aplicado para determinar o coeficiente de reflexão na Equação (2.17), pode-se determinar uma formulação recursiva para determinar a amplitude da onda descendente equivalente A_j na j -ésima camada de uma estrutura com N camadas, como mostrado na Equação (2.19). Sendo o parâmetro $S_{j,j+1}$, dado conforme a Equação (2.20), é definido por simplificação da expressão de A_j e o termo A_{j-1} representa a amplitude da onda descendente equivalente na interface entre os meios j e $j - 1$ [16].

$$A_j = \frac{T_{j-1,j}A_{j-1}e^{i(k_{j-1,z}-k_{j,z})d_{j-1}}}{1 - R_{j,j-1}R_{j+1,j}e^{i2k_{j,z}(d_j-d_{j-1})}} \quad (2.19a)$$

$$A_j = A_{j-1}e^{i(k_{j-1,z}-k_{j,z})d_{j-1}}S_{j,j+1} \quad (2.19b)$$

$$S_{j,j+1} = \frac{T_{j-1,j}}{1 - R_{j,j-1}R_{j+1,j}e^{i2k_{j,z}(d_j-d_{j-1})}} \quad (2.20)$$

Por meio do coeficiente de reflexão generalizado (Equação (2.18)) e da amplitude equivalente da onda descente (na Equação (2.19b)), pode-se determinar o campo elétrico total, na direção do eixo z , para a j -ésima camada da estrutura por meio da Equação (2.21), no caso da onda incidente polarizada em TE [16]. Quando o feixe incidente é polarizado no modo TM, a expressão na Equação (2.21) é válida para o campo magnético na direção do eixo z , além disso, devem ser utilizados os coeficientes de reflexão e transmissão de Fresnel adequados para a polarização no modo TM para determinar o coeficiente de reflexão generalizado e a amplitude equivalente da onda descente. A expressão da Equação (2.21)

pode ser aplicada a todas as camadas da estrutura desde de que observadas as restrições do formalismo recursivo para as camadas $j = N - 1$ e $j = N$.

$$E_j = A_j \left(e^{-ik_{j,z}z} + \tilde{R}_{j,j+1} e^{ik_{j,z}(2d_j+z)} \right) \quad (2.21)$$

O campo bidimensional (plano xz) na estrutura multicamada pode ser determinado adicionando a dependência do campo na direção x ($e^{ik_x x}$) na Equação (2.21), visto que é válida para todas as camadas. Com isso se obtém a Equação (2.22). Nesta modelagem a dependência temporal é dada por $e^{-i\omega t}$, assim uma amostra do campo no domínio do tempo em $t = 0$ s pode ser dado por $Re \{E_j e^{-i\omega 0}\} = Re \{E_j\}$, isto é, a parte real da Equação (2.22).

$$E_j = A_j \left(e^{-ik_{j,z}z} + \tilde{R}_{j,j+1} e^{ik_{j,z}(2d_j+z)} \right) e^{ik_x x} \quad (2.22)$$

A substituição recursiva dos valores de j na Equação (2.19b) gera a sequência apresentada na Equação (2.23a), a qual pode ser reescrita utilizando a notação de produtório, como mostrada na Equação (2.23b). Destaca-se, na Equação (2.23b), a relação existente entre amplitude das ondas equivalentes na primeira e na j -ésima camada da estrutura. Como isso, pode-se definir um coeficiente de transmissão generalizado $\tilde{T}_{1,j}$, conforme a Equação (2.24a), que permite relacionar diretamente a amplitude da onda na j -ésima camada da estrutura com a amplitude da onda incidente na primeira camada, conforme a Equação (2.24b). O coeficiente de transmissão na Equação (2.24a) é também conhecido como fator de amplificação de campo na j -ésima camada da estrutura em relação ao campo incidente na primeira camada [16, 100].

$$A_j e^{ik_{j,z}d_{j-1}} = A_1 e^{ik_{1z}d_1} S_{12} e^{ik_{2z}(d_2-d_1)} S_{23} e^{ik_{3z}(d_3-d_2)} S_{34} \dots e^{ik_{j-1,z}(d_{j-1}-d_{j-2})} S_{j-1,j} \quad (2.23a)$$

$$A_j e^{ik_{j,z}d_{j-1}} = A_1 e^{ik_{1z}d_1} \prod_{w=1}^{j-1} e^{ik_{w,z}(d_w-d_{w-1})} S_{w,w+1} \quad (2.23b)$$

$$\tilde{T}_{1,j} = \prod_{w=1}^{j-1} e^{ik_{w,z}(d_w-d_{w-1})} S_{w,w+1} \quad (2.24a)$$

$$A_j = A_1 e^{i(k_{1z}d_1 - k_{j,z}d_{j-1})} \tilde{T}_{1,j} \quad (2.24b)$$

A resposta de um sensor SPR com funcionamento por modulação angular, é definida como as variações no ângulo de incidência de máximo acoplamento da onda SPP $\Delta\theta_{SPP}$, correspondendo ao um mínimo na curva de refletividade R , a qual é definida em função do coeficiente de reflexão na interface prisma/filme metálico (Figura 14), conforme a Equação

(2.25). A interface prisma/filme metálico na estrutura da Figura 14, representa a interface entre os meio 1 e 2, sendo assim, é utilizado o coeficiente de reflexão generalizado \tilde{R}_{12} para calculo da curva de refletividade. Devido à excitação de modos de onda guiados no sensor SPR analisado neste trabalho, podem ocorrer vários pontos de mínimo na curva R , os quais estão relacionados com o máximo acoplamento de algum modo de onda permitido e não somente ao modo SPP. Desta forma, a resposta do sensor SPR analisado neste trabalho, é definida como as variações angulares de um dos mínimos de refletividade definido como ângulo de referência $\Delta\theta_{R_{min}}$.

$$R = \left| \tilde{R}_{12} \right|^2 \quad (2.25)$$

Um parâmetro importante na análise do sensor SPR é o fator de amplificação de campo T na interface do sensor com os analitos, o qual é definido em função do coeficiente de transmissão generalizado \tilde{T} na forma da Equação (2.26). O coeficiente \tilde{T}_{14} é utilizado na Equação (2.26) por que, na estrutura da Figura 14, deseja-se relacionar a intensidade do campo incidente no meio 1 (prisma) com a intensidade do campo que chega ao meio no qual se encontram as nanopartículas (meio 4). Desta forma, o fator de amplificação de campo também pode ser definido em função da amplitude dos campos nos meios 1 e 4, conforme a Equação (2.27). O valor de T pode indicar intensidade de interação eletromagnética entre o sensor e os analitos, e por isso, está relacionado com a sensibilidade do dispositivo [3].

$$T = \left| \tilde{T}_{14} \right|^2 \quad (2.26)$$

$$T = \left| \frac{A_4 e^{ik_{4z}d_3}}{A_1 e^{ik_{1z}d_1}} \right|^2 \quad (2.27)$$

2.4 Homogenização da Camada com Nanopartículas

As nanopartículas, imobilizadas sobre a superfície do sensor SPR estudado neste trabalho, são tratadas como uma camada homogênea equivalente tomando como base a teoria do meio efetivo, por meio da qual se avalia os efeitos macroscópicos equivalentes de materiais heterogêneos através de parâmetros efetivos [14]. Neste caso em particular, analisa-se a resposta eletromagnética aproximada da não-homogenidade do material dielétrico, na superfície do sensor, gerada por nanopartículas de ouro, a qual pode ser feita por meio da permissividade efetiva ε_{eff} do meio [91].

Existem vários modelos clássicas que permitem determinar a permissividade efetiva a partir de inclusões esféricas, como a formula Maxwell, a formula simétrica de Bruggeman ou formula de Böttcher, a formula assimétrica de Bruggeman e a formula de Looyenga [101, 91, 14, 102]. Neste trabalho será utilizado a metodologia clássica das fórmulas

de Clausius Mossotti e Maxwell Garnett, as quais são baseadas na polarizabilidade da nanopartícula e no aumento equivalente do campo responsável pela polarização da inserção [91]. Sendo que as maiores limitações das formulações citadas estão diretamente relacionadas com a dimensão das nanopartículas, pois considera-se uma amplitude de espalhamento no limite para pequenas esferas e com excitação dentro do regime quase estático, no qual a dimensão das nanopartículas deve ser muito menor que o comprimento de onda de excitação [103].

Em condições práticas, as nanopartículas encontradas em um volume não homogêneo apresentam uma distribuição de arquiteturas arbitrárias e, como a permissividade efetiva é fortemente influenciada pela geometria das inserções, o uso do parâmetro ε_{eff} pode resultar em uma aproximação insatisfatória dos efeitos macroscópicos no volume analisado [91]. Para o caso de pequenas inserções (com dimensões entorno de 10 a 100 nm) em forma de esferas, elipsoides ou cilindros, o parâmetro efetivo apresenta boa aproximação de resultados experimentais, além disso, formas analíticas fechadas para ε_{eff} podem ser encontradas [104]. Já para algumas inclusões em forma de cubos, paralelepípedos, discos, triângulos, etc., o parâmetro efetivo pode ser estimado por meio de ajustes numéricos e para outras formas, o parâmetro efetivo deve ser definido com mais rigor na abordagem fenomenológica [90].

Para um meio não homogêneo com inserções aleatórias, a permissividade efetiva é definida como a razão entre os valores médios da densidade de fluxo elétrico $\langle \mathbf{D} \rangle$ e do campo elétrico $\langle \mathbf{E} \rangle$, conforme a Equação (2.28). Para uma única partícula metálica de geometria esférica com permissividade ε_m e envolvida em um meio dielétrico de permissividade ε_b , o campo elétrico total \mathbf{E} fora da nanopartícula é dado pela soma da polarização da nanopartícula \mathbf{P} com o campo elétrico aplicado \mathbf{E}_i , responsável pela polarização da nanopartícula, como mostrado na Equação (2.29) [91].

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \varepsilon_{eff} \langle \mathbf{E} \rangle \quad (2.28)$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_i + \mathbf{P} \quad (2.29)$$

No regime quase estático, onde o diâmetro $2a$ das nanopartículas é muito menor que o comprimento de onda do campo incidente λ ($2a \ll \lambda$), a fase da onda incidente sobre a nanopartícula é praticamente constante e assim, o campo elétrico dentro e fora da inclusão pode ser determinado utilizando do potencial escalar eletrostático. Na região fora da nanopartícula, o potencial eletrostático é composto pelo campo incidente e o potencial de um dipolo localizado no centro da nanopartícula e desta forma, a polarização da inserção esférica pode ser tratada por meio de um momento de dipolo p equivalente, o qual é dado em função do campo elétrico incidente por meio da polarizabilidade α , na

forma $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}$. Para uma nanopartícula esférica de volume V , a polarizabilidade é dada conforme a Equação (2.30) [28, 105, 106].

$$\alpha = 3\varepsilon_b \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_b}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_b} V \quad (2.30)$$

Além de grande número de aplicações desenvolvidas para sensores SPR, a geometria esférica para as nanopartículas foi definida pela simetria, o que implica em espalhamento uniforme em qualquer direção de incidência do campo externo e assim, a polarizabilidade da inserção pode ser modelada por um escalar, conforme a Equação (2.30) [107]. Em geral, as nanopartículas assumem geometria não simétricas, como elipsoides (*nanorods*), e o espalhamento da onda eletromagnética depende da direção de incidência, desta forma, a polarizabilidade é definida com um tensor e cada componente contribui de forma linear para a polarização equivalente do meio isotrópico [108, 90]. No caso de misturas em meios anisotrópicos, cada componente da polarizabilidade contribui de forma individual nas componentes do tensor permissividade efetiva do meio [109].

Para se obter a permissividade efetiva de um meio não homogêneo composto por inserções aleatórias de nanopartículas esféricas, é necessário determinar o campo elétrico equivalente no volume, o qual está relacionado com a polarização efetiva \mathbf{P} do conjunto de nanopartículas e a polarização do próprio material no qual as inserções estão envolvidas. Para determinar a polarização efetiva \mathbf{P} , considera-se que a proximidade entre nanopartículas, em média, eleva o campo local \mathbf{E}_l em torno de cada inserção, o qual é responsável pela polarização individual da nanopartícula. Assim, o momento de dipolo equivalente de um inserção no meio não homogêneo é dado por $\mathbf{p}_{mix} = \alpha \mathbf{E}_l$ [91].

Segundo o método de homogenização de Clausius Mossotti e Maxwell Garnett, o campo \mathbf{E}_l pode ser aproximado como a soma dos campos externo \mathbf{E}_i e uma ponderação geométrica da polarização \mathbf{P} efetiva ao conjunto de inserções, conforme a Equação (2.31a) [108]. Na Equação (2.31a), a ponderação é dada pelo fator L , conhecido como despolarização e é função da geometria de uma cavidade fictícia em torno da nanopartícula onde existe o campo local \mathbf{E}_l , definido como 1/3 para a geometria esférica, o que resulta na Equação (2.31b) para o campo \mathbf{E}_l [91].

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E} + \frac{L}{\varepsilon_b} \mathbf{P} \quad (2.31a)$$

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E} + \frac{1}{3\varepsilon_b} \mathbf{P} \quad (2.31b)$$

Segundo [107], a expressão na Equação (2.31b) é obtida pela generalização, para um conjunto de inserções esféricas aleatórias, da relação entre os campos interno, externo e a

polarização de uma nanopartícula esférica individual. Nesse procedimento de generalização, o campo interno à nanopartícula (\mathbf{E}_i) é associado ao campo elétrico efetiva no meio homogenizado (\mathbf{E}), a polarização de uma inserção é associado à polarização efetiva do meio e o campo externo à nanopartícula (\mathbf{E}_e) é associado ao campo local equivalente \mathbf{E}_l .

Na Equação (2.31a), o fator de despolarização L somente pode ser definido como escalar para cavidades fictícias com geometrias simétricas em todas as direções, como no caso da geometria esférica, definida por simplificação do modelo de permissividade efetiva. De forma geral, a cavidade pode ser definida como um sólido não simétrico, como um paralelepípedo ou elipsoide, e assim, o parâmetro despolarização depende da orientação do sólido não e por isso, é denominado de fator de despolarização diádico (*dyadic depolarization factor*) \bar{L} [91]. Cada componente de \bar{L} contribui de forma linear para a polarização efetiva do meio [110].

Para um meio no qual existem n_0 unidades de nanopartículas por unidade de volume, a polarização efetiva no meio é dado pela sobreposição dos momentos de dipolos de cada inserção no volume, conforme a Equação (2.32). Utilizando a Equação (2.31b), para o campo \mathbf{E}_l , e a Equação (2.32), pode-se escrever a polarização efetiva para um conjunto de inserções esféricas \mathbf{P} em função do campo elétrico efetiva \mathbf{E} e da polarizabilidade α , como mostrado na Equação (2.33) [107].

$$\mathbf{P} = n_0 \mathbf{p}_{mix} = n_0 \alpha \mathbf{E}_l \quad (2.32)$$

$$\mathbf{P} = \frac{n_0 \alpha}{1 - \frac{n_0 \alpha}{3\epsilon_b}} \mathbf{E}_i \quad (2.33)$$

Por meio da polarização na Equação (2.33), determina-se a densidade de fluxo elétrico efetiva no meio homogenizado \mathbf{D} , na forma da Equação (2.34), pela soma com o campo elétrico efetiva no meio. Comparando o resultado da Equação (2.34) com a definição de permissividade efetiva na Equação (2.28), pode-se determinar o parâmetro efetivo ϵ_{eff} , como mostra a Equação (2.35). A permissividade efetiva na (2.35) pode ser dada implicitamente, na forma da Equação (2.36), a qual é conhecida como relação de Clasius-Mossotti ou ainda relação de Lorenz-Lorentz, e também pode ser aplicada para apresentar uma descrição a nível molecular do comportamento da matéria [91].

$$\mathbf{D} = \epsilon_b \mathbf{E}_i + \mathbf{P} = \frac{1 + 2n_0 \alpha / 3\epsilon_b}{1 - n_0 \alpha / 3\epsilon_b} \mathbf{E}_i \quad (2.34)$$

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_b \left[\frac{1 + 2n_0 \alpha / 3\epsilon_b}{1 - n_0 \alpha / 3\epsilon_b} \right] \quad (2.35)$$

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_b}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_b} = \frac{n_0 \alpha}{3\epsilon_b} \quad (2.36)$$

Substituindo a polarizabilidade da Equação (2.30), pode-se determinar a permissividade efetiva para um conjunto de inserções esféricas, como mostra a Equação (2.37), onde o termo $f_s = n_0 V$ representa a fração do volume total do meio homogenizado ocupado por todas as inserções [91]. Para nanopartículas esféricas dispostas conforme a Figura 13(b), a fração de volume f_s é dado pela razão entre o volume de uma esfera de raio a pelo volume de um cubo de lado $d + 2a$, o qual representa a célula unitária da camada de nanopartículas, conforme a Equação (2.38).

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_b \left[\frac{1 + 2f_s (\varepsilon_m - \varepsilon_b) / (\varepsilon_m + 2\varepsilon_b)}{1 - f_s (\varepsilon_m - \varepsilon_b) / (\varepsilon_m + 2\varepsilon_b)} \right] \quad (2.37)$$

$$f_s = \frac{2\pi}{3} \left(\frac{a}{d + 2a} \right)^2 \quad (2.38)$$

A expressão para permissividade efetiva na Equação (2.37) é conhecida como fórmula clássica de Maxwell Garnett para misturas (*Maxwell Garnett mixing formula*) [91]. Sendo importante destacar que essa formulação não depende diretamente das dimensões das inserções, pois um mesmo valor de f_s na Equação (2.38) pode ser obtido para um conjunto de combinações entre os parâmetros a e d . E desta forma, as inserções podem apresentar uma distribuição estatística de raios, no caso de nanopartículas esféricas, ou um único raio e resultar em um mesmo valor para o volume percentual f_s . Além disso, neste modelo não são consideradas as perdas devido ao espalhamento da onda sobre as nanopartículas, uma vez que a permissividade na Equação (2.38) somente é complexa se algum dos materiais envolvidos apresentar parte imaginária diferente de zero, isto é, somente as perdas por absorção são consideradas [111, 112].

Para o conjunto de nanopartículas na Figura 13(b), somente o fator f_s altera a permissividade efetiva na Equação (2.38) e no caso limite $f_s \rightarrow 0$, sendo que $f_s = 0$ representa um quantidade nula ou desprezível de inserções no volume analisado, a permissividade efetiva tende à permissividade do próprio meio dielétrico ($\varepsilon_{eff} \rightarrow \varepsilon_b$). Já na situação em que $f_s \rightarrow 1$, sendo que $f_s = 1$ representa um volume totalmente preenchido com as inserções, a permissividade efetiva tende ao valor da permissividade da inserção ($\varepsilon_{eff} \rightarrow \varepsilon_m$) [107]. Para nanopartículas esféricas, máximo valor do volume relativo para o arranjo na Figura 13(b) é $f_s = \pi/6 \cong 0,5236$ e ocorre quando a distância d entre as nanopartículas é nula. O método de Maxwell Garnett é limitado a valores de $f_s \leq 0,7$, desta forma, os valores de possíveis de f_s para o arranjo na Figura 13(b) se encontram dentro do intervalo de validade da formulação da permissividade efetiva, o qual não leva em consideração a interação eletrostática entre nanopartículas próximas [91].

Em formulações estendidas da fórmula de Maxwell Garnett, podem ser consideradas diferentes geometrias de inserções, como elipsoides, discos, cubos, etc., generalizando o termo despolarização e também a polarizabilidade da nanopartícula [90]. Em formulações

mais gerais, é possível considerar, no cálculo da permissividade efetiva, inserções de diferentes geometrias e compostas de materiais distintos [108]. Algumas formulações buscam ainda considerar as perdas geradas pelo espalhamento da onda eletromagnética na permissividade efetiva, permitindo o uso do parâmetro efetivo em comprimentos de onda fora do regime quase estático [111].

2.4.1 Presença de Cobertura Dielétrica nas Nanopartículas

Nesta seção, apresenta-se a modificação na modelagem da permissividade efetiva ε_{eff} da Equação (2.37) devido à cobertura dielétrica sobre as nanopartículas de ouro. Esta cobertura dielétrica é encontrada em nanopartículas metálicas sintetizadas artificialmente com a finalidade de prover estabilidade mecânica, impedir a aglomeração e diminuir sua interação superficial, sendo este tipo de nanopartículas conhecida como *core-shell nanoparticle* (CSNp) [17, 18].

Em muitos casos, o tipo de material definido para a cobertura dielétrica depende do tipo de aplicação, tendo em vista a simplificação do processo de funcionalização de sua superfície para fixação das mesmas sobre uma determinada superfície ou agregação de uma molécula específica. Neste trabalho, o material da casca dielétrica foi definido como sílica fume (SiO_2) devido à grande estabilidade nas nanopartículas quando dissolvidas em água [113], como é o caso das nanopartículas de ouro utilizadas nos ensaios experimentais de agregação superficial sobre o sensor descritas no Capítulo 3.

Na Figura 17 mostra-se o modelo da estrutura multicamada do sensor quando considerada a cobertura dielétrica de espessura b sobre as nanopartículas de ouro de raio a . Note que a distância entre as partes metálicas das nanopartículas aumenta na Figura 17, visto que a constante de periodicidade do arranjo torna-se $d + 2(a + b)$, o que pode reduzir a interação entre as mesmas. A permissividade relativa da casca dielétrica é considerada igual a camada de SiO_2 na estrutura multicamada do sensor na Figura 1.

Assim como descrito na seção 2.4, o arranjo periódico das nanopartículas da Figura 17 é tratado como uma camada homogênea, com espessura igual ao diâmetros das nanopartículas com casca, isto é $t_{AuNps} = 2(a + b)$, o que resulta em uma estrutura multicamada equivalente semelhante à apresentada na Figura 1. Neste caso, as inserções (nanopartículas) no volume do arranjo periódico não são volumes simples esferas homogêneas e, por isso, a polarizabilidade apresentada na Equação (2.30) não pode ser utilizada para modelar a permissividade efetiva do arranjo periódico da Figura 17.

Para determinar a permissividade efetiva do arranjo de nanopartículas tipo *core shell* da Figura 17, toma-se como base a formulação de Clausius-Mossotti da Equação (2.35), visto que a geometria esférica das nanopartículas é mantida ainda que cobertas pela casca dielétrica [10]. Sendo necessário definir a polarizabilidade para

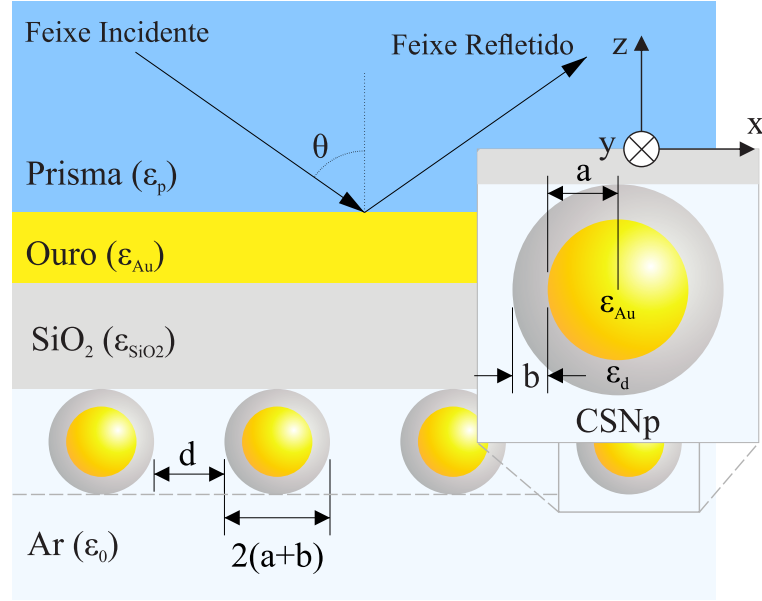


Figura 17 – Modelo do sensor SPR com nanopartículas de ouro cobertas por casca dielétrica de SiO_2 .

a nanopartícula com casca dielétrica, como apresentado na Equação (2.39), conforme descrito em [19]. Considera-se, na Equação (2.39), n_0 como a densidade volumétrica das nanopartículas no volume do arranjo periódico da Figura 17; ε_d como a permissividade da casca dielétrica das nanopartículas; e $f = a^3/(a+b)^3$ a razão entre o volume do núcleo metálico da nanopartícula e o volume total da mesma, incluindo a casca dielétrica.

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0(a+b)^3 \left[\frac{f(\varepsilon_{Au} - \varepsilon_d)(\varepsilon_0 + 2\varepsilon_d) + (2\varepsilon_d + \varepsilon_{Au})(\varepsilon_d - \varepsilon_0)}{f(\varepsilon_{Au} - \varepsilon_d)(2\varepsilon_d - 2\varepsilon_0) + (2\varepsilon_d + \varepsilon_{Au})(2\varepsilon_0 + \varepsilon_d)} \right] \quad (2.39)$$

A polarizabilidade da Equação (2.39) é definida de forma semelhante à Equação (2.30), determinando a relação entre o potencial estático interno e externo da nanopartícula, para um regime de espalhamento quase estático, isto é, quando as dimensões das nanopartículas são muito menores que o comprimento de onda da fonte de excitação [19]. O potencial externo total é dado pelo campo incidente na nanopartícula mais a perturbação gerada pela nanopartícula.

Substituindo a polarizabilidade da Equação (2.39) na formula de Clausius-Mossotti da Equação (2.35), pode-se obter a permissividade efetiva ε_{eff} para o arranjo de nanopartículas com casca dielétrica da Figura 17, conforme apresentado na Equação (2.40). O parâmetro f_s na Equação (2.40) representa a fração de volume ocupado pelas nanopartículas dentro do volume total do arranjo periódico, sendo dado pela Equação (2.41).

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_0 \left[\frac{1 + 2f_s \frac{f(\varepsilon_{Au} - \varepsilon_d)(\varepsilon_0 + 2\varepsilon_d) + (2\varepsilon_d + \varepsilon_{Au})(\varepsilon_d - \varepsilon_0)}{f(\varepsilon_{Au} - \varepsilon_d)(2\varepsilon_d - 2\varepsilon_0) + (2\varepsilon_d + \varepsilon_{Au})(2\varepsilon_0 + \varepsilon_d)}}{1 - f_s \frac{f(\varepsilon_{Au} - \varepsilon_d)(\varepsilon_0 + 2\varepsilon_d) + (2\varepsilon_d + \varepsilon_{Au})(\varepsilon_d - \varepsilon_0)}{f(\varepsilon_{Au} - \varepsilon_d)(2\varepsilon_d - 2\varepsilon_0) + (2\varepsilon_d + \varepsilon_{Au})(2\varepsilon_0 + \varepsilon_d)}} \right] \quad (2.40)$$

$$f_s = \left[\frac{a + b}{d + 2(a + b)} \right]^2 \quad (2.41)$$

Quando faz-se $\varepsilon_d = \varepsilon_0$ e $b = 0$ nm na Equação (2.40), o que equivale desconsiderar a casca dielétrica sobre as nanopartículas de ouro, obtêm-se a permissividade efetiva de Maxwell Garnett definida na Equação (2.37), o que mostra coerência na formulação apresentada na Equação (2.40) para nanopartículas esféricas cobertas por camada também esférica de material de permissividade ε_d [113, 14, 15].

3 Metodologias Numérica e Experimental, e Validação do Modelo Analítico

3.1 Modelagem Numérica

A modelagem numérica do sensor SPR foi realizada no ambiente de simulação 3D do *software* COMSOL Multiphysics[®] por meio da geometria apresentada na Figura 18(a), onde as camadas referentes ao prisma e ao canal fluídico são modeladas como semi-infinitas, devido às pequenas dimensões das camadas de ouro e de SiO₂, assim como das nanopartículas imobilizadas. Como a geometria na Figura 18(a) é periódica, basta a simulação numérica de uma célula do sensor SPR, assim definida a porção da estrutura contendo apenas uma nanopartícula, como destacado na Figura 18(b). Note que a célula é simétrica no plano xy e apresenta dimensões dadas pela constante de periodicidade $d + 2a$.

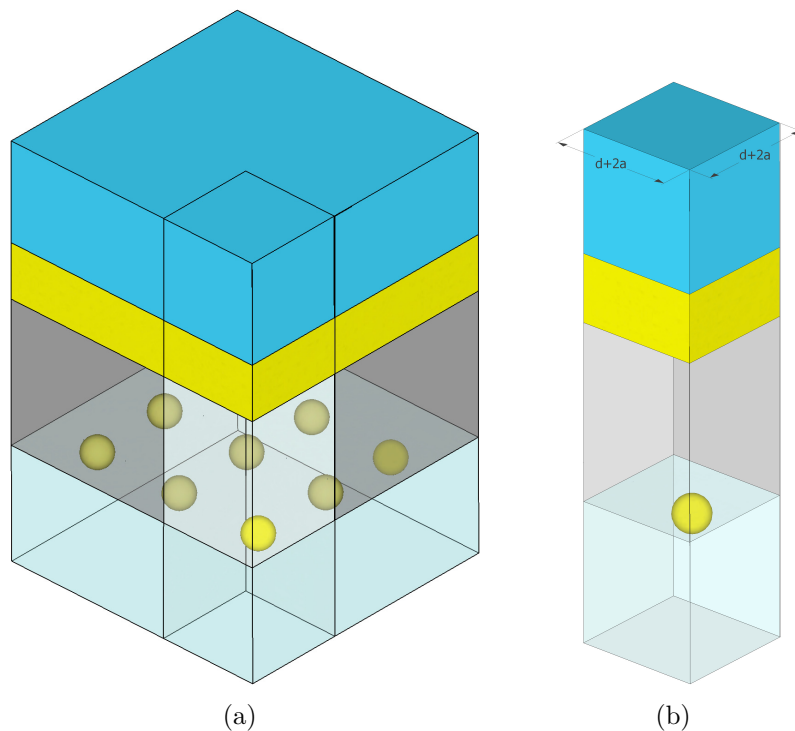


Figura 18 – (a) Modelo 3D da estrutura multicamada do sensor SPR acoplado ao arranjo periódico de nanopartículas no COMSOL[®] e (b) célula periódica da estrutura do sensor usada para simulação.

A física da simulação é baseada no módulo RF (*Radio Frequency*) do COMSOL[®], o qual é baseado na solução das equações de Maxwell pelo método dos elementos finitos [114]. Para gerar a condição de periodicidade da célula da Figura 18, são utilizadas as condições de contorno com periodicidade de *Floquet* nas superfícies laterais e as superfícies

inferior e superior são definidas como portas periódicas [115]. A excitação pela onda plana é gerada a partir da porta superior da célula, sendo as componentes k_x , k_y e k_z do vetor de propagação definidos conforme a Equação (3.1), onde k_p é a constante de propagação da onda no prisma dada por $k_p = \sqrt{\varepsilon_p} \omega / c$ e as variáveis angulares α_1 e α_2 são definidas na Figura 19.

$$k_x = k_p \text{sen}(\alpha_1) \cos(\alpha_2) \quad (3.1a)$$

$$k_y = k_p \text{sen}(\alpha_1) \text{sen}(\alpha_2) \quad (3.1b)$$

$$k_z = k_p \cos(\alpha_1) \quad (3.1c)$$

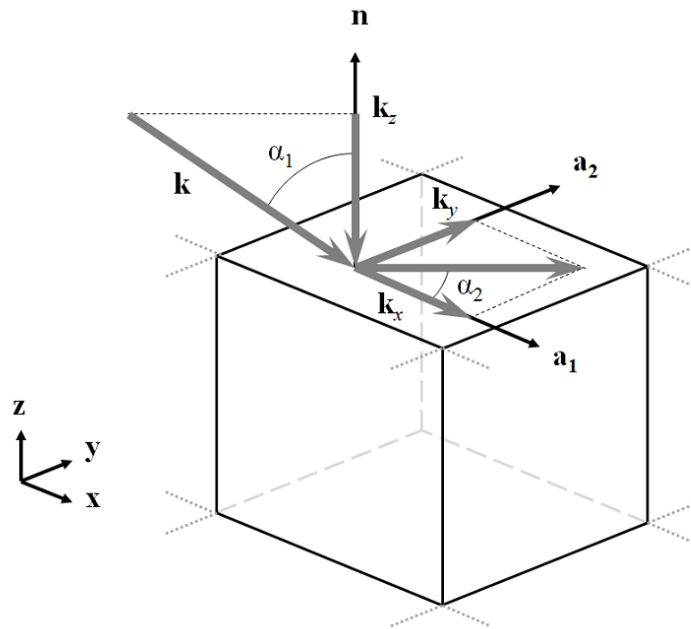


Figura 19 – Orientação angular do vetor de propagação da onda plana em porta periódica no modulo RF do COMSOL®. Fonte [115].

A configuração da polarização linear da onda no modo TM é feita definindo o ângulo $\alpha_2 = 0^\circ$ para o campo magnético \mathbf{H} , o que resulta nas componentes $(0, 1, 0)$, sendo a variação do ângulo de incidência na superfície (em relação à normal) controlada pela variável α_1 [115]. Da forma análoga, a definição da polarização da onda em TE consiste em definir o vetor de \mathbf{E} como $(0, 1, 0)$. Embora a porta inferior seja mantida inativa, é necessário calcular o ângulo em relação à normal (β_1) que a onda deve incidir sobre esta superfície após atravessar a estrutura da célula, dada conforme a Equação 3.2, onde ε_c é a permissividade do canal fluídico. O valor de β_1 deve substituir o parâmetro α_1 para a porta inferior, quanto que α_2 deve ser configurado em 90° .

$$\beta_1 = -\arcsin\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_c}} \text{sen}(\alpha_1)\right) \quad (3.2)$$

O parâmetro reflexão da onda na interface prisma/ouro é dada pelo parâmetro S_{11} , o qual relaciona o campo elétrico gerado na porta 1 (superior) com o campo que retorna a mesma superfície. A refletividade R do sensor SPR é definida por $|S_{11}|^2$.

3.2 Fabricação da Estrutura Multicamada

A estrutura multicamada do sensor SPR é fabricada por meio da deposição dos materiais em uma câmara a vácuo a partir da vaporização por feixe de elétrons, como ilustrado na Figura 20 [9, 116]. Esse processo consiste no direcionamento de um feixe de elétrons, gerado por um filamento, por meio de uma campo magnético sobre o material a ser depositado, que no caso da estrutura do sensor SPR são o ouro e a sílica fume SiO_2 . Quando atingido pelo feixe de elétrons, o material vaporiza e é lançado em direção ao substrato, onde se acumula sobre as lâminas de vidro óptico de SF4, no caso do sensor SPR estudado, formando a camada de espessura desejada. A taxa de evaporação ou deposição do material é controlada pela porção do feixe de elétrons que incide sobre o material, por meio da intensidade do fluxo magnético (B) mostrado na Figura 20. Já a espessura do material depositado sobre as lâminas é estimada de forma indireta por meio da variação da frequência de oscilação de um cristal [116].

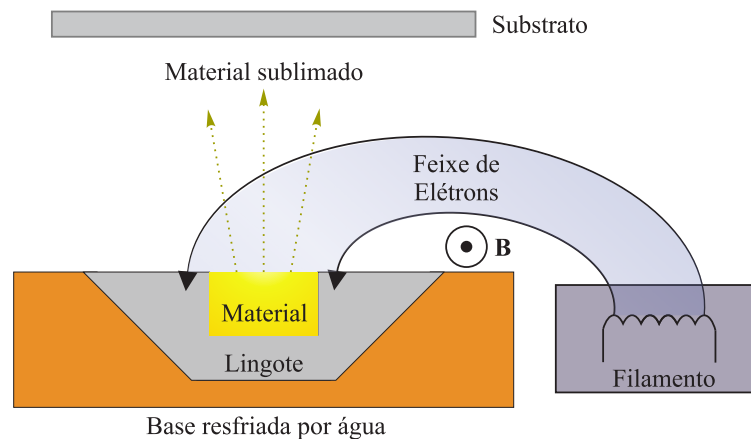


Figura 20 – Ilustração funcional do sistema de deposição de material por vaporização com feixe de elétrons em câmara a vácuo. Adaptada de [9].

A lâmina de SF4 é feita do mesmo material definido para o prisma definido no Capítulo 4, sendo que a qualidade da estrutura multicamada, especificamente a estabilidade mecânica das camadas, depende de prévio procedimento de limpeza e funcionalização da lâmina [9]. O procedimento de limpeza da lâmina de SF4 é realizado com vários tipos de solventes em uma máquina de ultrassom, como descrito em [9]. Para a construção da estrutura multicamada do sensor composta pelo prisma (SF4), filme de ouro e SiO_2 , primeiramente uma fina camada de ouro é depositado sobre a lâmina de SF4 e, sobre o filme de ouro, é então depositada a camada de SiO_2 .

A preparação da lâmina para a deposição da camada de ouro, após o procedimento de limpeza, consiste na funcionalização de sua superfície por meio da substância MTPS (*Mercaptopropyltrimethoxysilane*), a qual é responsável por criar uma afinidade química entre as moléculas de SiO_2 da lâmina e os átomos de ouro [86]. Após funcionalizadas, as lâminas de SF4 são posicionadas no substrato dentro da câmara de deposição a vácuo, como destacado na Figura 20. O cadinho é preenchido com ouro e são feitas configurações no equipamento de deposição para a espessura da camada de ouro seja de aproximadamente 50 nm, mas como a medição da mesma é indireta, há uma margem de erro na espessura real no final do processo [9]. A estrutura multicamada resultante da deposição do filme de ouro pode ser utilizada para implementação do sensor SPR na configuração clássica de Kretschmann.

Para a deposição da camada de SiO_2 , as lâminas de SF4 já com a fina camada de ouro, passam novamente pelo procedimento de funcionalização com o MTPS, o que cria a afinidade entre a superfície da camada de ouro e as partículas de SiO_2 a serem vaporizadas, garantindo a estabilidade mecânica da estrutura multicamada. Cristais de quartzo são utilizados para vaporização na câmara de vácuo e espessura da camada resultante de SiO_2 é ajustada para 600 nm, para garantir a espessura mínima de 500 nm, definida no Capítulo 4 como a ideal para funcionamento do sensor SPR com nanopartículas imersas em água, dentro da margem de erro do equipamento. Uma foto da lâmina de SF4 após receber a camada de SiO_2 é mostrada na Figura 21, onde a opacidade notada deve-se ao filme de ouro.

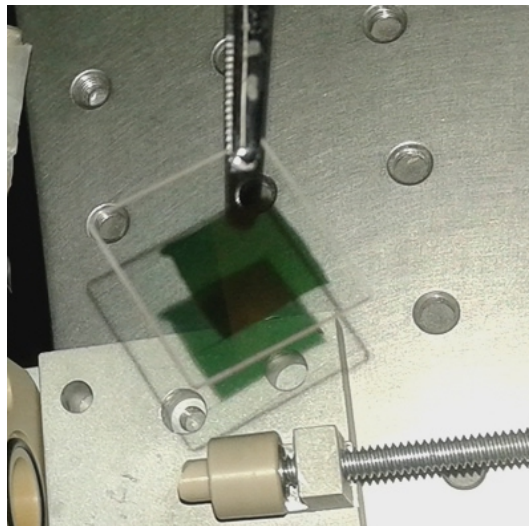


Figura 21 – Estrutura multicamada utilizada no sensor SPR composta por lâmina de SF4, filme de ouro (≈ 50 nm) e uma camada de SiO_2 (≈ 600 nm), fabricada pela vaporização por feixe de elétrons.

3.3 Ensaios: Equipamentos e Procedimentos

Os ensaios com o sensor SPR foram realizados no laboratório de Optoeletrônica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), em uma bancada experimental cujo funcionamento é ilustrado na Figura 22, onde a fonte de excitação ótica é um laser de He-Ne com comprimento de onda $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ [9]. A intensidade do feixe do laser é atenuada para não saturar os detectores do raio incidente (Detector **D1**) e do raio refletido no prisma (Detector **D2**). Os dois polarizadores mostrados na Figura 22 (**P1** e **P2**) são utilizados para facilitar a seleção da polarização do feixe de excitação como TM ou TE durante os ensaios, sendo que **P1** polariza o feixe TEM a 45° e **P2** funciona como filtro selecionador de polarização desejada.

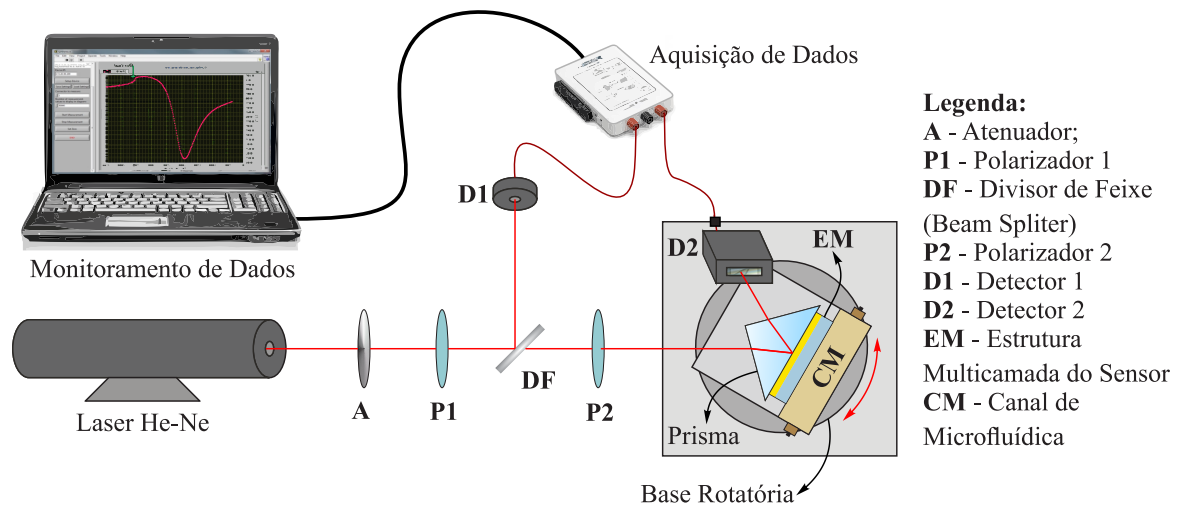


Figura 22 – Ilustração do funcionamento da bancada de experimental do sensor SPR avaliado neste trabalho. Adaptado de [9].

A medição da intensidade do feixe incidente é realizada de forma indireta pelo detector **D1** na Figura 22, a partir de uma fração do feixe na saída do polarizador **P1** obtida no divisor de feixe **DF** (*beam splitter*). O feixe incidente no prisma é o observado na saída de **P2**. Por isso, a razão entre as intensidades dos feixes medidos em **D1** e **D2** (feixe refletido), após tratamento no software de aquisição e monitoramento dos dados do ensaio, é sempre maior que os valores reais de refletividade. Para comparação da curva experimental com dados teóricos é necessário aplicar uma constante de proporcionalidade, a qual deve ser ajustada para cada curva obtida nos ensaios [86].

A estrutura multicamada do sensor, cujo processo de fabricação foi descrito na seção 3.2, é ligada ao prisma (Figura 22) por meio de um óleo de acoplamento ótico cujo índice de refração é próximo ao da lâmina de SF4 e do prisma. Isso permite criar uma continuidade ótica na junção das peças [54]. O conjunto formado pelo prisma e a estrutura multicamada é preso a um canal de microfluídica, destacado como **CM** na Figura 22, sendo a montagem realizada sobre uma plataforma girante controlada por um motor de

passo [9]. Estes equipamentos são montados dentro de uma caixa feita de material opaco e que possui apenas uma pequena abertura para entrada do feixe de excitação na saída do polarizador **P2** da Figura 22, com a finalidade de evitar que a luz ambiente influencie nos ensaios.

O detector **D2**, o qual é também preso na plataforma girante da Figura 22, apresenta uma célula sensível (câmera CCD) na forma retangular que permite observar um intervalo do ângulo θ de incidência inferior a 20° e, por isso, o ajuste do intervalo angular é um procedimento que deve ser realizado antes de cada ensaio. O ângulo de incidência do feixe de excitação na superfície do prisma é medido a partir da posição angular da plataforma girante, a qual é registrada no equipamento que controla sua posição, sendo o ajuste da posição de referência $\theta = 0^\circ$ feita manualmente antes dos ensaios. Os ajuste da referência angular do motor de passo e o intervalo de variação de θ servem como dados de entrada para um algoritmo que realiza automaticamente a medição da curva de refletividade, sendo o mesmo implementado no *software* LABVIEW[®].

O algoritmo de aquisição e monitoramento do ensaio realiza, durante o ensaio, a conversão das intensidades dos feixes incidente e refletido, bem como do ângulo de incidência da excitação, para estimar os valores correspondentes destas grandezas dentro do prisma, para seja possível comparar diretamente os resultados experimentais com os dos modelos teóricos [9]. Utilizando as notações apresentadas na Figura 23, a relação entre as intensidades dos feixes medidos interna (P^p) e externamente ao prisma (P^A), dependem do ângulo interno do prisma (α), do ângulo de incidência no prisma (θ_{in}) e das permissividades relativas do ar (ϵ_0) e do prisma (ϵ_p). A intensidade do feixe de excitação P_{in}^p e do feixe refletido P_{out}^p , correspondentes à medida interna ao prisma, são dadas pela Equação (3.3) [117, 9].

$$P_{in}^p = \sqrt{\epsilon_p} \left[\frac{4 \sin^2(\theta_{rf}) \cos^2(\theta_{in})}{\sin^2(\theta_{rf} + \theta_{in}) \cos^2(\theta_{rf} - \theta_{in})} \right] \left[\frac{\cos(\theta_{rf})}{\cos^2(\theta_{in})} \right] P_{in}^A \quad (3.3a)$$

$$P_{out}^p = \sqrt{\epsilon_p} \left[\frac{\sin^2(\theta_{rf} + \theta_{in}) \cos^2(\theta_{rf} - \theta_{in})}{4 \sin^2(\theta_{in}) \cos^2(\theta_{rf})} \right] \left[\frac{\cos^2(\theta_{rf})}{\cos(\theta_{in})} \right] P_{out}^A \quad (3.3b)$$

Na Equação (3.3), o ângulo de referência interna ao prisma θ_{rf} é determinado na forma da Equação (3.4). Na Figura 23, o ângulo θ_x representa a posição angular da plataforma móvel medida diretamente no controlador do motor de passo da plataforma girante; o parâmetro P_{in}^A representa a intensidade do feixe incidente na superfície do prisma e P_{out}^A a intensidade do feixe refletido medido no detector **D2** da Figura 22.

$$\theta_{rf} = \sin^{-1} \left[\frac{1}{\sqrt{\epsilon_p}} \sin(\theta_{in}) \right] \quad (3.4)$$

Devido às imperfeições construtivas do prisma e da interface entre a camada de

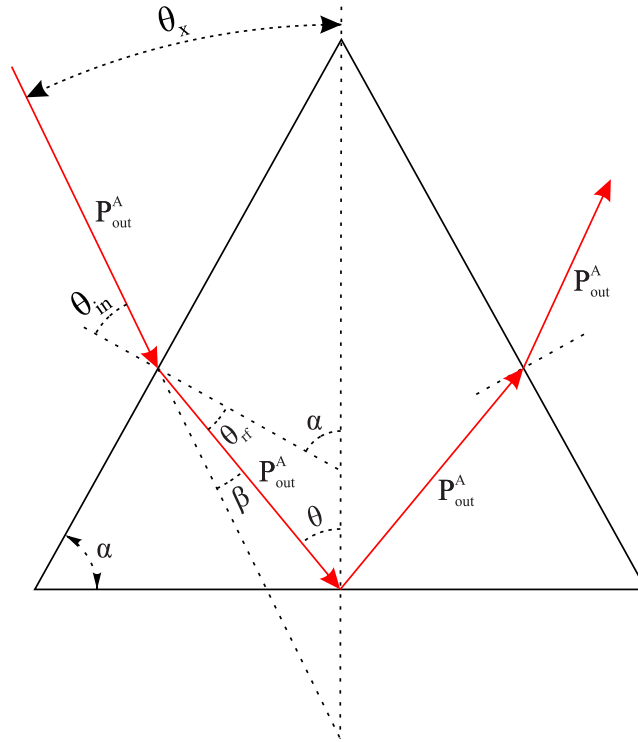


Figura 23 – Intensidade dos feixes incidentes e refletidos, além da medida do ângulo de incidência, dentro e fora do prisma. Fonte [9].

ouro e o prisma, pode haver variações do ângulo interno do prisma (α) dependendo do ponto onde o feixe de excitação incide. Desta forma, após a realização de cada ensaio, o ângulo α deve ser calculado por meio da Equação (3.5a), onde θ_c é o ângulo crítico da estrutura multicamada, o qual, fora do prisma, é identificado na curva de refletividade na posição θ_x^c do motor de passo e, dentro do prisma, é calculado pela Equação (3.5b). O valor de α é utilizado no algoritmo de aquisição de dados para determinar o ângulo de incidência correspondente à medida interna ao prisma (θ) por meio da Equação (3.6) [9].

$$\alpha = \theta_c + \text{sen}^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_p}} \text{sen}(\theta_x^c) \right) \quad (3.5a)$$

$$\theta_c = \text{sen}^{-1} \left(\sqrt{\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_p}} \right) \quad (3.5b)$$

$$\theta = \alpha - \text{sen}^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_p}} \text{sen}(\alpha - \theta_x) \right) \quad (3.6)$$

3.4 Validação dos Modelos Matemáticos

As análises com o modelo analítico foram realizadas pela implementação das equações apresentadas no Capítulo 2 no *software* MATLAB[®], sendo a rotina principal apresentada no Apêndice A. A refletividade angular R , definida na seção 2.3, é a variável

base para observar a resposta do sensor SPR em função das variações paramétricas na sua estrutura multicamada e no arranjo periódico de nanopartículas. Os modos de onda acoplados na estrutura do sensor são identificados pelos pontos de mínimo na curva R em ângulos de incidência maiores que o ângulo crítico da estrutura θ_c , definido na Equação (3.5b), onde ε_p representa a permissividade relativa do prisma e ε_n a permissividade relativa do material na última camada estrutura, geralmente ar, água ou um solvente específico [29, 118, 3].

Os modos de onda observados foram avaliados individualmente por meio do campo longitudinal à estrutura do sensor SPR (Equação (2.21)) [29]. Em todas as análises realizadas foram utilizados as permissividades relativas, para o comprimento de onda $\lambda = 632,8$ nm, apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Permissividade relativa complexas dos materiais utilizados.

Material	Permissividade Relativa ($\lambda = 632,8$ nm)	Referências
Prisma de SF4	3,062	[86]
Filme de Ouro	$-11,659 + i1,352$ - Equação (2.5)	[9, 3]
Cobertura Dielétrica (SiO_2)	2,132	[87, 30, 55]
AuNps: Camada Equivalente	ε_{eff} - Equação (2.37)	[91]
Água	1,7734	[85]

Para que os ensaios de agregação de nanopartículas sobre a superfície do sensor sejam realizados, é necessário antes realizar um ensaio com o canal de microfluídica preenchido apenas por ar, para identificar as espessuras das camadas de ouro e SiO_2 , bem como aproximar o valor da permissividade complexa das mesmas. É necessário medir a espessura devido à margem de erro do processo de fabricação e, além disso, as imperfeições nas interfaces das camadas depositadas (rugosidades) podem alterar a permissividade da camada [22]. A identificação desses parâmetros é feita por ajuste da curva de refletividade experimental utilizando o *software* livre Winspal, o qual minimiza o erro médio quadrático variando os parâmetros a partir de valores inicialmente configurados, como as espessuras $t_{Au} \approx 50$ nm e $t_{SiO_2} \approx 600$ nm, definido empiricamente [86, 15].

Na Figura 24, mostram-se as curvas de refletividade TM e TE experimentais, obtidas durante um ensaio de caracterização, em comparação com as curvas teóricas obtidas a partir dos modelos numérico descrito na seção 3.1 e analítico descrito no Capítulo 2. Os pontos de mínimo nas curvas de refletividade da Figura 24, representam os ângulos de incidência no máximo acoplamento de alguns modos de onda excitados na estrutura do sensor, incluindo o modo plasmônico (SPP), identificado na Figura 24(a) como modo TM0, e modos guiados em ambas as polarizações (TM1 e TM2 para a Figura 24(a); e TE1

e TE2 para a Figura 24(b)) [10, 30]. O comportamento destes modos de onda, em função dos diversos parâmetros geométricos da estrutura multicamada do sensor e do arranjo periódico, são estudados no Capítulo 4.

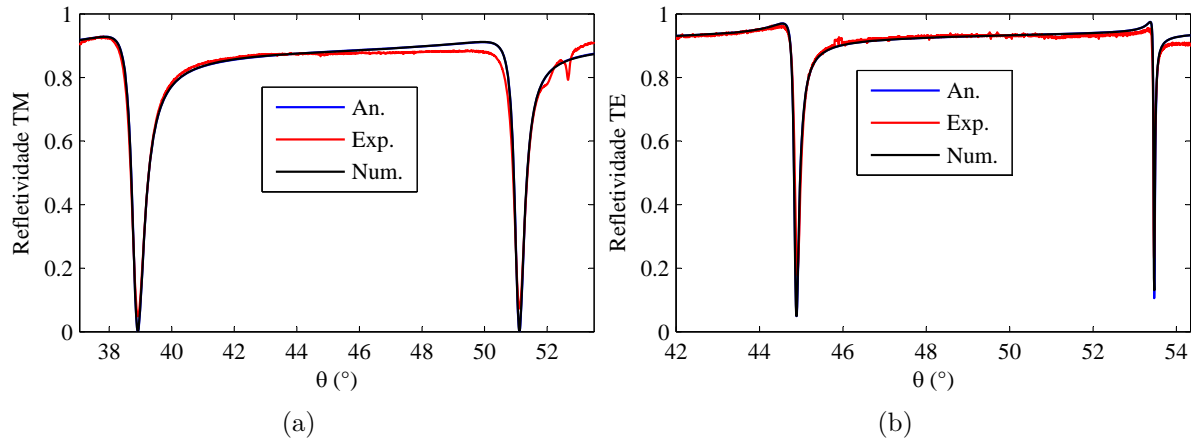


Figura 24 – Curvas de refletividade experimental (Exp.), numérica (Num.) e analítica para excitação polarizada (a) em TM e (b) em TE. Destaca-se nas curvas os tipos de modos correspondente aos pontos de mínimo R em ambas as polarizações.

Os valores de espessura $t_{Au} = 48$ nm e $t_{SiO_2} = 677$ nm foram obtidos após o processo de ajuste das curvas experimentais da Figura 24 pelo *software* Winspal, sendo estes os valores utilizados para a obtenção das curvas teóricas em comparação. Os valores de permissividade das camadas obtidos no Winspal foram mantidos os mesmos apresentados na Tabela 2. Note que as curvas teóricas estão praticamente sobrepostas nos dois gráficos da Figura 24, o que mostra a grande precisão do modelo analítico, em relação ao numérico, para avaliar o comportamento da estrutura multicamada do sensor sem as nanopartículas. Em comparação com as curvas experimentais, os métodos teóricos apresentaram precisão satisfatória, podendo as diferenças observadas na Figura 24 serem geradas, principalmente, por erros de medição e defeitos de fabricação na estrutura multicamada, como a rugosidade das superfícies dos materiais depositados no processo descrito na seção 3.2 [22].

3.4.1 Modelo para Nanopartículas de Ouro

A validação do modelo de permissividade efetiva do arranjo de nanopartículas, com e sem a casca dielétrica, foi realizada pela comparação com os resultados numéricos obtidos pelo modelo descrito na seção 3.1. Primeiramente avalia-se o modelo de Maxwell-Garnett apresentado na seção 2.4. Na Figura 25, comparam-se as curvas de refletividade TM do sensor quando sem nanopartículas e quando o arranjo de nanopartículas é ajustado com quatro valores diferentes de raio ($a = 30$ nm, 50 nm, 70 nm e 90 nm). A distância entre as nanopartículas no arranjo é mantida constante em 50 nm e as espessuras das camadas de ouro e SiO₂ são fixadas $t_{Au} = 46$ nm e $t_{SiO_2} = 600$ nm, respectivamente [15].

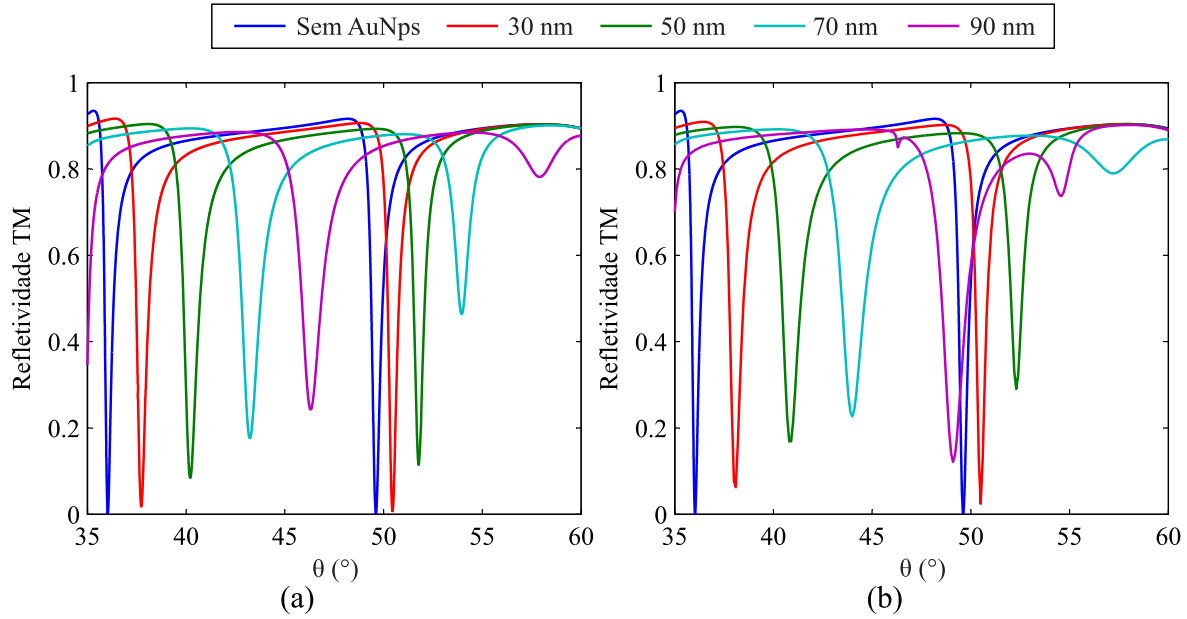


Figura 25 – Curvas de refletividade TM (a) analítica (An.) e (b) numérica (Num.) para o sensor sem nanopartículas (AuNps) e com o arranjo ajustado com $a = 30$ nm, 50 nm, 70 nm e 90 nm; e $d = 50$ nm. Destaca-se nos pontos de mínimo R os respectivos modos de onda acoplados na estrutura do sensor.

Note na Figura 25 que, em ambas as curvas analíticas e numéricas, a presença do arranjo de nanopartículas com raios cada vez maiores desloca o ponto de máximo acoplamento dos modos TM1 e TM2 para a direita, isto é, para valores de θ maiores do que observado na curva sem nanopartículas. Além disso, o valor mínimo de refletividade para TM1 também aumenta para valores maiores de raio a , o que indica intensidade menor de acoplamento do modo de onda na estrutura do sensor [3]. Com relação aos pontos indicando o acoplamento do modo TM0 na Figura 25, correspondente ao modo SPP, observam-se variações muito pequenas da posição angular em relação aos pontos do modo TM1, sendo assim pouco sensível à presença das partículas imobilizadas sobre o sensor para a configuração analisada [15].

Analisando os pontos de máximo acoplamento dos modos TM1 e TM2 das curvas analíticas e numéricas da Figura 25, os deslocamentos angulares ($\Delta\theta$) entre a curva sem nanopartículas (AuNps) e as curvas com $a = 30$ nm, 50 nm e 70 nm são comparados na Tabela 3. A Tabela 3 apresenta ainda os erros no deslocamento angular $\Delta\theta$ das curvas analíticas em relação às curvas numéricas, para melhor compara os métodos.

Os valores de $\Delta\theta$ na Tabela 3, mostram que o erro do modelo analítico em relação ao numérico aumentam para valores maiores de raio da nanopartículas. Este comportamento é esperado, devido a limitação do modelo analítico quanto às perdas por espalhamento mencionadas na seção 2.4, as quais estão diretamente relacionadas com o tamanho da nanopartícula quando comparáveis ao comprimento de onda da fonte de excitação [10].

Tabela 3 – Comparação dos valores de $\Delta\theta$ e R_{min} das curvas analíticas e numéricas da Figura 25.

Raio da AuNp	$\Delta\theta_{TM1}$			$\Delta\theta_{TM2}$		
	An.	Num.	Desvio	An.	Num.	Desvio
30 nm	0,82°	0,89°	-7,87%	1,69°	1,8°	-6,11%
50 nm	2,17°	2,68°	-19,03%	4,18°	4,87°	-14,17%
70 nm	4,34°	7,59°	-42,82%	7,2°	7,7°	-6,49%
90 nm	8,3°	–	–	10,28°	12,8°	-19,69%

Neste ponto, define-se o desvio relativo máximo tolerável do modelo analítico para o raio das nanopartículas, em relação ao modelo numérico, de aproximadamente 20% do parâmetro $\Delta\theta$, o que limita o intervalo de validação do modelo a valores de a até 50 nm. É importante comentar que valores de desvio relativo do modelo analítico podem ser encontrados quando valores de distância d menores que 50 nm são utilizados, devido a interação do momento de dipolo das nanopartículas.

Para comparação mais detalhada entre os resultados dos modelos analítico e numérico, mostra-se na Figura 26 o módulo do campo magnético (H_y) no domínio do tempo, obtido analítica e numericamente para os pontos de máximo acoplamento dos modos TM0, TM1 e TM2 das curvas com $a = 30$ nm da Figura 25(a). Pela proximidade dos campos analíticos e numéricos para o modo TM0, apenas o campo obtido analiticamente é apresentado na Figura 26.

Observe que o perfil dos campos analítico e numérico do modo TM1, apresentados nas Figuras 26(a) e 26(b), respectivamente, são bastantes semelhantes, destacando-se o valor intermediário de campo próximo à interface da camada efetiva das nanopartículas com a camada de SiO₂ na Figura 26(a), o que também pode ser observado na extremidade inferior das nanopartículas na Figura 26(b). Com relação ao campo do modo guiado TM2, observa-se que o perfil do campo na região das nanopartículas é muito semelhante, sendo que na Figura 26(d) a máxima intensidade ocorre na superfície da esfera de ouro, enquanto que na Figura 26(c) ocorre na camada de SiO₂.

Não somente o raio das nanopartículas afeta a precisão do modelo analítico, a distância d entre as mesmas no arranjo periódico tem grande influência devido à interação entre nanopartículas, como mencionado na seção 2.4. Na Figura 27, compara-se a resposta do sensor para diferentes valores de d ($d = 10$ nm, 25 nm, 50 nm, 100 nm e 200 nm) com a curva de refletividade sem as nanopartículas. O raio dos elementos do arranjo são fixados em 30 nm e os ajustes da estrutura multicamada são mantidas em $t_{Au} = 46$ nm e $t_{SiO_2} = 600$ nm [15].

O aumento da distância entre as nanopartículas desloca o ponto de máximo acoplamento do modo TM1 para valores de θ menores do que o observado na curva $d = 10$

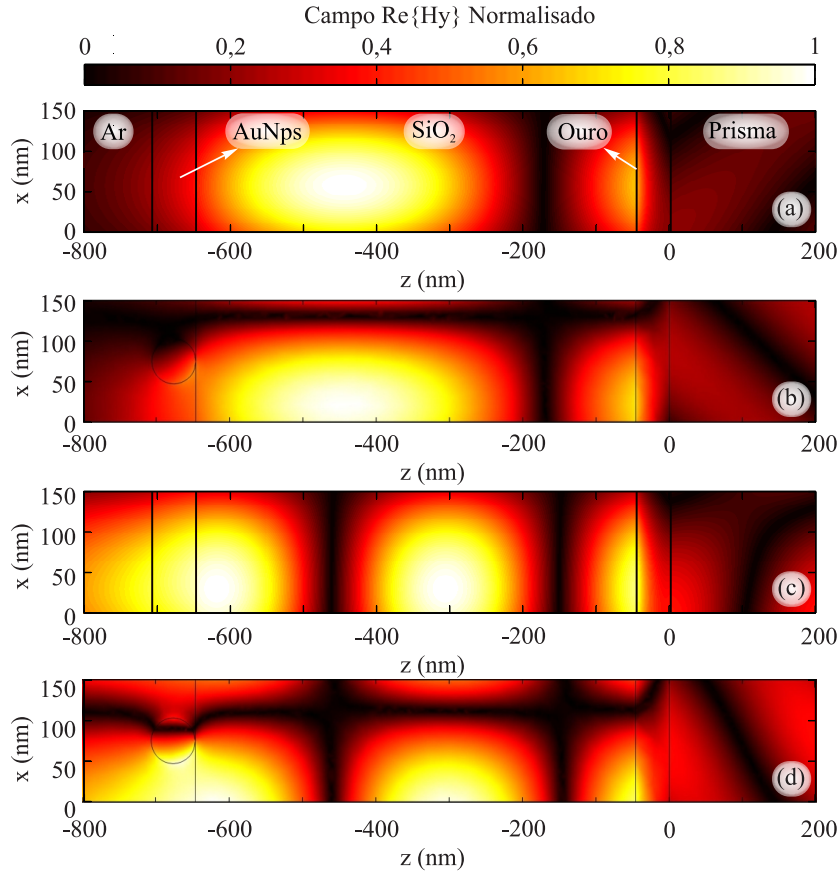


Figura 26 – Comparação do módulo de $Re\{H_y\}$ obtido analítica (An.) e numericamente (Num.) para os parâmetros $a = 30$ nm e $d = 100$ nm do arranjo periódico: (a) TM1 - An.; (b) TM1 - Num.; (c) TM2 - An.; e (d) TM2 - Num.

nm na Figura 27. Isso é devido à diminuição da concentração superficial de nanopartículas sobre os sensor com o aumento da distância entre as mesmas, o que também está relacionado com a melhoria do acoplamento dos modos de onda, ou aumento dos valores de R_{min} , nas curvas da Figura 27. Para os pontos de máximo acoplamento dos modos TM1 e TM2 da Figura 27, os deslocamentos angulares entre para os diferentes valores de d e a curva sem nanopartículas são apresentados na Tabela 4. Para a variação da distância d os valores de R_{min} apresentam variação pequena se comparados aos valores a Tabela 3, por isso não são apresentados na Tabela 4.

Note que os valores de desvio relativo de $\Delta\theta_{TM2}$ na Tabela 4 são maiores que o modo TM1, o que se deve a menor interação entre o momento de dipolo das nanopartículas do arranjo à medida que o ângulo de incidência do feixe de excitação se aproxima de 90° , devido a direção do campo elétrico. Note na Tabela 4 que os maiores valores de desvio relativo do modelo analítico ocorrem no intervalo de d entre 50 nm e 200 nm, sendo que apresenta grande precisão (desvio relativo menor que 10% para $\Delta\theta_{TM2}$) para valores pequenos de distância ($d < 25$ nm) e também para valores de d acima de 200 nm. Quando utilizado valores de raio a maiores que 30 nm, é possível de se obter desvios do modelo

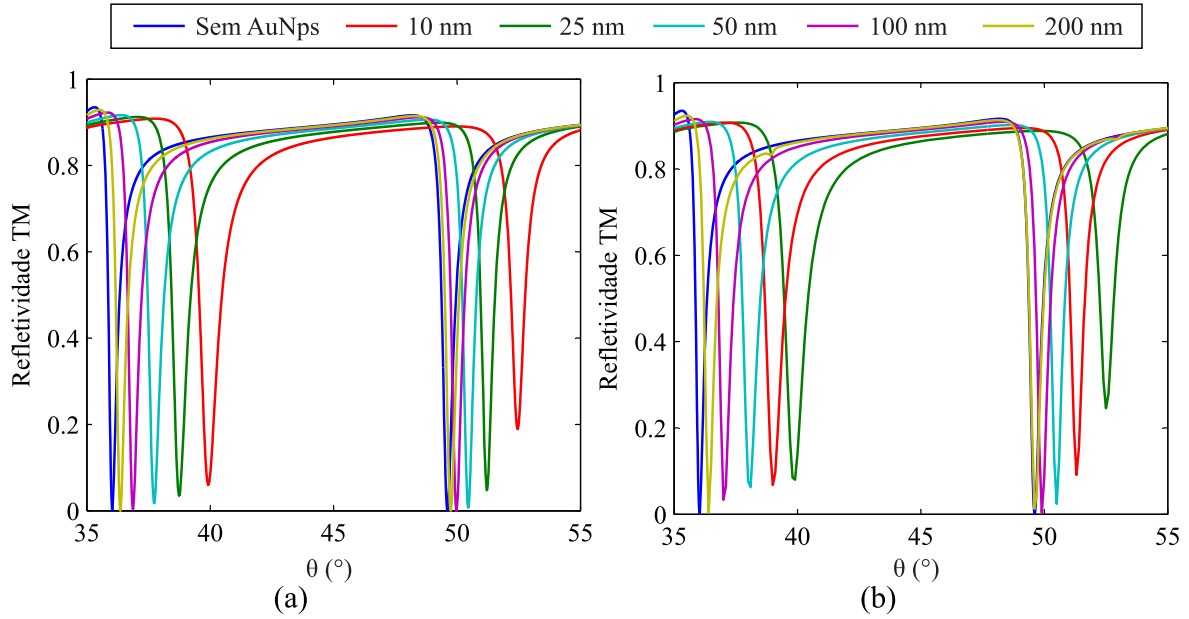


Figura 27 – Curvas de refletividade TM (a) analítica (An.) e (b) numérica (Num.) para o sensor sem nanopartículas (AuNps) e com o arranjo ajustado com $a = 30$ nm e $d = 10$ nm, 25 nm, 50 nm, 100 nm e 200 nm. Destaca-se nos pontos de mínimo R os respectivos modos de onda acoplados na estrutura do sensor.

Tabela 4 – Comparação dos valores de $\Delta\theta_{TM1}$ e $\Delta\theta_{TM2}$ das curvas analíticas e numéricas da Figura 25.

Distância d	$\Delta\theta_{TM1}$			$\Delta\theta_{TM2}$		
	An.	Num.	Desvio	An.	Num.	Desvio
10 nm	2,84°	2,94°	-3,4%	3,89°	3,82°	1,83%
25 nm	1,6°	1,69°	-5,33%	2,71°	2,97°	-8,75%
50 nm	0,85°	0,89°	-4,49%	1,69°	2,02°	-16,34%
100 nm	0,37°	0,34°	8,8%	0,84°	1,02°	-17,64%
200 nm	0,14°	–	–	0,33°	0,37°	-10,81%

analítico maiores que os apresentados na Tabela 4, devido a contribuição das perdas por espalhamento com o aumento do tamanho da nanopartícula.

3.4.2 Modelo para Nanopartículas com núcleo de Ouro e Casca Dielétrica

Avalia-se nesta seção o modelo de permissividade efetiva de Maxwell Garnett modificado devido à presença de uma casca dielétrica sobre as nanopartículas de ouro no arranjo periódico, como descrito na seção 2.4.1. Compara-se na Figura 28 a refletividade (analítica e numérica) do sensor SPR sem as nanopartículas e para o arranjo de com casca dielétrica de $b = 0$ nm e $b = 10$ nm. Os parâmetros fixados na estrutura do sensor e no arranjo periódico para gerar as curvas da Figura 28, são $t_{Au} = 46$ nm, $t_{SiO_2} = 600$ nm, $a = 30$ nm e $d = 50$ nm.

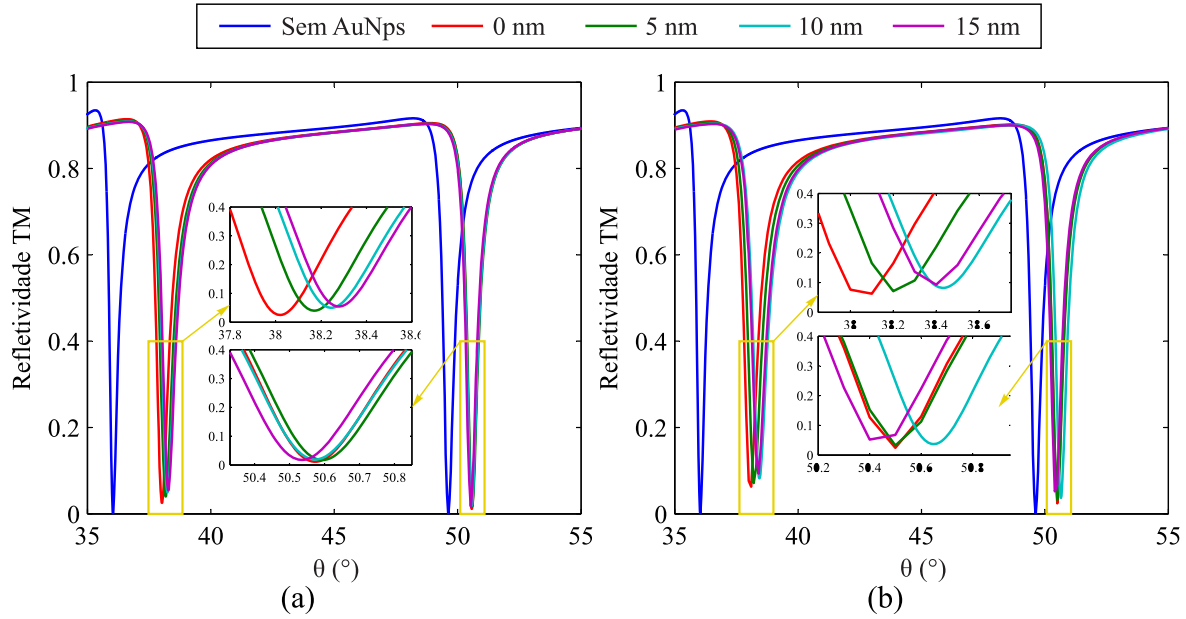


Figura 28 – Curvas de refletividade analítica (An.) e numérica (Num.) do sensor SPR sem as nanopartículas e para o arranjo periódico de nanopartículas metálicas com casca dielétrica de espessura $b = 0$ nm, 5 nm, 10 nm e 15 nm.

Note na Figura 28 que espessuras cada vez maiores da casca dielétrica sobre as nanopartículas, deslocam os pontos de máximo acoplamento dos modos TM1 e TM2 para valores de θ maiores do que observado na curva com $b = 0$ nm. Embora o aumento da espessura b provoque aumento na distância entre os núcleos de ouro das nanopartículas, mesmo que o parâmetro d seja fixado em 50 nm, apenas este efeito não pode explicar o comportamento da refletividade em função de b a Figura 28. Sendo assim o efeito da casca dielétrica relevante na resposta do sensor SPR, não podendo ser desprezado. Para os pontos de máximo acoplamento de TM1 e TM2 das curvas analíticas e numéricas da Figura 25, os deslocamentos angulares ($\Delta\theta$) entre a curva sem nanopartículas e as curvas com $b = 0$ nm, 5 nm, 10 nm e 15 nm são comparados na Tabela 5, onde também são apresentados os desvios do modelo analítico em relação ao numérico.

Tabela 5 – Comparação dos valores de $\Delta\theta$ das curvas analíticas e numéricas da Figura 28.

Esp. b da casca	$\Delta\theta_{TM1}$			$\Delta\theta_{TM2}$		
	An.	Num.	Desvio	An.	Num.	Desvio
0 nm	0,95°	0,87°	9,20%	1,98°	2,06	-3,88%
5 nm	0,971°	0,87°	11,61%	2,131°	2,16	-1,34%
10 nm	0,95°	1,03°	-7,77%	2,205°	2,39	-7,74%
15 nm	0,913°	0,78°	17,05%	2,239°	2,36	-5,13%

Os valores de $\Delta\theta$ na Tabela 5 mostram que os valores de espessura da casca dielétrica b até 15 nm, sobre as nanopartículas com núcleo de raio 30 nm, provocam um desvios menores que 20% no modelo analítico. Sendo importante mencionar que para dois

diferentes valores de b obtêm-se praticamente o mesmo deslocamento angular para os modos de onda TM1 e TM1, como destacado na Figura 28. Por esse motivo, o desvio do modelo analítico na Tabela 5 tendem a oscilar dentro do intervalo avaliado.

Na Figura 29, compara-se o módulo do campo magnético (H_y) real no domínio do tempo, obtido analítica e numericamente, para os pontos de máximo acoplamento dos modos TM1 e TM2 das curvas com $b = 10$ nm da Figura 28. Observe que o perfil dos campos analítico e numérico dos modos TM1 e TM2 são muito semelhantes, assim como apresentado na Figura 26. Destaca-se a intensidade do campo próxima à interface entre a camada efetiva das nanopartículas e a camada de SiO₂ na Figura 26(a), o que também pode ser observado na extremidade das nanopartículas mais próximas à camada de SiO₂ na Figura 26(b). Com relação ao campo do modo guiado TM2, observa-se que o perfil do campo na região das nanopartículas nas Figuras 29(c) e 29(d) são muito semelhantes, embora na Figura 26(d) a máxima intensidade do campo ocorra na interface ouro/SiO₂ da nanopartícula e na Figura 26(c), a intensidade máxima ocorre na camada de SiO₂ próxima às nanoesferas.

É importante comentar que a limitação do modelo de permissividade efetiva incide no tamanho total da nanopartícula, considerando ou não a presença da casca dielétrica. Por isso, a casca dielétrica sobre a nanopartícula resulta na redução do valor máximo de raio do núcleo de ouro para manter o nível de desvio do modelo analítico em relação ao numérico, definido na seção 3.4.1.

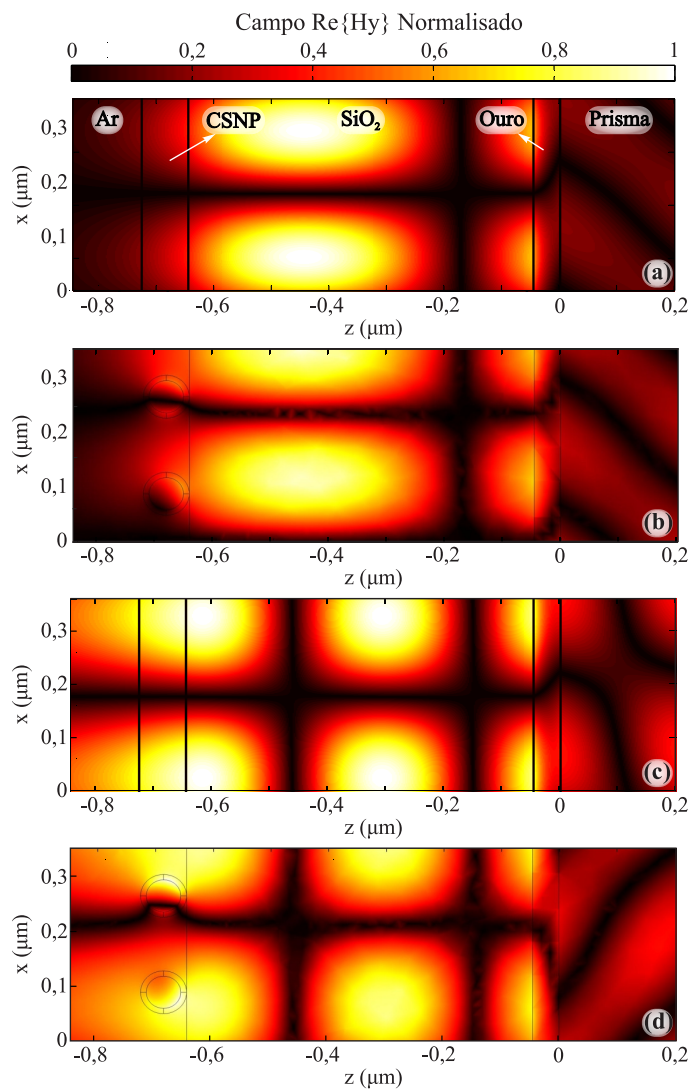


Figura 29 – Comparação do módulo de $Re\{H_y\}$ obtido analítica (An.) e numericamente (Num.) para os parâmetros $a = 30$ nm, $d = 100$ nm e $b = 10$ nm do arranjo periódico: (a) TM1 - An.; (b) TM1 - Num.; (c) TM2 - An.; e (d) TM2 - Num.

4 Análise Teórica do Sensor SPR

4.1 Variação da Espessura do Filme de Ouro

Quando a estrutura de três camadas prisma/metal/SiO₂ é excitada na polarização TM, observa-se apenas o acoplamento do modo de superfície SPP, cuja intensidade do acoplamento está relacionada com a espessura da camada de metal [3]. Os principais parâmetros que descrevem o modo SPP são: comprimento de onda (λ_{SPP}), comprimento de propagação (L_{SPP}), profundidade de penetração nas camadas adjacentes (\hat{z}) e ângulo de máximo acoplamento (θ_{SPP}); e podem ser aproximados para a estrutura com três camadas (prisma/metal/SiO₂) por meio da constante de propagação β do modo SPP excitado na interface metal/dielétrico de uma estrutura com dois meios, apresentada na Equação (4.1) [10, 3]. Na Tabela 6 são apresentados estes parâmetros estimados, sendo k_{x-SPP} a constante de propagação na direção do eixo x no máximo acoplamento da onda SPP e corresponde ao valor real da constante β da Equação (4.1) [3].

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_d(\omega)\varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon_d(\omega) + \varepsilon_m(\omega)}} \quad (4.1)$$

Tabela 6 – Parâmetros aproximados para o máximo acoplamento da onda SPP na estrutura simplificada do sensor prisma/metal/SiO₂.

Parâmetro	Descrição	Valor Aproximado	Expressão
k_{x-SPP}	Constante de propagação	$1,597 \times 10^7$ rad/m	$Re\{\beta\}$
λ_{SPP}	Comprimento de Onda	393,47 nm	$\frac{2\pi}{Re\{\beta\}}$
L_{SPP}	Comprimento de propagação	2,47 μm	$\frac{1}{2Im\{\beta\}}$
θ_{SPP}	Ângulo de máximo acoplamento	66,8°	$\text{sen}^{-1}\left(\frac{k_{x-SPP}}{k_1}\right)$
\hat{z}_{Au}	Profundidade de penetração no metal	26,66 nm	$\frac{1}{Im\{k_{2z}\}}$
\hat{z}_{SiO_2}	Profundidade de penetração no SiO ₂	147,6 nm	$\frac{1}{Im\{k_{3z}\}}$

Utilizando a notação da Equação (2.18), a espessura do filme de ouro (t_{Au}) é dada pela diferença entre as posições das interfaces prisma/ouro e ouro/Ar ($t_{Au} = d_2 - d_1$), assim $t_{Au} = d_2$. Na Figura 30 apresenta-se a refletividade na interface metal/prisma ($R = |\tilde{\mathbf{R}}_{12}|^2$) e o fator de amplificação de campo entre o prisma e a camada de SiO₂ ($T = |\tilde{\mathbf{T}}_{13}|^2$) em função de t_{Au} . Na Figura 30(a) destaca-se principalmente a mudança do valor mínimo

da curva de refletividade (R_{min}), indicando alteração no acoplamento da onda SPP em função da espessura do filme de ouro [3].

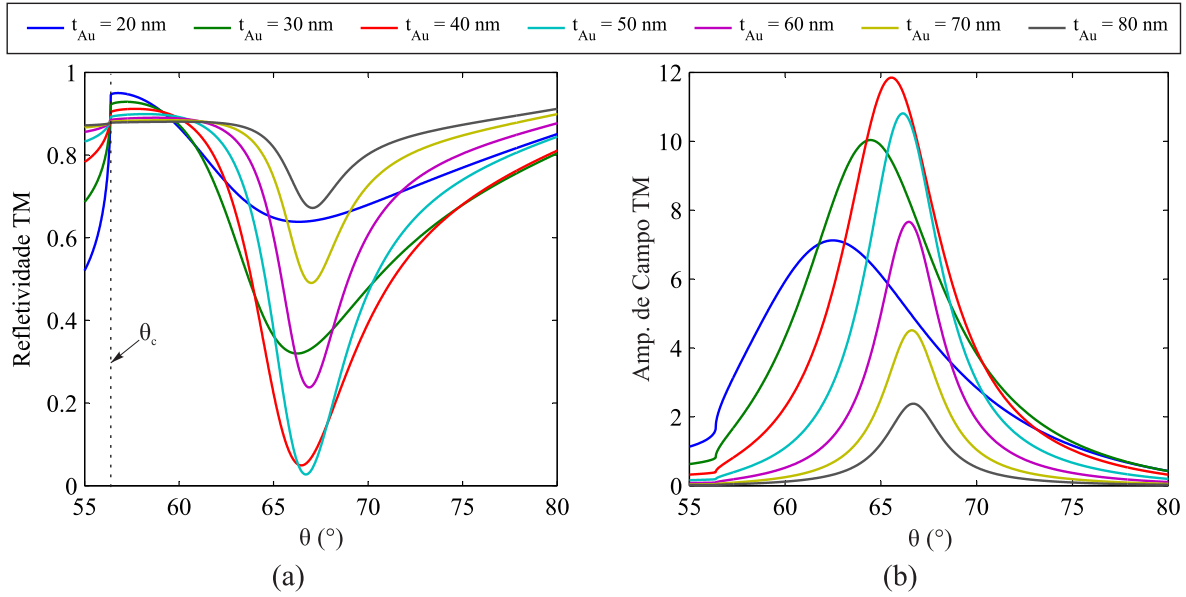


Figura 30 – (a) Refletividade na interface metal/prisma (\tilde{R}_{12}) e (b) fator de amplificação de campo entre o prisma e SiO_2 (\tilde{T}_{13}), em função do valor de t_{Au} na estrutura prisma/metal/ SiO_2 .

Note na Figura 30(a) o valor constante do ângulo crítico ($\theta_c = 56,38^\circ$) nas curvas de refletividade para os diferentes valores de espessura do filme de ouro. Na Figura 30(a), a curva $t_{Au} = 50$ nm apresenta o menor valor de R no ponto de máximo acoplamento ($R_{min} = 27,1 \times 10^{-3}$ em $\theta_{SPP} = 66,71^\circ$), o que representa melhor acoplamento da onda SPP na estrutura analisada. O maior fator de amplificação de campo ocorre para a espessura $t_{Au} = 40$ nm, como mostrado na Figura 30(b) ($T_{max} = 11,85$ no ângulo $\theta_{R_{min}} = 66,71^\circ$).

Para a variação de 1 nm de t_{Au} entre 20 nm e 80 nm, o melhor acoplamento da onda SPP foi encontrado para a espessura de 46 nm com $R_{min} = 1,55 \times 10^{-4}$ e $T_{max} = 11,56$ no ângulo de máximo acoplamento $\theta_{SPP} = 66,62^\circ$, valor este bastante próximo do estimado na Tabela 6. Por isso o ajuste $t_{Au} = 46$ nm foi escolhido para a realização das demais análises do sensor SPR. O maior fator de amplificação de campo ocorre para $t_{Au} = 42$ nm ($T_{max} = 11,89$) e para outros valores de t_{Au} analisados, mostra-se na Figura 31(a) os valores de R_{min} e T_{max} , enquanto que na Figura 31(b) apresenta-se a variação da posição angular θ_{SPP} .

O módulo do campo magnético longitudinal ($|H_y|$) na estrutura prisma/metal/ SiO_2 com $t_{Au} = 46$ nm, para o máximo acoplamento SPP ($\theta_{SPP} = 66,62^\circ$), é apresentado na Figura 4.1. Note que o campo mais intenso na interface metal/ SiO_2 , onde é excitada a onda SPP, e o decaimento exponencial para as camadas de ouro e de SiO_2 , com profundidade de penetração $\hat{z}_{Au} = 26,66$ nm e $\hat{z}_{\text{SiO}_2} = 149,09$ nm, respectivamente, muito próximas das estimadas na Tabela 6. Para estas mesmas condições, na Figura 33 apresenta-se o campo

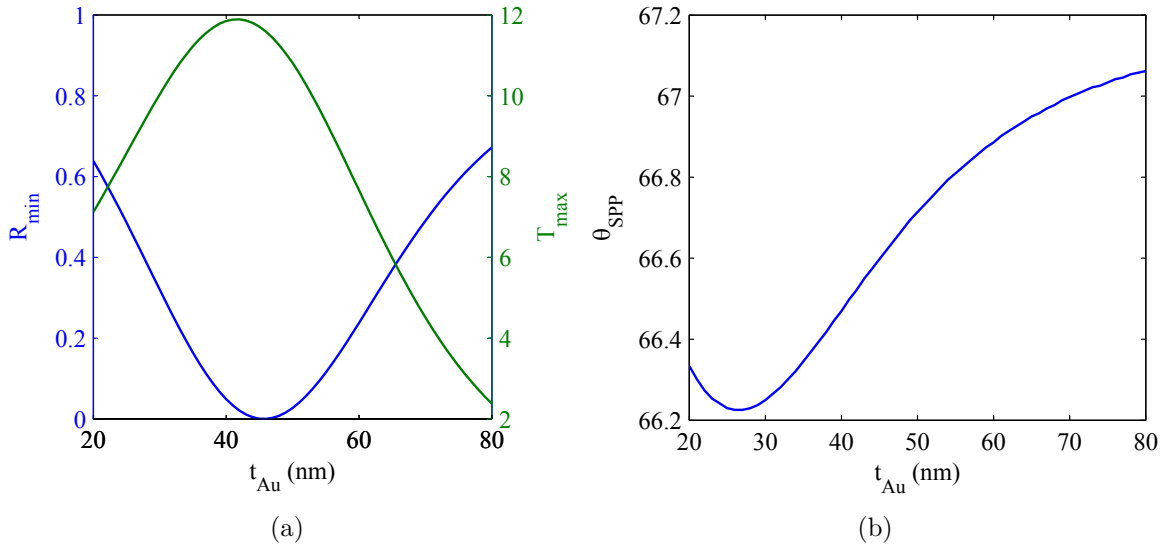


Figura 31 – (a) valores de refletividade (R_{min}) e amplificação de campo (T_{max}); e (b) posição angular (θ_{SPP}) do máximo acoplamento SPP em função de t_{Au} .

bidimensional H_y , sendo na Figura 33(a) apresentado o módulo e na Figura 33(b) o valor absoluto no domínio do tempo (com $t = 0$ s), ambos determinados a partir da Equação (2.22).

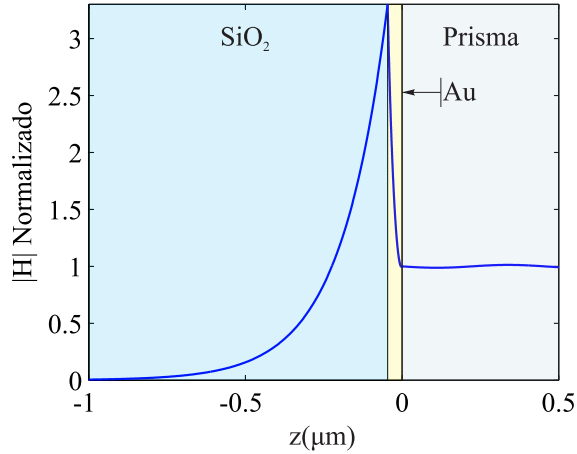


Figura 32 – Módulo do campo magnético ($|H_y|$) ao longo do eixo z na estrutura prisma/metal/SiO₂ com $t_{Au} = 46$ nm.

Como mostrado na Figura 33(a), o módulo do campo magnético H_y é constante ao longo do eixo x e apresenta um perfil exponencial ao longo do eixo z , como destacado na esquerda do gráfico. Na Figura 33(b) observa-se uma amostra no tempo da onda se propagando na estrutura do sensor e, para melhor compreensão, se destaca o ângulo de incidência da onda plana na interface prisma/ouro ($\theta = 66,62^\circ$), as componentes do vetor de propagação (nas direções x e z) e a oscilação da onda SPP ao longo da interface ouro/SiO₂, com comprimento de onda ($\lambda_{SPP} = 394,04$ nm) muito próximo ao apresentado na Tabela 6 .

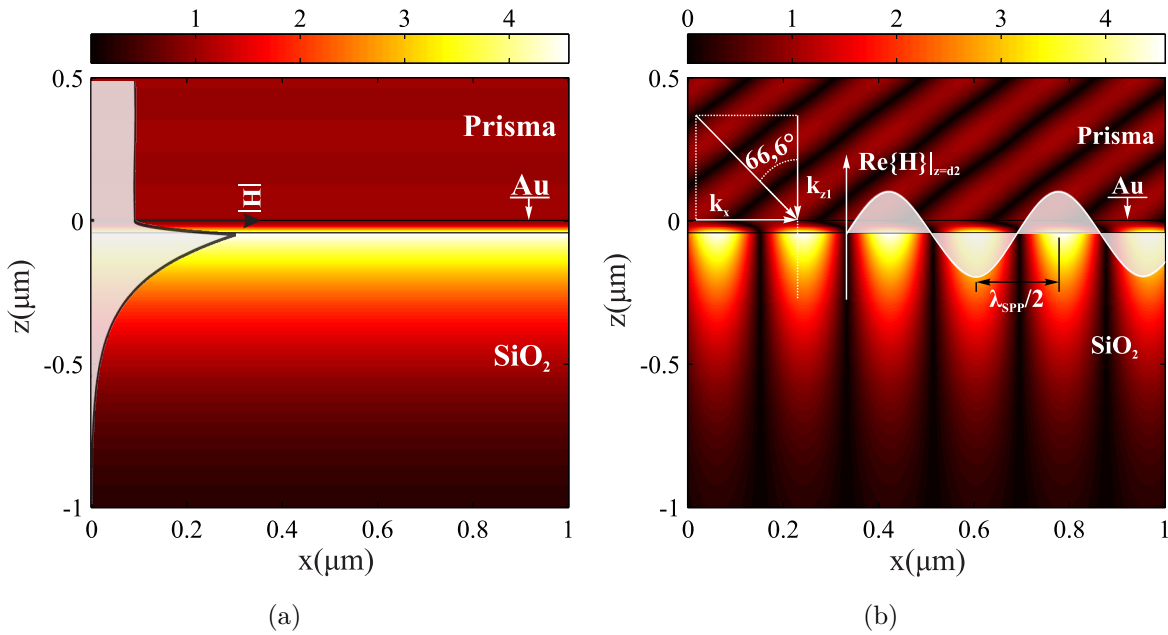


Figura 33 – Campo magnético H_y bidimensional na estrutura prisma/metal/ SiO_2 para o máximo acoplamento SPP $\theta = 66,62^\circ$: (a) Módulo do campo $|H_y|$ e (b) campo no domínio do tempo com $t = 0$ s ($\text{Re}\{H_y\}$).

4.2 Modos de Onda Excitados na Estrutura Multicamada

4.2.1 Modos de Onda na Estrutura do Sensor SPR

Na estrutura multicamada analisada neste trabalho, além do modo de onda SPP, múltiplos modos de onda guiados podem ser excitados tanto na polarização TM e quanto na polarização TE. Os modos guiados são excitados na camada de SiO_2 e, por isso, a estrutura sem as nanopartículas (quatro camadas: prisma, ouro (46 nm), dielétrico (SiO_2) e ar) pode ser associada a um guia de onda dielétrico não simétrico [29]. Na estrutura com as AuNps da Figura 14, os modos de onda guiados podem ser associados, em certas condições, aos modos pares e ímpares de uma estrutura simétrica metal/dielétrico/metal, devido as característica metálicas da camada efetiva de nanopartículas [10].

Um espessura mínima da camada de SiO_2 é necessária para que os modos de onda guiados sejam excitados na estrutura do sensor, o qual difere entre os modos excitados em TM ou em TE [84]. Para valores adequados de t_{SiO_2} , modos guiados de várias ordens podem ser excitados na estrutura analisada, sendo o número de modos guiados acoplados determinado pelo número de mínimos na curva R entre θ_c e θ_{SPP} . Os modos guiados TM são aqui identificados como modos TM1, TM2, TM3 e TM_i , sendo i a ordem do modo de onda, enquanto que o modo de onda SPP é identificado como TM0. De forma semelhante, os modos TE são identificados como TE1, TE2, TE3 e TE_i [119].

Variando a espessura t_{SiO_2} na estrutura do sensor, pode-se avaliar a tendência

de acoplamento dos modos TM e TE, sendo importante destacar que a estrutura sem as AuNps apresenta ângulo crítico ($\theta_c = 34,86^\circ$) menor que o observado na estrutura simplificada com três camadas prisma/ouro/SiO₂. Na Figura 34 apresenta-se as curvas de refletividade TM e TE para quatro diferentes valores de t_{SiO_2} . Note na Figura 34(a) que a mudança de t_{SiO_2} de 0 nm para 200 nm deslocou fortemente o ponto θ_{SPP} (de $36,83^\circ$ para $64,64^\circ$), sendo o deslocamento reduzido para os demais valores maiores analisados, mostrando elevada sensibilidade do modo SPP para pequenos valores de t_{SiO_2} . Na curva TM $t_{SiO_2} = 200$ nm ocorre a formação de um ponto de mínimo próximo ao ângulo crítico ($\theta_c = 34,86^\circ$), o que não representa o acoplamento de um modo de onda. Para a curva TM $t_{SiO_2} = 500$ nm observa-se o acoplamento do modo guiado TM1 e para a curva TM $t_{SiO_2} = 900$ nm os modos TM2 e TM3. Nas curvas TE da Figura 34(b), o modo guiado TE1 somente é observado para $t_{SiO_2} \geq 200$ nm. Na curva TE $t_{SiO_2} = 500$ nm observa-se os modos de onda TE1 e TE2, enquanto que na curva $t_{SiO_2} = 900$ nm são observados os modos TE1, TE2 e TE3.

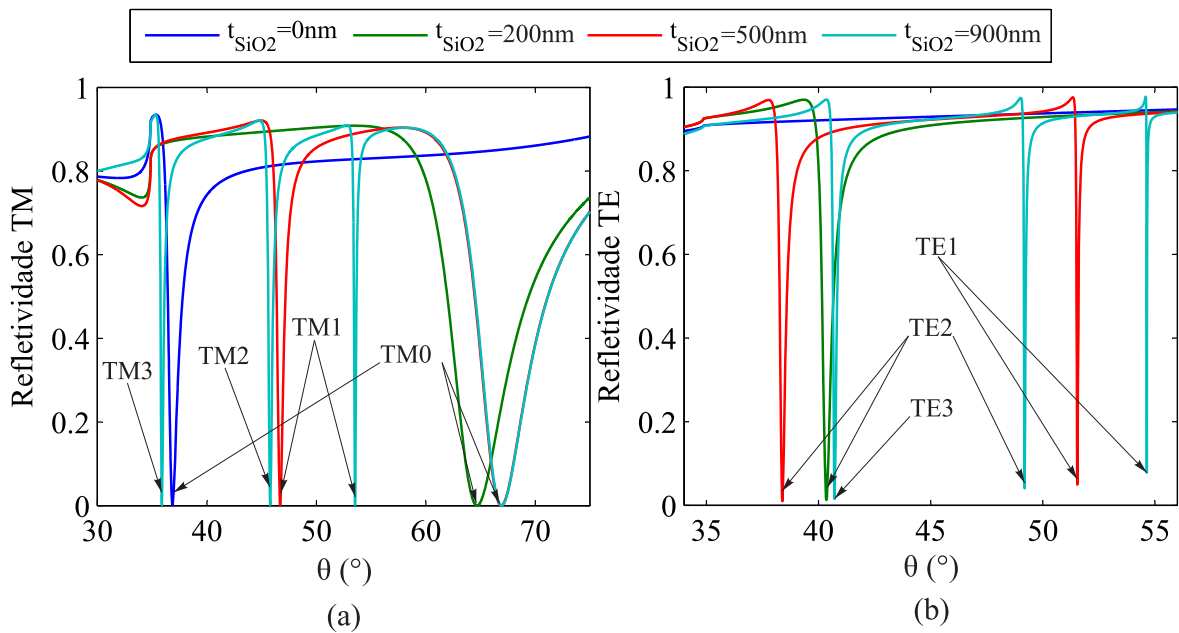


Figura 34 – Tendência da refletividade angular (a) TM e (b) TE; em função da espessura da cobertura dielétrica t_{SiO_2} para a estrutura do sensor com quatro camadas prisma/ouro/SiO₂/ar.

Na Figura 35 apresenta-se o valor absoluto do campo magnético H_y no domínio do tempo nos pontos de mínimo R da curva TM $t_{SiO_2} = 900$ nm na Figura 34(a), exceto para o modo TM0 cujas características foram anteriormente estudadas. Destaca-se na Figura 35 que os modos TM guiados apresentam o decaimento exponencial na interface ouro/SiO₂, característico do modo TM0. Além disso, a ordem do modo de onda está relacionado com o número de pulsos de meia onda senoidal (oscilações do campo na direção de z) no interior da cobertura dielétrica [29].

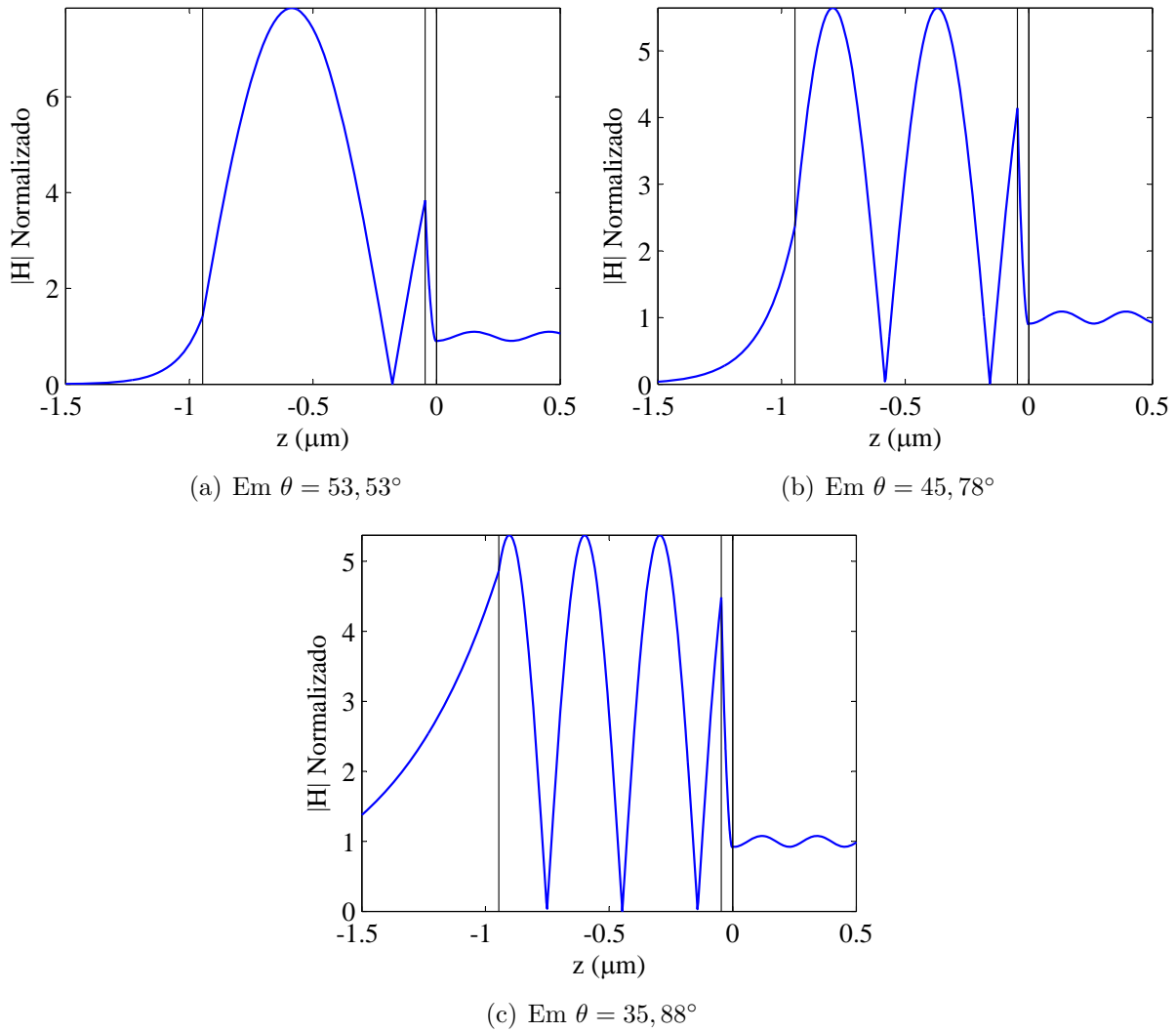


Figura 35 – Valor absoluto do campo H_y no domínio do tempo ($t = 0$ s) na estrutura do sensor SPR sem as AuNps para os modos guiados observados na curva TM $t_{SiO_2} = 900$ nm da Figura 34(a): (a) modo TM1, (b) modo TM2 e (c) modo TM3.

De forma análoga aos modos TM, na Figura 36 apresenta-se o valor absoluto do campo E_y no domínio do tempo nos pontos de mínimo R da curva TE $t_{SiO_2} = 900$ nm na Figura 34(b), sendo a principal diferença, em relação ao campo dos modos guiados TM, a ausência do decaimento exponencial característico do modo SPP. Note que a variação do campo na direção de z dentro da camada de SiO_2 é muito semelhante aos modos de mesma ordem TM observado na Figura 35.

Para melhor especificar a tendência dos modos na estrutura do sensor em função de t_{SiO_2} , realiza-se uma análise contínua das curvas de refletividade TM e TE no intervalo $0nm \leq t_{SiO_2} \leq 1000$ nm, as quais são apresentadas na Figura 37 na forma de mapa de cores. Note que tanto na polarização TM (Figura 37(a)) quanto na polarização TE (Figura 37(b)) ocorre aumento no número de modos de ondas acoplados, caracterizados pelas regiões

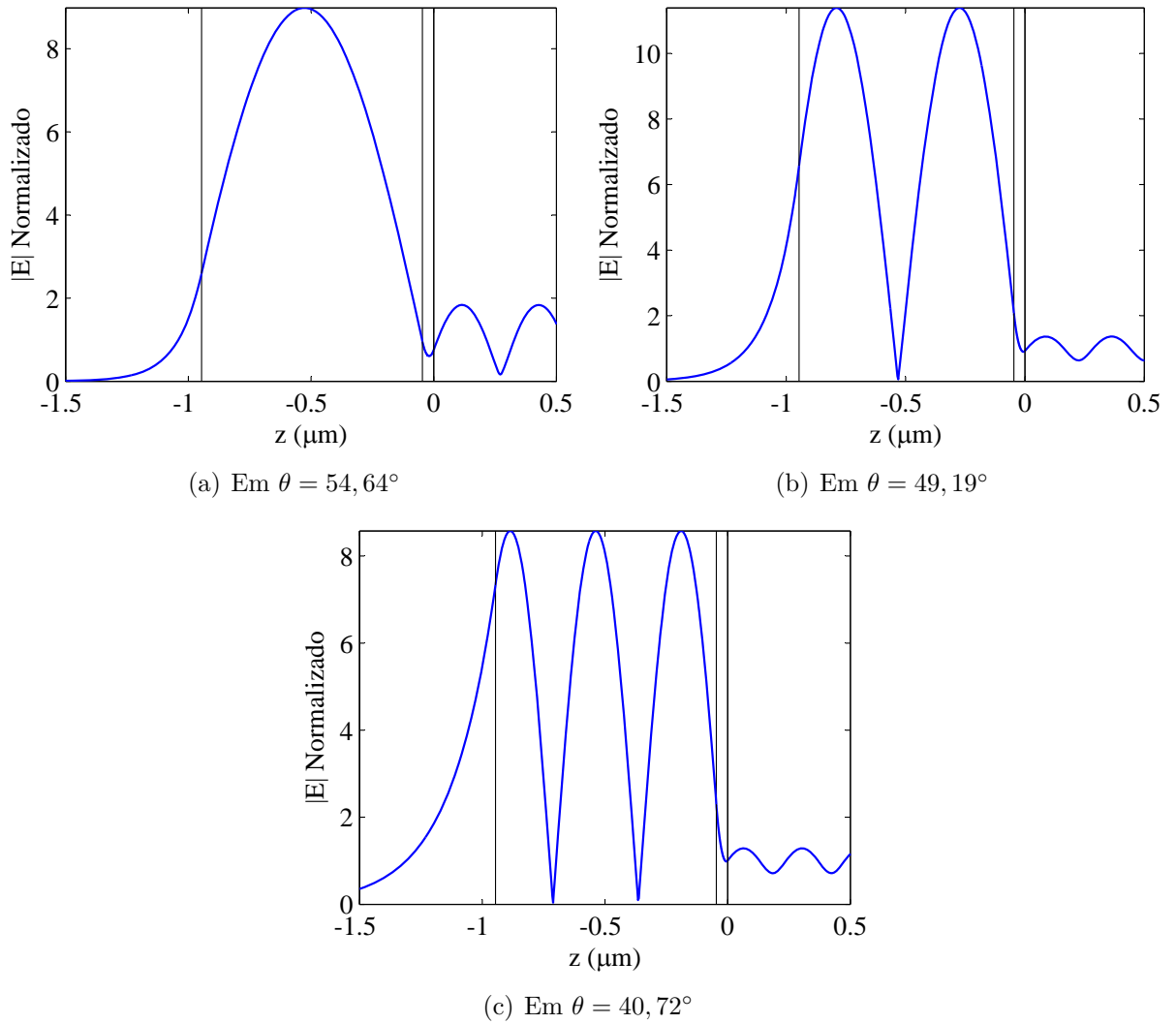


Figura 36 – Valor absoluto do campo E_y no domínio do tempo ($t = 0$ s) na estrutura do sensor SPR sem as AuNps para os modos guiados observados na curva TM $t_{SiO_2} = 900$ nm da Figura 34(a): (a) modo TE1, (b) modo TE2 e (c) modo TE3.

escuras do mapa de cores, e o deslocamento angular dos mesmos com o aumento de t_{SiO_2} .

Na Figura 37(a) a excitação do modo guiado TM1 é observada para $t_{SiO_2} \geq 232$ nm, sendo notável o deslocamento angular do modos TM0 para $t_{SiO_2} > 232$ nm. O acoplamento dos modos TM2 e TM3 ocorrem, respectivamente para $t_{SiO_2} \geq 529$ nm e $t_{SiO_2} \geq 826$ nm, sendo a diferença nos valores de t_{SiO_2} entre o acoplamento de dois modos guiados aproximadamente igual a 297 nm, o que permite estimar a excitação do modo TM4 para $t_{SiO_2} \geq 1123$ nm. Quanto aos modos TE na Figura 37(b), o acoplamento de TE1, TE2 e TE3 ocorrem para $t_{SiO_2} \geq 114$ nm, $t_{SiO_2} \geq 411$ nm e $t_{SiO_2} \geq 708$ nm, respectivamente. A diferença dos valores de t_{SiO_2} para acoplamento de dois modos guiados é próxima de 297 nm, assim como para a polarização TM, permitindo estimar a excitação do modo TE4 para $t_{SiO_2} \geq 1005$ nm.

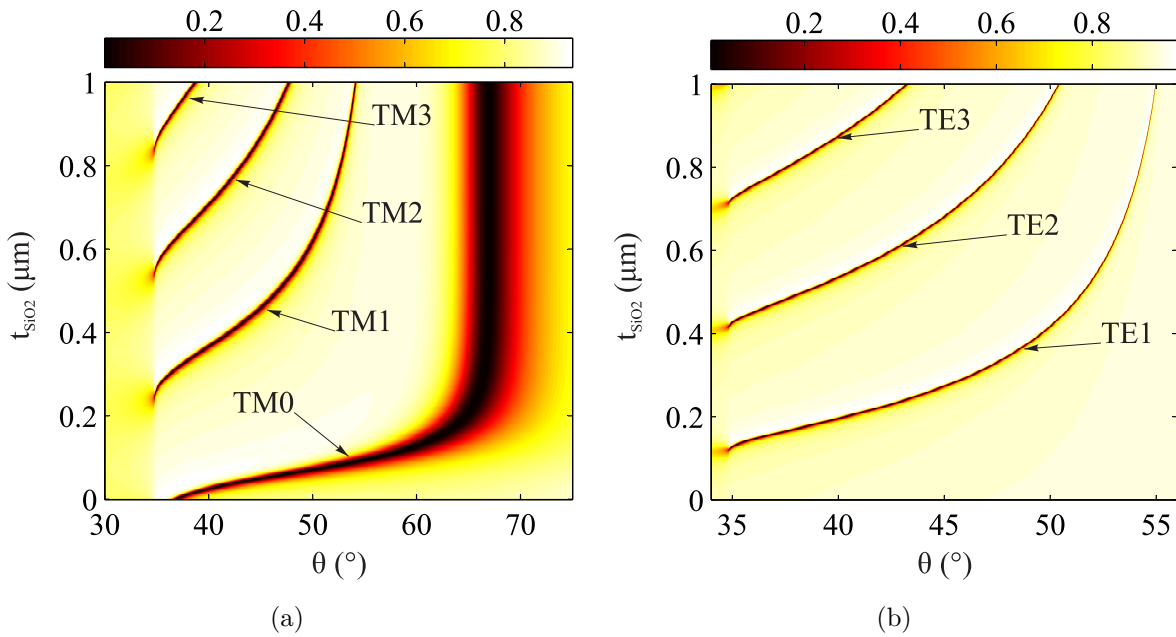


Figura 37 – Tendência da refletividade angular (a) TM e (b) TE em função da espessura de t_{SiO_2} na estrutura do sensor sem as AuNps.

Na Figura 38 são apresentadas, na forma de curva, a posição angular de máximo acoplamento dos modos de onda observados na Figura 37 ($\theta_{R_{min}}$) em função de t_{SiO_2} . Note que o acoplamento de cada modo de onda guiado ocorre para um valor adequado de t_{SiO_2} em um ângulo próximo de $\theta_c = 34,86^\circ$, sendo que, a partir deste ponto, o aumento de t_{SiO_2} desloca $\theta_{R_{min}}$ para valores maiores que θ_c . Na Figura 38(a) observa-se que o deslocamento angular do modo TM0 é praticamente desprezível para $t_{SiO_2} > 500$ nm quando assume valores próximos de $66,9^\circ$, sendo, nesta condição, necessário monitorar os modos guiados para detectar alterações no sensor devido à detecção das AuNps.

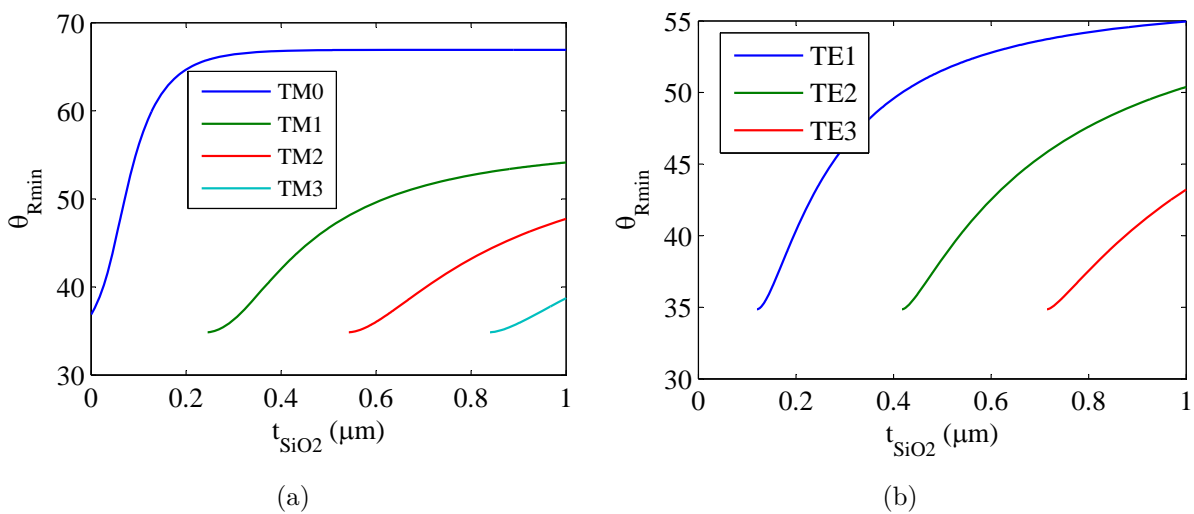


Figura 38 – Deslocamento do ponto de máximo acoplamento dos modos de onda (a) TM e (b) TE, observados na Figura 37, em função de t_{SiO_2} .

Em condições experimentais, as nanopartículas fluem pelo canal de microfluídica dispersas em um fluido multi-composto, geralmente um solvente como água, álcool etílico, tolueno, ou outro solvente específico [90]. Por isso analisa-se na Figura 39 como o acoplamento dos modos de onda TM e TE, em função da espessura da camada SiO_2 , é afetado quando a ultima camada da Figura 14 é preenchida com água ($\varepsilon_A = 1,7734$). Note na Figura 39 a mudança do ângulo crítico para $\theta_c \cong 49,56^\circ$, maior que no caso do ar, e os valores maiores de t_{SiO_2} para o acoplamento dos modos de onda guiados.

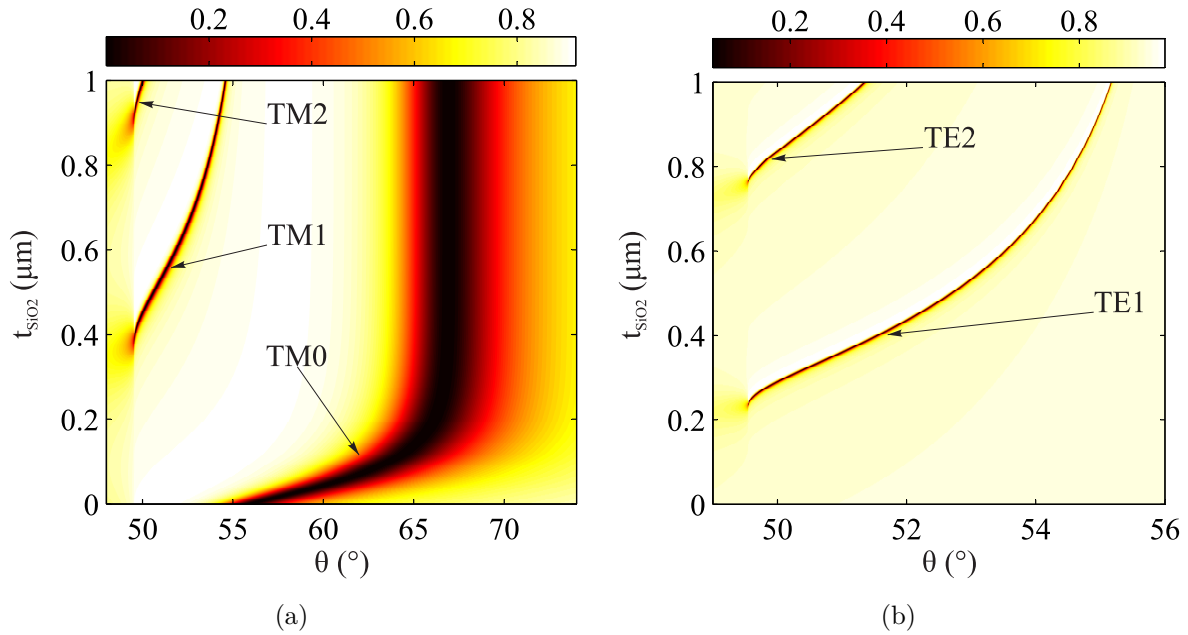


Figura 39 – Tendência da refletividade angular (a) TM e (b) TE, em função da espessura de t_{SiO_2} na estrutura do sensor sem as AuNps, quando a ultima camada é preenchida com água.

Note na Figura 39(a) o elevado deslocamento do modo de onda TM0 para valores pequenos de t_{SiO_2} , assim como ocorre para a ultima camada com ar (Figura 37). Além disso, na Figura 39(a) são observados os modos guiados TM1 e TM2 para $t_{\text{SiO}_2} \geq 395$ nm e $t_{\text{SiO}_2} \geq 924$ nm, enquanto que os modos TE1 e TE2, na Figura 39(b), são acoplados para $t_{\text{SiO}_2} \geq 245$ nm e $t_{\text{SiO}_2} \geq 774$ nm, respectivamente. Desta forma, o ajuste da espessura t_{SiO_2} , para que se observe pelo menos um modo guiado tanto em TM quanto em TE, deve ser aproximadamente maior que 400 nm. Para ambas as polarizações a diferença nos valores de t_{SiO_2} entre a excitação de dois modos guiados é aproximadamente 529 nm, valor maior que o observado na Figura 37.

Na Figura 40 mostra-se a posição angular do ponto de máximo acoplamento dos modos de onda da Figura 39 em função de t_{SiO_2} , em comparação com as curva de posição angular dos modos na Figura 38. Note que o deslocamento angular dos modos com sensor em contato com água é bastante semelhante à situação com ar, destacando a invariabilidade do modo TM0 para valores de t_{SiO_2} a partir de 500 nm, sendo a faixa de

variação angular mais reduzida devido a maior valor do ângulo crítico, o que resulta em melhor sensibilidade dos modos analisados.

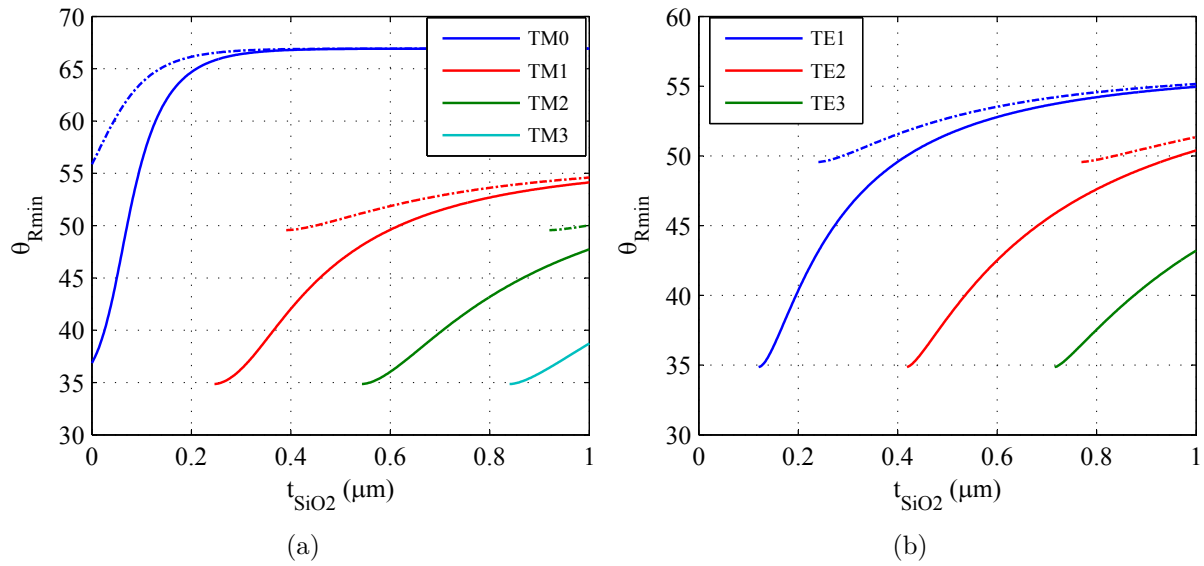


Figura 40 – Comparação das curvas de posição angular dos modos de onda (a) TM e (b) TE, em função de t_{SiO_2} , observados na Figura 37 (linhas solidas) e observados na Figura 39 (linhas tracejadas).

4.3 Sensibilidade ao Arranjo de Nanopartículas Metálicas

Nesta seção analisa-se a sensibilidade da resposta do sensor SPR aos parâmetros do arranjo periódico de nanopartículas metálicas, a partir das alterações na curva de refletividade angular. São utilizados os pontos de máximo acoplamento dos modos de onda, excitados tanto em TM quanto em TE, para avaliar a sensibilidade do sensor, com isso é possível verificar qual modo de onda é mais sensível às variações no arranjo de AuNps. Avalia-se também como a sensibilidade do sensor ao arranjo de nanopartículas é afetada em função do ajuste da espessura t_{SiO_2} , tendo o objetivo de otimizar a resposta do sensor SPR.

A estrutura do sensor utilizada nesta análise é composta de cinco camadas: prisma (SF4), ouro (46 nm), SiO_2 , AuNps e ar. Como a permissividade efetiva da camada das AuNps depende raio das inserções esféricas e da distância entre elas no arranjo periódico, a análise de sensibilidade é separada em duas partes, sendo uma considerando a variação de a e outra a variação de d .

4.3.1 Sensibilidade ao Raio das Esferas

Na Figura 41 compara-se, com a resposta do sensor sem as nanopartículas, as curvas de refletividade TM e TE para quatro valores diferentes de raio das AuNps, sendo

adotados fixos os valores $d = 50$ nm e $t_{SiO_2} = 400$ nm (definido para garantir o acoplamento de um modo guiado nas polarizações TM e TE). Observe que o aumento de a provoca deslocamento angular acentuado, além da diminuição de R_{min} nos pontos de máximo acoplamento, para os modos guiados nas duas polarizações, enquanto que as mudanças para o modo TM0 na Figura 41(a) são pequenas. Destaca-se na Figura 41(b) um segundo modo guiado para $a \geq 20$ nm, o qual apresenta comportamento semelhante aos observados para TM1 e TE1 para o aumento de a . O módulo do campo magnético deste modo TE para $a = 20$ nm e $a = 30$ nm na Figura 41(b) é apresentado na Figura 42, onde se pode observar um perfil semelhante ao modo TE2 com intensidade de campo bastante elevada na camada das AuNps na Figura 42(a) e que diminui na Figura 42(b), devido a largura maior da camada efetiva de AuNps e maior decaimento do campo.

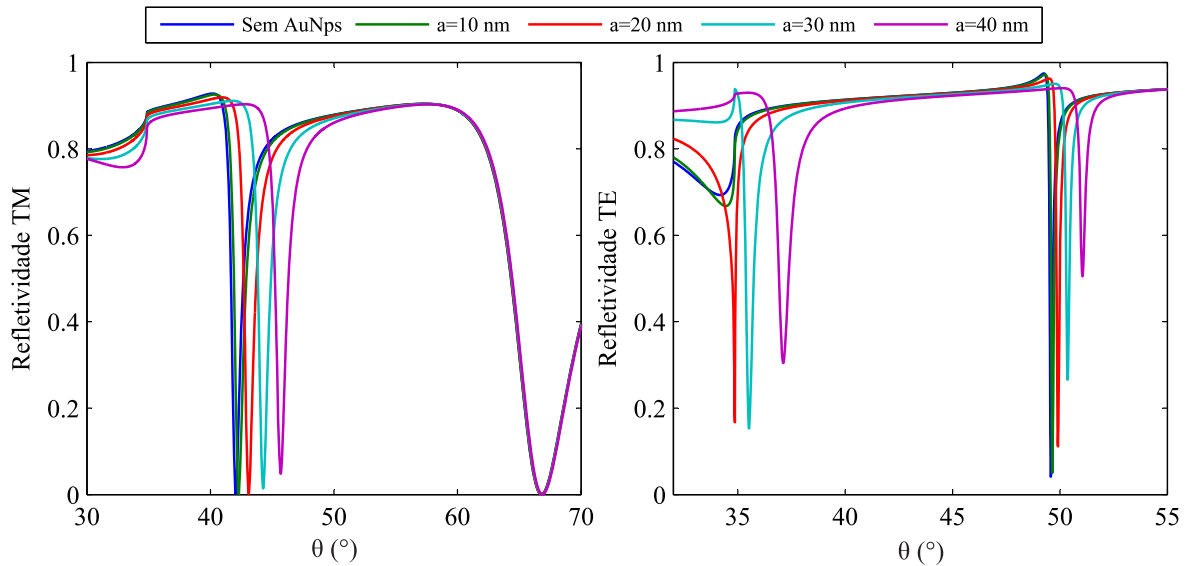


Figura 41 – Curvas de refletividade (a) TM e (b) TE para diferentes valores de raio a das AuNps em comparação com a resposta do sensor sem as nanopartículas. Os ajustes $d = 50$ nm e $t_{SiO_2} = 400$ nm são fixados.

Uma análise contínua da refletividade TM e TE em função do raio a é apresentado na Figura 43, onde se destaca na Figura 43(a) a invariabilidade do modo TM0 e o deslocamento angular do modo TM1, já na Figura 43(b), observa-se o deslocamento angular e redução do valor de R_{min} no máximo acoplamento do modo TE1, sendo esse comportamento também observado para o modo TE2 cujo acoplamento ocorre devido ao aumento do raio das AuNps a partir de 22 nm. Para simplificar as informações contidas nos gráficos de análise contínua da Figura 43, na Figura 44 mostra-se na forma de curva a posição angular θ_{Rmin} e o valor de R_{min} para os pontos de máximo acoplamento dos modos de onda TM1, TE1 e TE2, sendo a observação de R_{min} importante para indicar o acoplamento ou desacoplamento do modo de onda.

Note na Figura 44 que aumento do raio das AuNps tende a reduzir a intensidade do acoplamento dos modos de onda, sendo este efeito mais intenso para os modos excitados

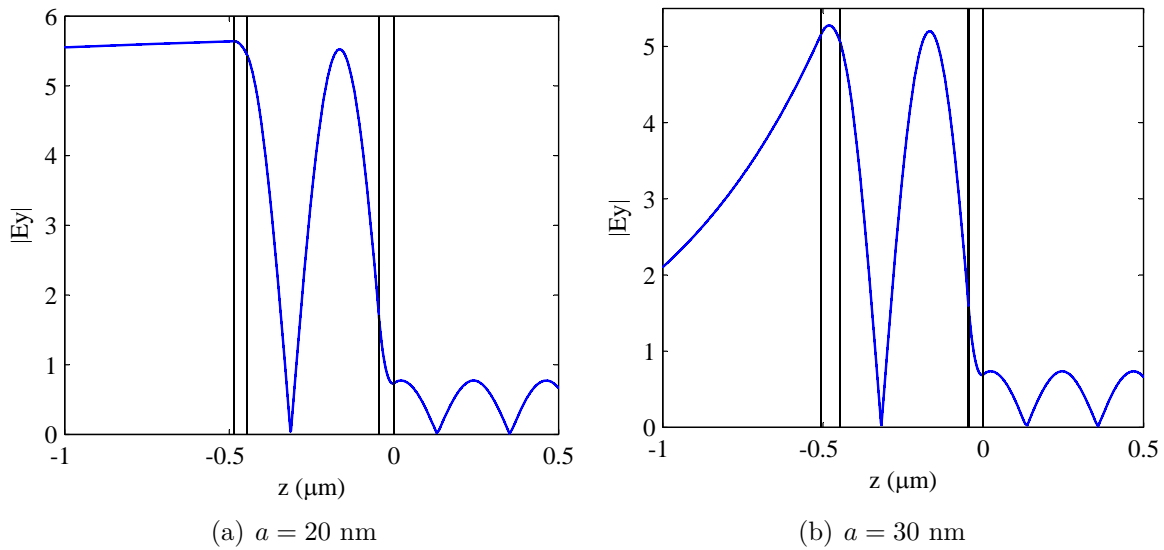


Figura 42 – Módulo do campo E_y para os ponto de máximo acoplamento do modo TE que surge devido ao aumento de a na Figura 41(b): (a) curva $a = 20 \text{ nm}$ em $\theta = 34,86^\circ$ e (b) curva $a = 30 \text{ nm}$ em $\theta = 35,52^\circ$.

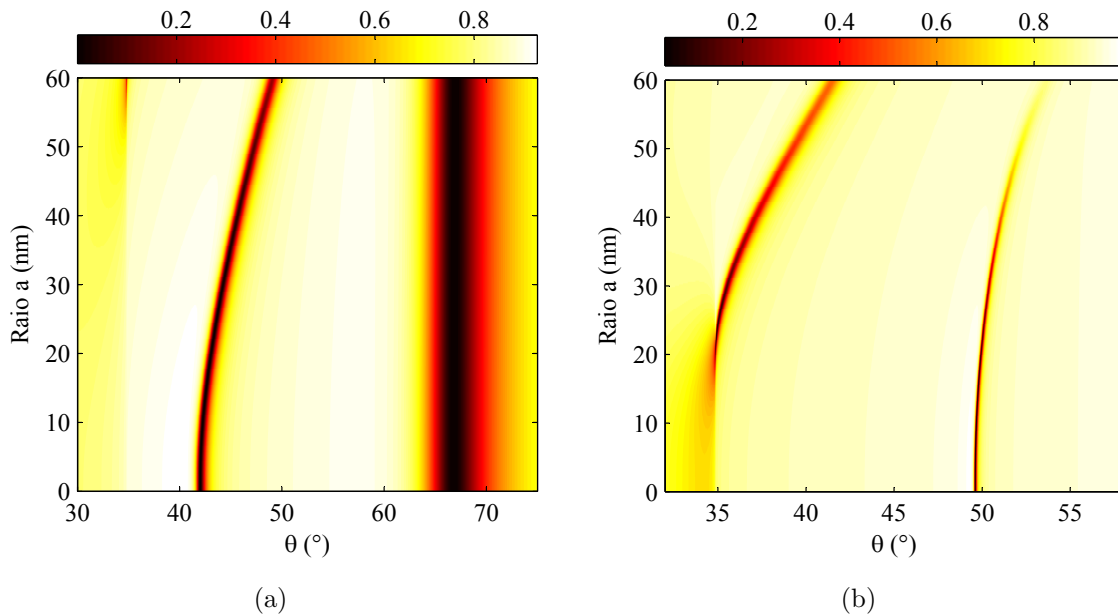


Figura 43 – Análise contínua das curvas de refletividade (a) TM e (b) TE em função do raio a das nanopartículas. Os ajustes $d = 50 \text{ nm}$ e $t_{SiO_2} = 400 \text{ nm}$ são fixados.

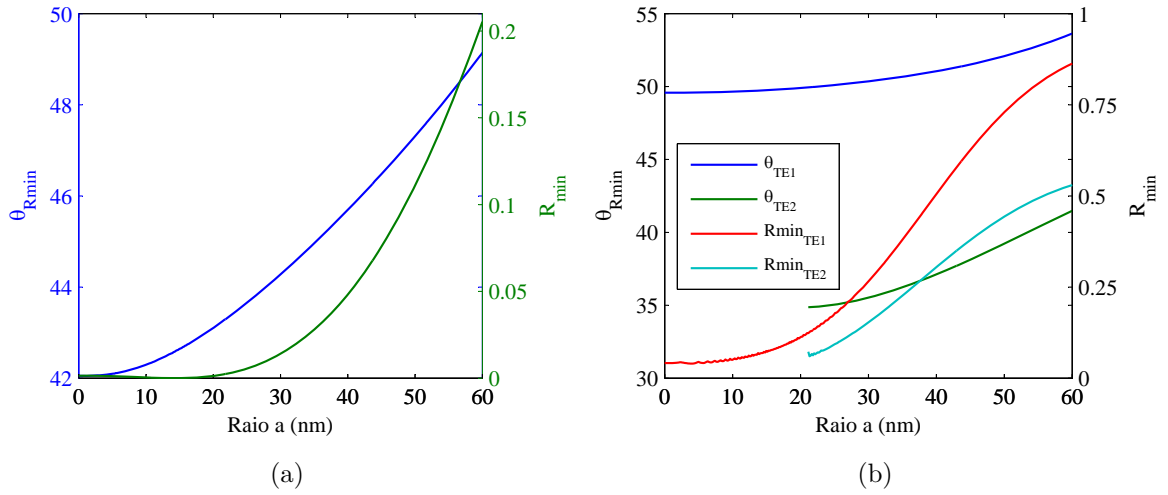


Figura 44 – Curvas da posição angular θ_{Rmin} e o valor R_{min} para os pontos de máximo acoplamento dos modos de onda (a) TM1 e (b) TE2 e TE2, observados na Figura 43.

em TE. Quanto aos deslocamentos angulares, o modo de onda TM1 apresentam valores maiores em relação aos modos TE, o que representa maior sensibilidade do modo TM ao raio da nanopartículas. As curvas apresentadas na Figura 44 permitem analisar, de forma comparativa, as possíveis variações no comportamento dos modos de onda em função de a quando o a distância entre as nanopartículas ou a espessura da camada SiO_2 é alterada.

Primeiramente analisando a espessura t_{SiO_2} , apresenta-se na Figura 45(a) as curvas de θ_{Rmin} e na Figura 45(b) as curvas de R_{min} no máximo acoplamento modo TM1 em função do raio a das AuNps, sendo cada curva obtida com um valor diferente para o ajuste de t_{SiO_2} , indicado na legenda. A distância entre as AuNps no arranjo é mantida constante em $d = 50$ nm. Os resultados desta mesma análise para os modos TM2, TE1 e TE2 são apresentados nas Figuras 46, 47 e 48, respectivamente.

A sensibilidade do modo de onda está diretamente relacionada com a inclinação da curva posição angular θ_{Rmin} em relação ao parâmetro raio a , neste caso. Desta forma, observa-se nas Figuras 45-48 que em geral os modos de onda guiados TM e TE têm sua sensibilidade ao raio da AuNps reduzida com o aumento da espessura t_{SiO_2} , assim como foi observado para o modo TM0 em [15]. Além disso, o aumento de t_{SiO_2} também implica na maior redução do acoplamento dos modos de onda em função de a . Note na Figura 46(a) que no ajuste $t_{\text{SiO}_2} = 500$ nm é possível observar o acoplamento do modo TM2 para valores grandes o suficiente da espessura t_{AuNps} , assim como descrito para o modo TE2 a partir das curvas de refletividade na Figura 41(b).

A análise nas Figuras 45-48 permite identificar a espessura t_{SiO_2} para a qual determinados modos de onda apresentam maior sensibilidade ao raio das AuNps. Tomando como referência os modos guiados TM, para o ajuste $t_{\text{SiO}_2} = 300$ nm encontra-se a maior

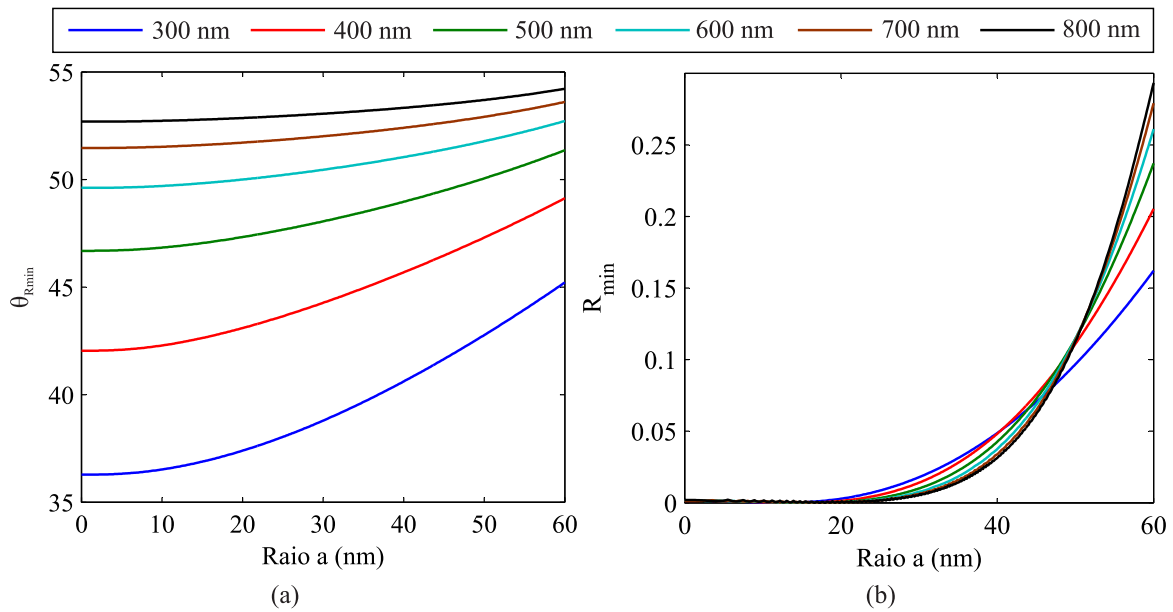


Figura 45 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) R_{min} nos pontos de máximo acoplamento do modo TM1 em função de a , para diferentes valores de t_{SiO_2} . A distância entre as AuNps no arranjo é fixada em 50 nm.

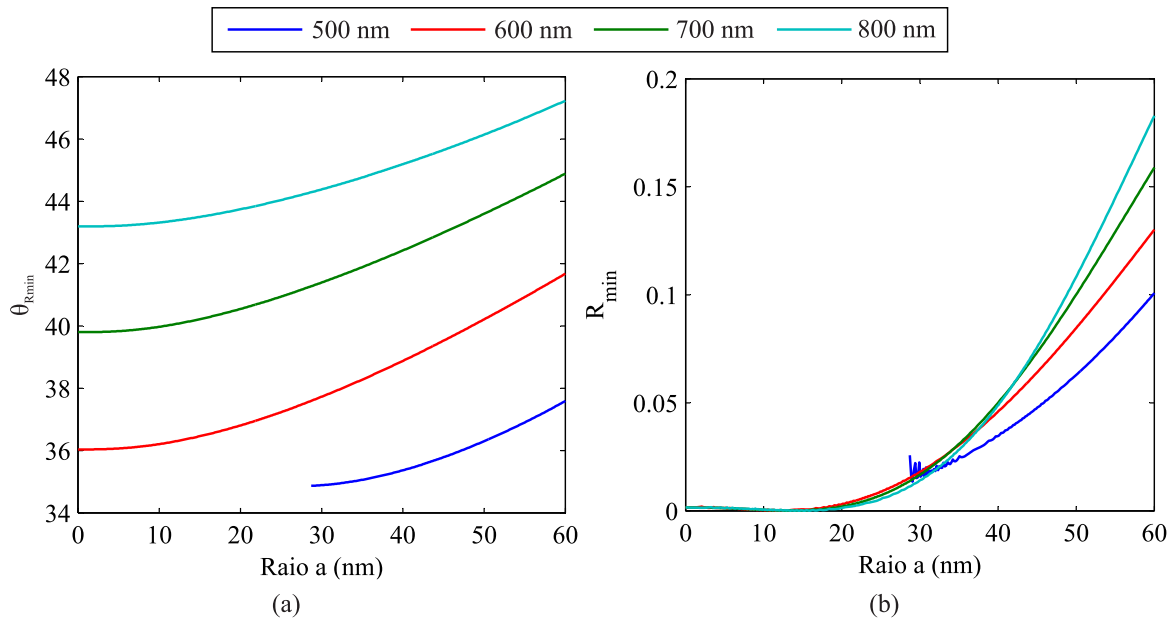


Figura 46 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) R_{min} nos pontos de máximo acoplamento do modo TM2 em função de a , para diferentes valores de t_{SiO_2} . A distância entre as AuNps no arranjo é fixada em 50 nm.

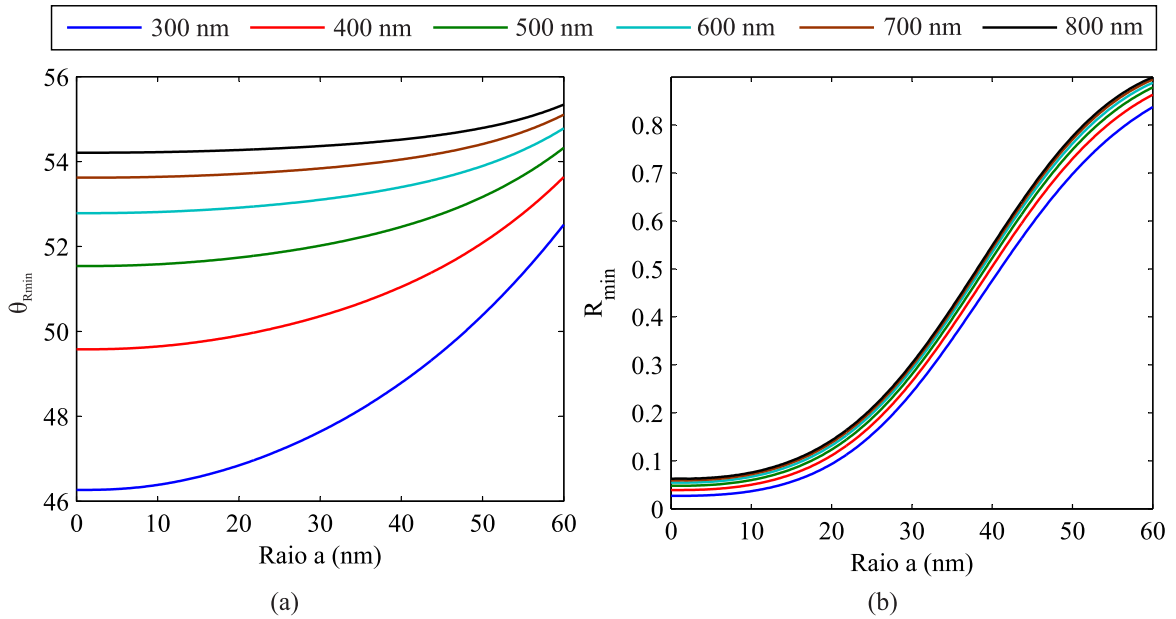


Figura 47 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) R_{min} nos pontos de máximo acoplamento do modo TE1 em função de a , para diferentes valores de t_{SiO_2} . A distância entre as AuNps no arranjo é fixada em 50 nm.

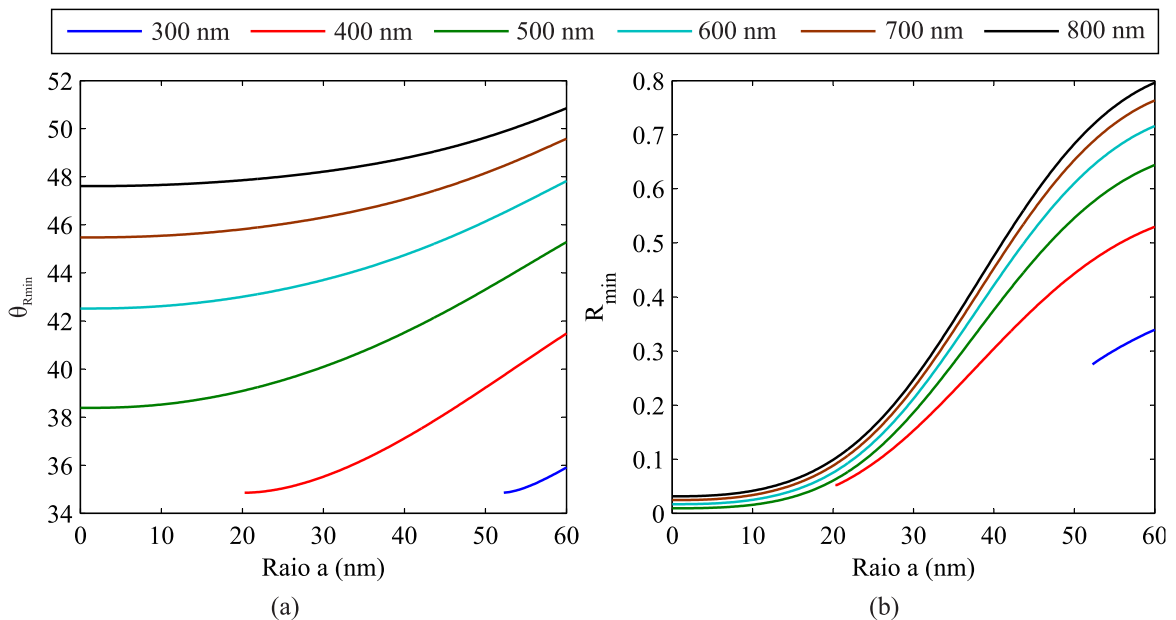


Figura 48 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) R_{min} nos pontos de máximo acoplamento do modo TE2 em função de a , para diferentes valores de t_{SiO_2} . A distância entre as AuNps no arranjo é fixada em 50 nm.

sensibilidade do modo TM1, provocando um deslocamento angular total de $8,93^\circ$ no intervalo $0 \leq a \leq 60$ nm. Já o modo TM2 apresenta maior sensibilidade para $t_{SiO_2} = 600$ nm, quando o valor total de $\Delta\theta$ no intervalo de a analisado é de $5,64^\circ$.

Para os modos TE, o ajuste $t_{SiO_2} = 300$ nm provoca o valor total de $\Delta\theta$ de $6,25^\circ$ para o modo TE1, enquanto que no ajuste $t_{SiO_2} = 600$ nm o modo TE2 apresenta valor total de $\Delta\theta = 5,3^\circ$. Desta forma, é possível afirmar que o modo TM1 é mais sensível ao raio das AuNps que o modo TM2 quando a estrutura do sensor é ajustada para melhor desempenho individual dos mesmos. Por esse motivo, as demais análises deste trabalho serão desenvolvidas para o ajuste $t_{SiO_2} = 300$ nm e, portanto, serão baseadas nos modos TM1 e TE1. Sendo importante comentar que o valor $t_{SiO_2} = 300$ nm é bastante próximo ao mínimo ajuste de t_{SiO_2} que permite o acoplamento do modo TM1, como se verifica na Figura 34(a). De forma análoga, pode-se definir o ajuste $t_{SiO_2} = 500$ nm por meio da Figura 39, de forma o modo TM1 apresente elevada sensibilidade ao raio das nanopartículas quando as mesmas são diluídas em água.

Analisando agora a distância d entre as nanopartículas, apresenta-se na Figura 49(a) as curvas de θ_{Rmin} e na Figura 49(b) as curvas de R_{min} nos pontos de máximo acoplamento modo TM1 em função do raio a das AuNps, sendo cada curva obtida para o valor de d indicado na legenda. Os valores de d foram limitado ao mínimo de 25 nm para que a interação do campo das AuNps não cause erros muito elevados nos resultados analíticos. Os resultados desta mesma análise para o modo TE1 são apresentados na Figura 50.

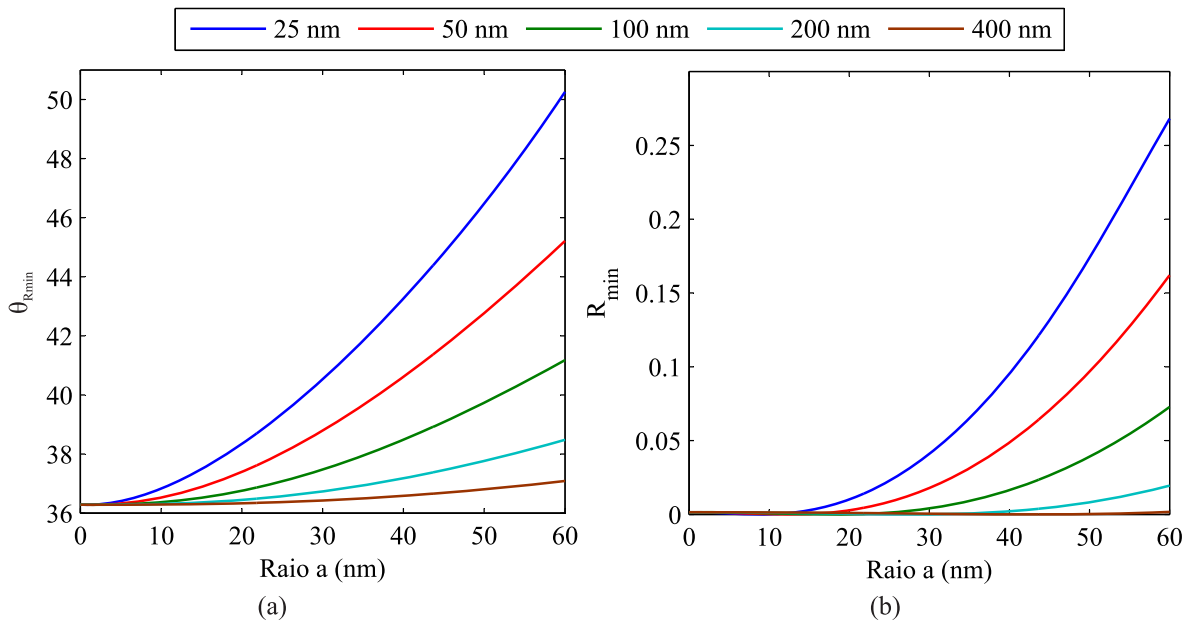


Figura 49 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) R_{min} nos pontos de máximo acoplamento do modo TM1 em função de a , para diferentes valores de d . A espessura t_{SiO_2} é fixada em 300 nm.

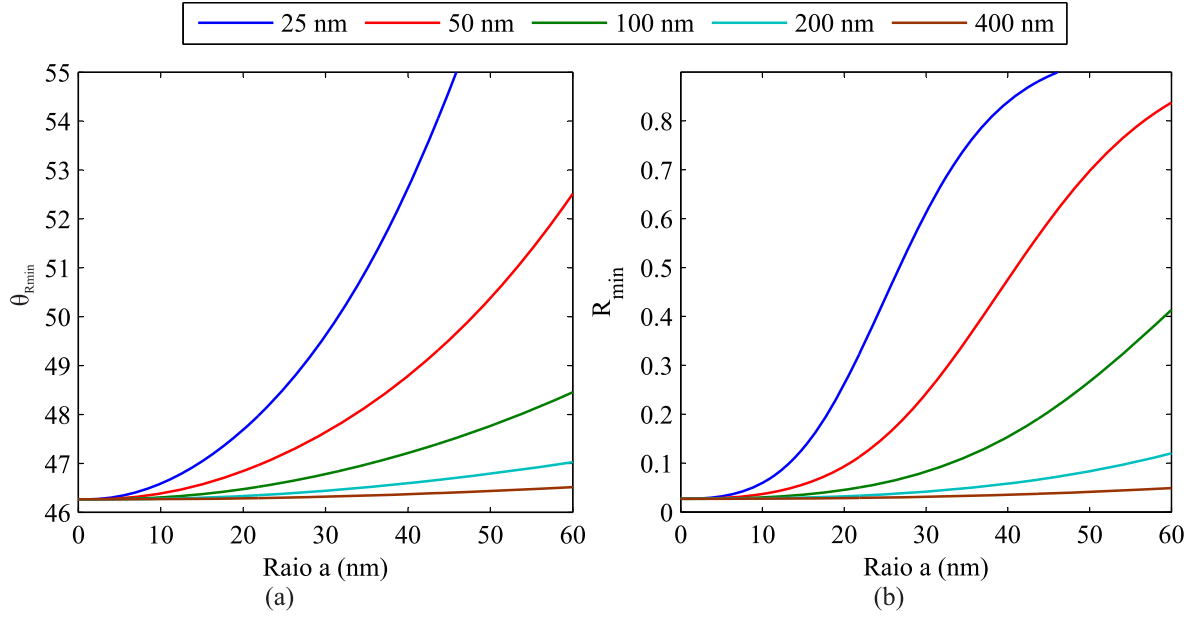


Figura 50 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) R_{min} nos pontos de máximo acoplamento do modo TE1 em função de a , para diferentes valores de d . A espessura t_{SiO_2} é fixada em 300 nm.

Em geral, para os modos guiados analisados, o aumento da distância entre as AuNps diminui a sensibilidade ao raio a , visto que os valores de $\Delta\theta$ em função de a diminuem. Além disso, o comportamento característico de redução do acoplamento dos modos de onda (R_{min}) para valores maiores de raio, torna-se menos acentuado para maiores valores de d . Comparando os modos guiados analisados nas Figuras 49 e 50, observa-se que a mudança nos valores de d afeta mais intensamente o modo TE1, principalmente quanto aos valores de R_{min} .

Note na Figura 50 a descontinuidade das curvas θ_{Rmin} e R_{min} , com $d = 25$ nm, para valores de $a > 45$ nm. Isso ocorre devido ao desacoplamento do modo TE1 para estas condições, o que pode ser melhor observado por meio do gráfico de cores da Figura 51 que mostra a tendência das curvas de refletividade TE em função de a para $t_{SiO_2} = 300$ nm e $d = 25$ nm. Note que a região escura que indica o acoplamento do modo TE1 desaparece para valores de $a > 45$ nm.

4.3.2 Sensibilidade à Distância entre as Esferas

Na Figura 52 compara-se, com a resposta do sensor sem as nanopartículas, as curvas de refletividade TM e TE para cinco valores diferentes de d , sendo fixos os valores de raio das AuNps em $a = 20$ nm e de espessura da camada de SiO₂ em $t_{SiO_2} = 300$ nm. Observe que o aumento de d desloca o ponto de máximo acoplamento dos modos TM1 e TE1 à esquerda, sendo a curva sem AuNps o limite quando $d \rightarrow \infty$, o que caracteriza uma concentração de nanopartículas desprezível sobre o sensor. Note na Figura 52(b) que o

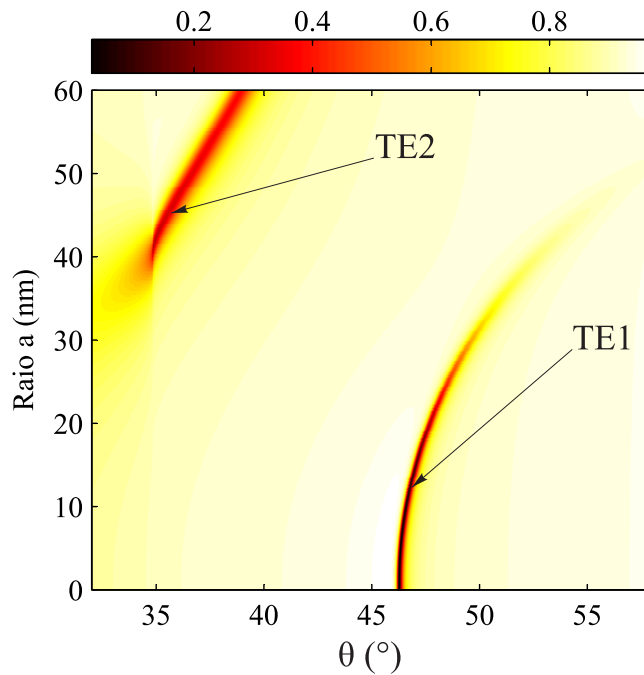


Figura 51 – Curvas de refletividade TE em função do raio a , a intensidade R é indicada pelas cores. Os ajustes $t_{SiO_2} = 300$ nm e $d = 25$ nm são fixados.

valor de R_{min} para o modo TE2 diminui com valores maiores de d , assim como observado para na Figura 50 na seção 4.3.1. Esse efeito também é observado para o modo TM1 só que para valores bem menores de R_{min} .

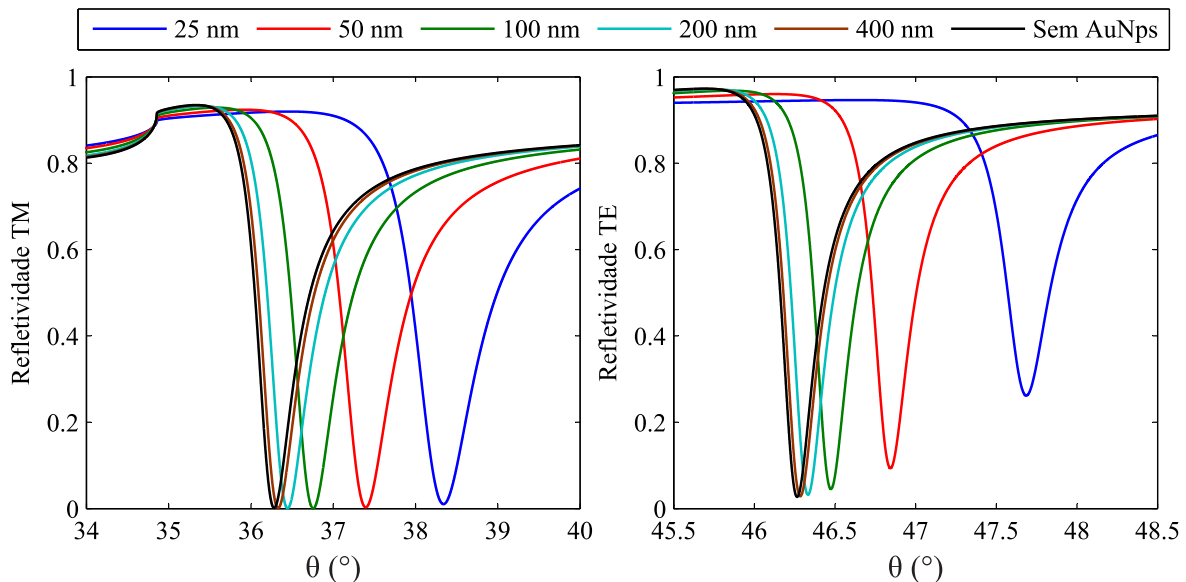


Figura 52 – Curvas de refletividade (a) TM e (b) TE para diferentes valores de distância d entre as AuNps, em comparação com a resposta do sensor sem as nanopartículas. Os ajustes $a = 20$ nm e $t_{SiO_2} = 300$ nm são fixados.

A análise contínua das curvas de refletividade TM e TE em função da distância d é apresentada na Figura 53, na forma de gráfico de cores, sendo fixados o ajuste $a = 20$

nm no arranjo de AuNps e $t_{SiO_2} = 300$ nm na estrutura multicamada do sensor. Note o deslocamento angular dos pontos θ_{Rmin} em função de d e que a variação de R_{min} , para ambos os modos de onda na Figura 53, é de difícil percepção visual. Para simplificar a análise contínua da Figura 53, apresenta-se na Figura 54 as curvas de θ_{Rmin} e R_{min} para os pontos de máximo acoplamento dos modos de onda TM1 e TE1 em função de d .

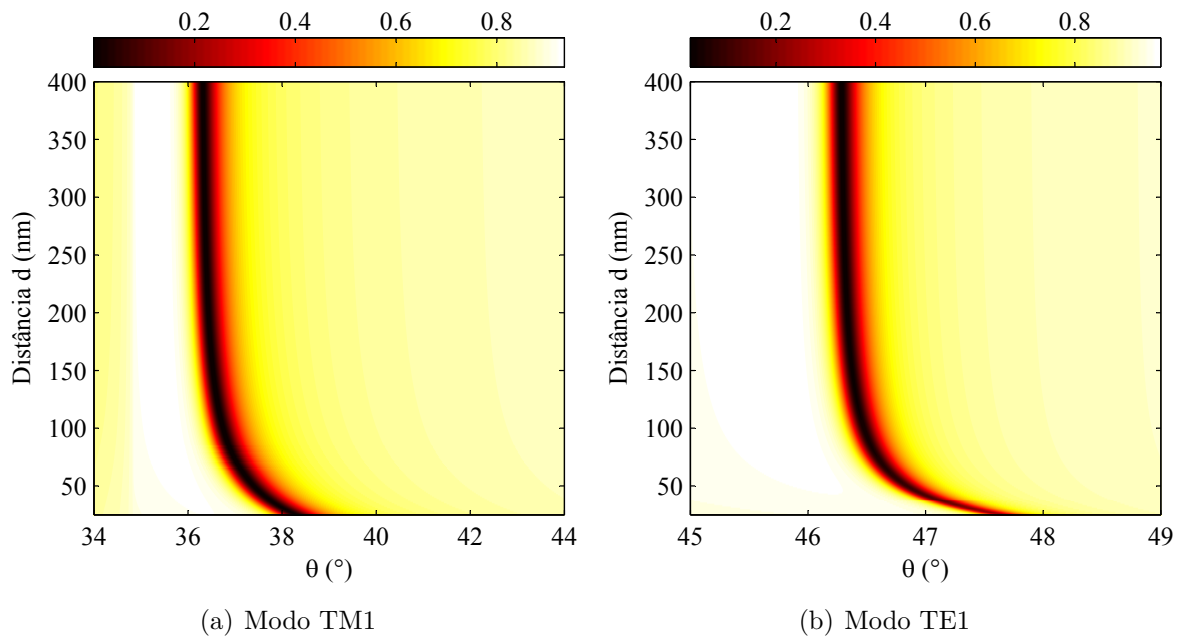


Figura 53 – Análise contínua das curvas de refletividade (a) TM e (b) TE em função da distância d entre as nanopartículas. Os ajustes $a = 20$ nm e $t_{SiO_2} = 300$ nm são fixados.

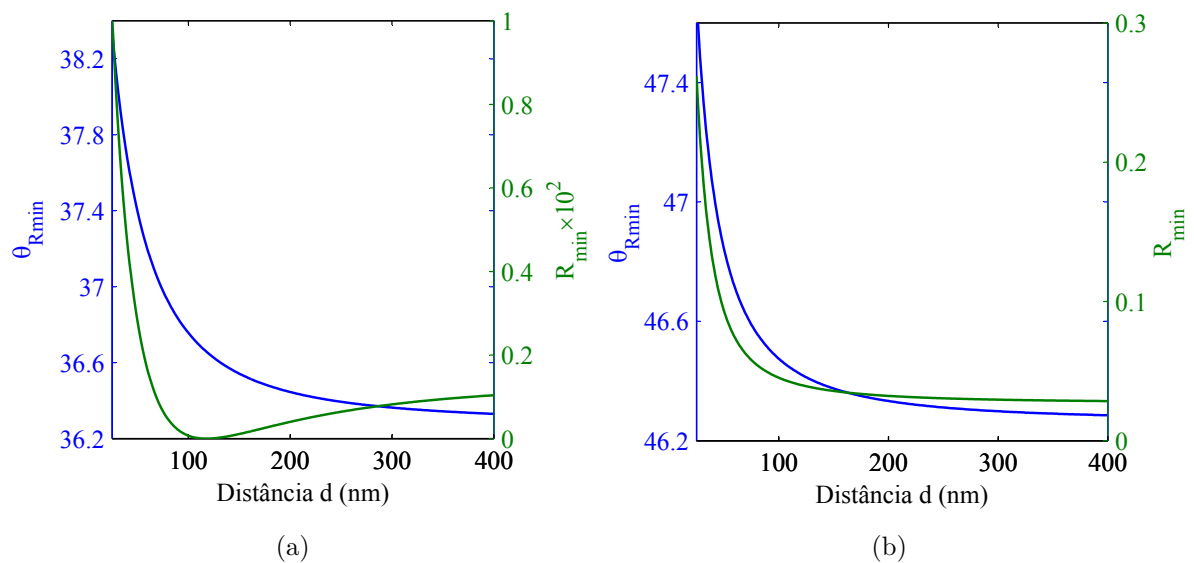


Figura 54 – Curvas da posição angular θ_{Rmin} e o valor R_{min} para os pontos de máximo acoplamento dos modos de onda (a) TM1 e (b) TE2 e TE2, observados na Figura 43.

Note na Figura 54 que aumento da distância d entre as AuNps tende a deslocar o ponto de máximo acoplamento para valores menores de θ , além de reduzir os valores de R_{min} . As curvas de R_{min} em função de d , dos modos TM1 e TE1 na Figura 54, apresentam taxa de variação (sensibilidade) muito próxima de θ_{Rmin} devido aos perfis das curvas, desta forma, a variável R_{min} pode ser utilizada como informação adicional para monitorar as variações no arranjo periódico. É importante destacar que o uso da variável R_{min} é limitado aos modos TE e em condições de elevada concentração de nanopartículas imobilizadas sobre o sensor (pequenos valores de d em relação ao raio das AuNps), pois os valores de R_{min} para outras condições são muito pequenos (menores que 0,1), como observado nos resultados anteriormente apresentados. Sendo assim, a medição de R_{min} pode ser prejudicada por limitações experimentais, o que inviabiliza a utilização desta informação.

No intervalo de d avaliado na Figura 54, os valores totais de $\Delta\theta$ para os modos TM1 e TE1 são $-2,01^\circ$ e $-1,4^\circ$ (o negativo representa deslocamento angular para esquerda da curva R inicial), respectivamente, o que significa maior sensibilidade do parâmetro θ_{Rmin} à variação da distância entre as nanopartículas para o modo TM1. De forma semelhante ao realizado na seção 4.3.1, analisa-se agora a influência do parâmetro t_{SiO_2} e do raio das nanopartículas a na sensibilidade dos modos de onda ao parâmetro d .

Para análise da influência da espessura t_{SiO_2} , apresenta-se na Figura 55(a) as curvas de θ_{Rmin} no máximo acoplamento de TM1 em função de d , sendo cada curva obtida para o valor de t_{SiO_2} indicado na legenda e a é mantido constante em 20 nm. As curvas de θ_{Rmin} foram deslocadas em relação à posição inicial do máximo acoplamento dos modos de onda (θ_i - indicados na Figura 55(a)) na condição $a = 20$ nm, $t_{SiO_2} = 300$ nm e $d = 25$ nm, para que se possa comparar os deslocamentos angulares $\Delta\theta$. Os resultados desta análise para o modo TE1 são apresentados na Figura 55(b), sendo as curvas de R_{min} para este modo de onda apresentados na Figura 55(c). As curvas de R_{min} para o modo TM1 foram omitidas devidos aos valores pequenos desta variável observados na Figura 54(a).

Note na Figura 55(a) que o aumento de t_{SiO_2} de 300 nm para 350 nm provoca um aumento da sensibilidade do modo TM1 ao parâmetro d , sugerindo que o ajuste de t_{SiO_2} neste intervalo pode melhorar a resposta do sensor em relação ao modo TM1, visto que para valores de t_{SiO_2} maiores que 350 nm a sensibilidade do modo TM1 é reduzida. Por meio da Figura 55(b) observa-se que qualquer aumento em t_{SiO_2} provoca redução na sensibilidade do modo TE1 em relação ao parâmetro distância d . Além disso, nota-se que os valores de R_{min} do modo TE1 na Figura 55(c) são fracamente afetados pelo aumento de t_{SiO_2} , embora sua tendência seja melhorar o acoplamento do modo, pois valores ligeiramente menores de R_{min} são observados. Desta forma, convém definir a espessura t_{SiO_2} entre 300 nm e 350 nm para otimizar o desempenho do modo TM1, mais sensível que o modo TE1 tanto ao parâmetro a quanto à distância d , na condição em que as nanopartículas são envolvidas por ar. Conclusão semelhante é esperada para a condição em que as AuNps são

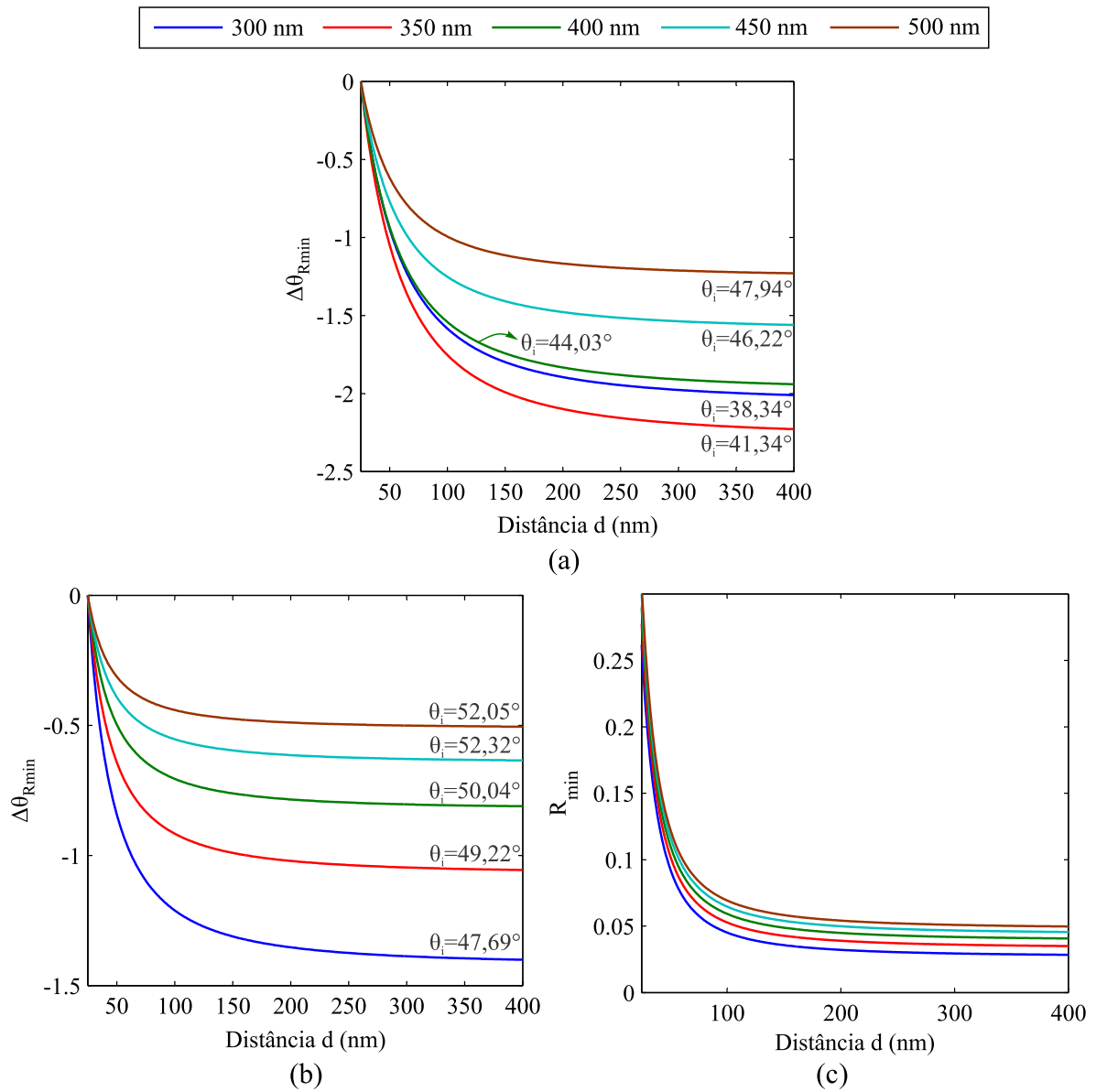


Figura 55 – Curvas de θ_{Rmin} para os modos (a) TM1 e (b) TE1, e (c) curvas de R_{min} para o modo TE1 em função da distância d , para diferentes valores de t_{SiO_2} . O raio das AuNps no arranjo é fixado em 20 nm.

imersas em água.

Analisando agora a influência do raio a das nanopartículas na sensibilidade ao parâmetro d , apresenta-se na Figura 56(a) as curvas de θ_{Rmin} e na Figura 56(b) as curvas de R_{min} nos pontos de máximo acoplamento modo TM1 em função de d , sendo cada uma obtida para o ajuste indicado de d na legenda. Os resultados desta mesma análise para o modo TE1 são apresentados na Figura 57. Para as análises das Figuras 56 e 57 a espessura da camada de SiO₂ na estrutura do sensor é fixada em 300 nm.

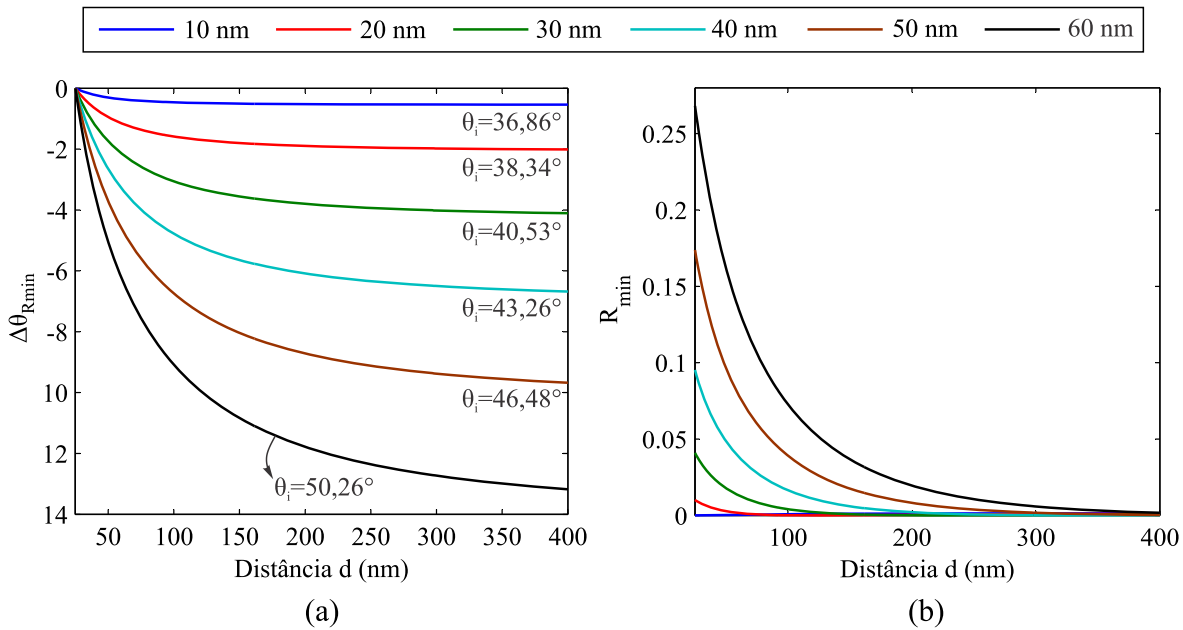


Figura 56 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) R_{min} nos pontos de máximo acoplamento do modo TM1 em função de d , para diferentes valores de a . A espessura t_{SiO_2} é fixada em 300 nm.

Note na Figura 56(a) que a resposta angular do modo TM1 em função da distância d , isto é, a curva de θ_{Rmin} , tende a ficar mais sensível com o aumento do raio das AuNps. Além disso, para o mesmo valor de d , valores maiores de a deslocam o ponto de máximo acoplamento do modo TM1 para valores maiores de θ , como destacado na Figura 56(a). Esta característica também foi observada na Figura 44(a). Na Figura 56(b) observa-se que os valores inicial de R_{min} aumentam para valores maiores de a , reduzindo o acoplamento do modo TM1, assim como também observado na Figura 44(a).

Para o modo TE1, a resposta angular na Figura 57(a) apresenta características semelhantes às descritas para o modo TM1, em relação à Figura 56(a), mas difere-se para os valores de $a = 50$ nm e $a = 60$ nm cujas curvas não iniciam em $d = 25$ nm. Isso ocorre devido ao não acoplamento do modo TE1 com $a = 50$ nm ou $a = 60$ nm quando a distância entre as AuNps no arranjo é muito pequena (por exemplo $d < 50$ nm). O não acoplamento do modo TE1 nas referidas condições, pode também ser observado pelos valores de R_{min} próximos a 0,9 na Figura 57(b), o que configura um acoplamento quase

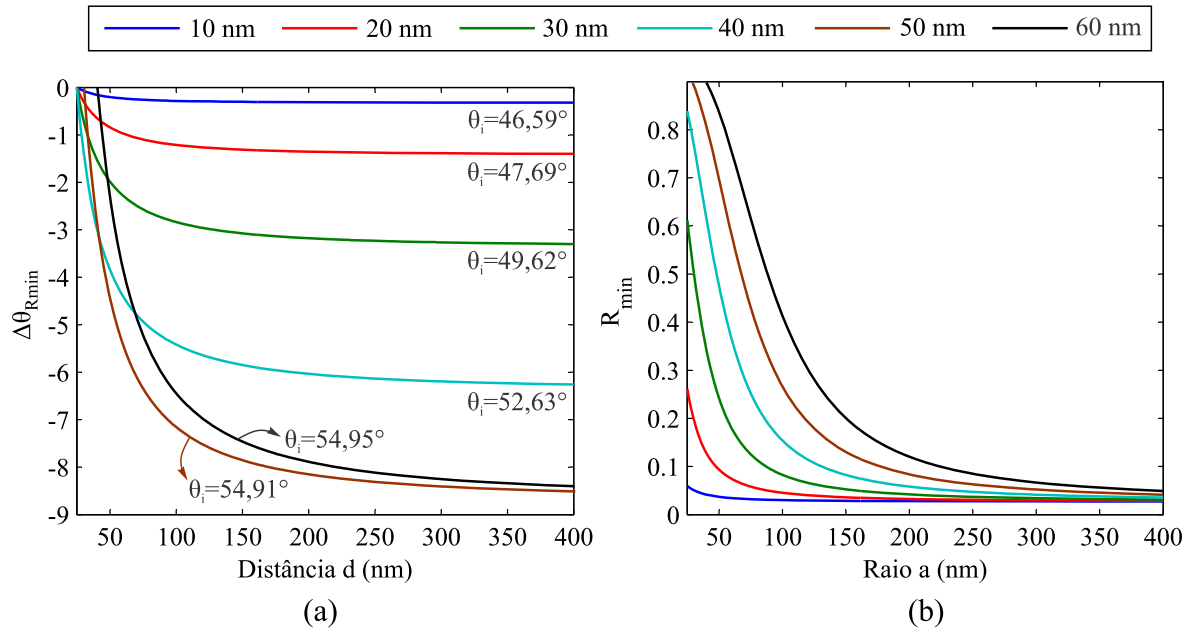


Figura 57 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) R_{min} nos pontos de máximo acoplamento do modo TE1 em função de d , para diferentes valores de a . A espessura t_{SiO_2} é fixada em 300 nm.

desprezível do modo de onda. Para melhor enfatizar esse fenômeno, observe o gráfico de cores das curvas de refletividade R em função de d na Figura 57(b), onde os ajustes $a = 60$ nm e $t_{SiO_2} = 300$ nm são fixados, no qual a região escura que configura o acoplamento do modo TE1 surge apenas para $d > 50$ nm.

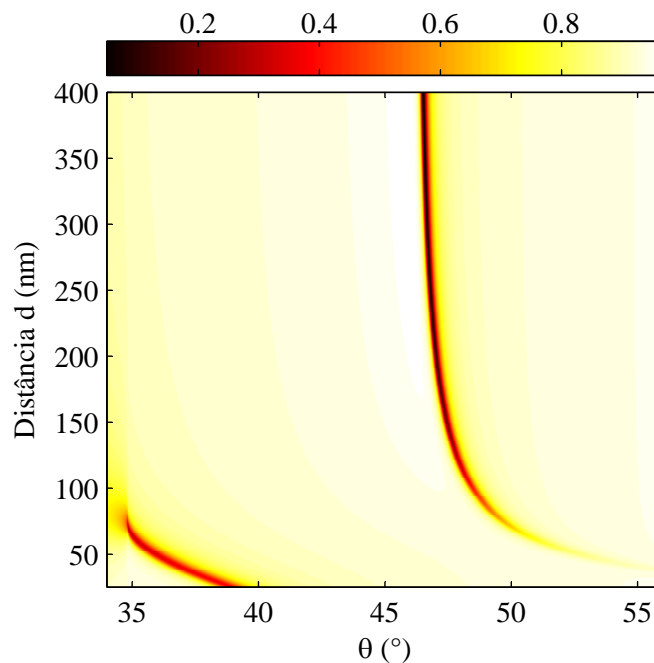


Figura 58 – Curvas de refletividade TE em função da distância d , a intensidade R é indicada pelas cores. Os ajustes $t_{SiO_2} = 300$ nm e $a = 60$ nm são fixados.

4.4 Sensibilidade ao Arranjo de Nanopartículas tipo *Core-Shell*

Analisa-se a nesta seção como a presença de uma casca dielétrica de espessura b sobre as nanopartículas metálicas do arranjo periódico, pode alterar a sensibilidade do sensor aos parâmetros raio a (seção 4.3.1) e da distância d (seção 4.3.2) anteriormente analisados. Neste caso, as nanopartículas analisadas são do tipo *core-shell* cuja permissividade efetiva é apresentada na seção 2.4.1. A variação do parâmetro a representa a alteração no tamanho do núcleo das nanopartículas e o parâmetro d representa a distâncias entre as extremidades das mesmas (Figura 17).

Analisa-se primeiramente o efeito do parâmetro b na sensibilidade do sensor ao parâmetro a e, para tanto, toma-se como referência as curvas de posição angular dos modos TM1 e TE1 com $t_{SiO_2} = 300$ nm das Figuras 45 e 47, os quais apresentam maior sensibilidade ao raio a e podem ser associadas ao ajustes $b = 0$ nm na espessura da casca dielétrica. Na Figura 59 apresenta-se as curvas de variação angular ($\Delta\theta$), em relação à posição angular na curva de refletividade sem as nanopartículas, e as curvas de R_{min} , no máximo acoplamento do modo TM1 em função do raio a , para diferentes valores de b . Esta análise é também aplicada no modo TE1, como mostrado na Figura 60.

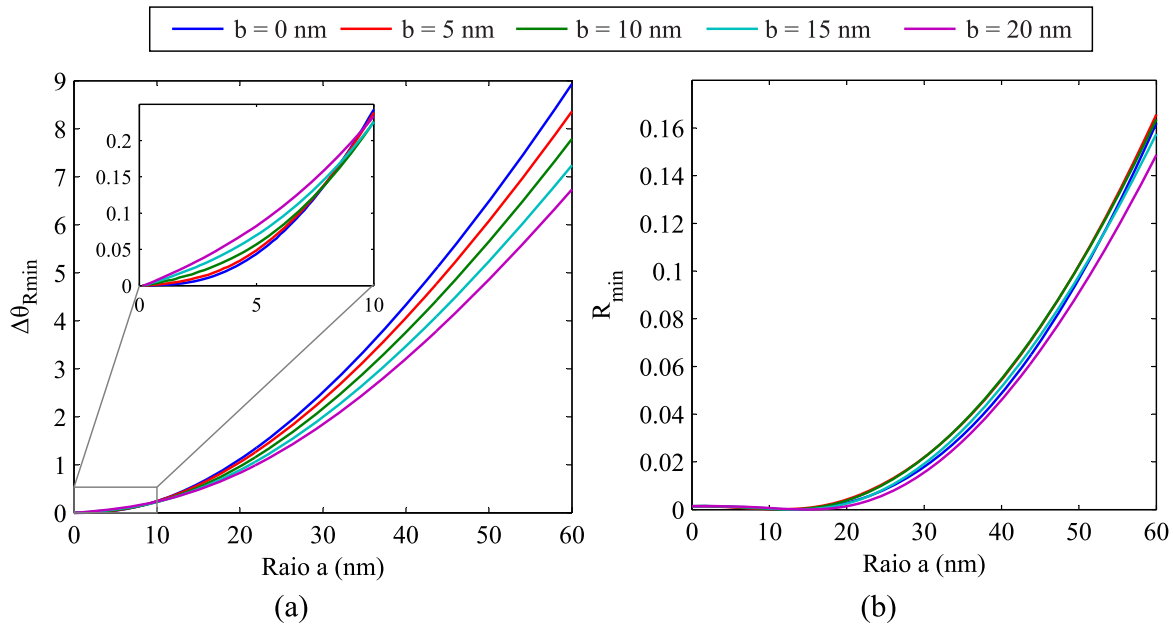


Figura 59 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) de R_{min} para o modo TM1 como função do raio a do núcleo de ouro das esferas, para diferentes valores de b . Os parâmetros $d = 50$ nm e $t_{SiO_2} = 300$ nm são fixados.

Note na Figura 59(a) que o aumento da espessura da casca dielétrica diminui a variação angular do modo TM1 em função do raio a , o que indica redução na sensibilidade do sensor a este parâmetro. Este efeito é mais intenso para valores de raio a maiores que 10 nm, sendo que para valores menores de raio, a tendência com o aumento da espessura dielétrica é o aumento da sensibilidade, como mostrado na inserção da Figura 59(a).

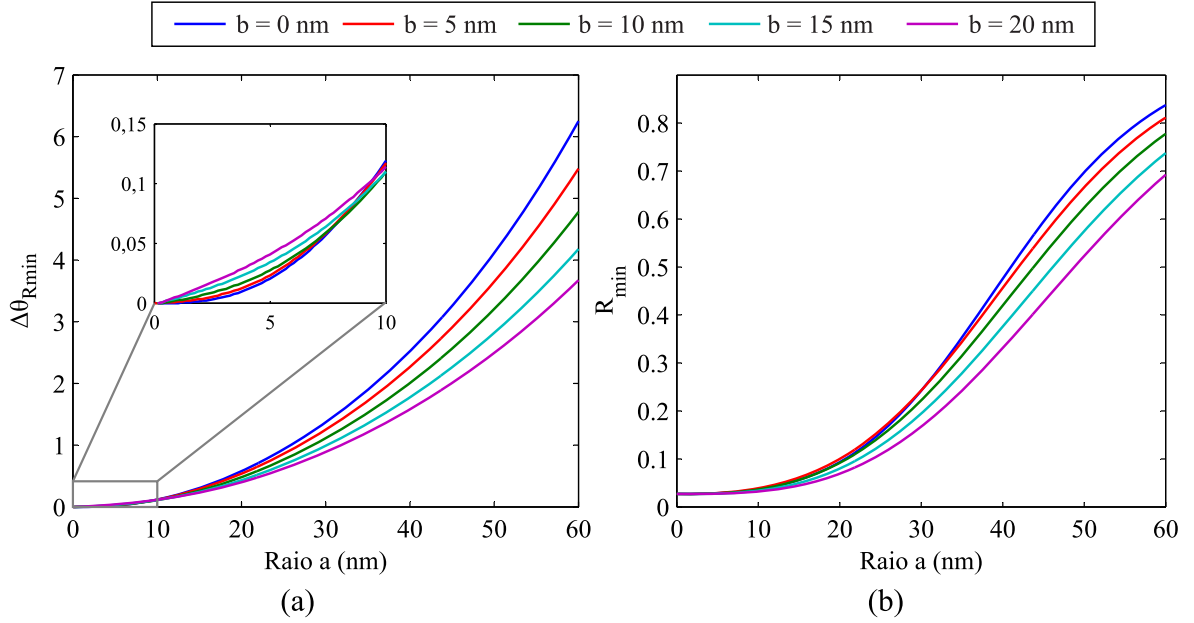


Figura 60 – Curvas de (a) θ_{Rmin} e (b) de R_{min} para o modo TE1 como função do raio a do núcleo de ouro das esferas, para diferentes valores de b . Os parâmetros $d = 50$ nm e $t_{SiO_2} = 300$ nm são fixados.

Analisando as curvas de R_{min} na Figura 59(b), observa-se que o aumento da espessura b , a partir de 5 nm, tende a melhorar a melhor o acoplamento do modo TM1 na estrutura do sensor, visto que valores maiores de R_{min} ocorrem nesta situação.

Comportamento semelhante ao descrito para o modo TM1 a partir da Figura 59, também pode ser observado para o modo TE1 por meio da Figura 60. Pois o modo TE1 apresenta aumento da sensibilidade ao raio a para a faixa $a < 10$ nm e diminuição da mesma para a faixa $a > 10$ nm, como se pode observar na Figura 60(a). E ainda, na Figura 60(b) nota-se que o aumento da espessura da casca dielétrica b , para todos os valores analisados, provoca uma melhora no acoplamento do modo TE1 na estrutura do sensor. Sendo este efeito mais intenso para valores maiores de raio do núcleo de ouro das nanopartículas.

Analisando agora o efeito do parâmetro b na sensibilidade à distância d entre as nanopartículas no arranjo, sendo as curvas de posição angular dos modos TM1 e TE1 com $t_{SiO_2} = 350$ nm da Figura 55 tomadas como referência para comparação, isto é, são associadas ao ajustes $b = 0$ nm na espessura da casca dielétrica. Na Figuras 61 apresenta-se as curvas de variação angular (dadas em relação a posição angular na curva com o menor valor de $d - 25$ nm) e as curvas de R_{min} dos modos TM1 e TM2 em função da distância d , para diferentes valores de b . O raio do núcleo de ouro das nanopartículas é fixado em 20 nm.

Note na Figura 61 que o aumento da espessura da casca dielétrica diminui a variação angular máxima em função de d de ambos os modos TM1 e TM2, o que indica redução na

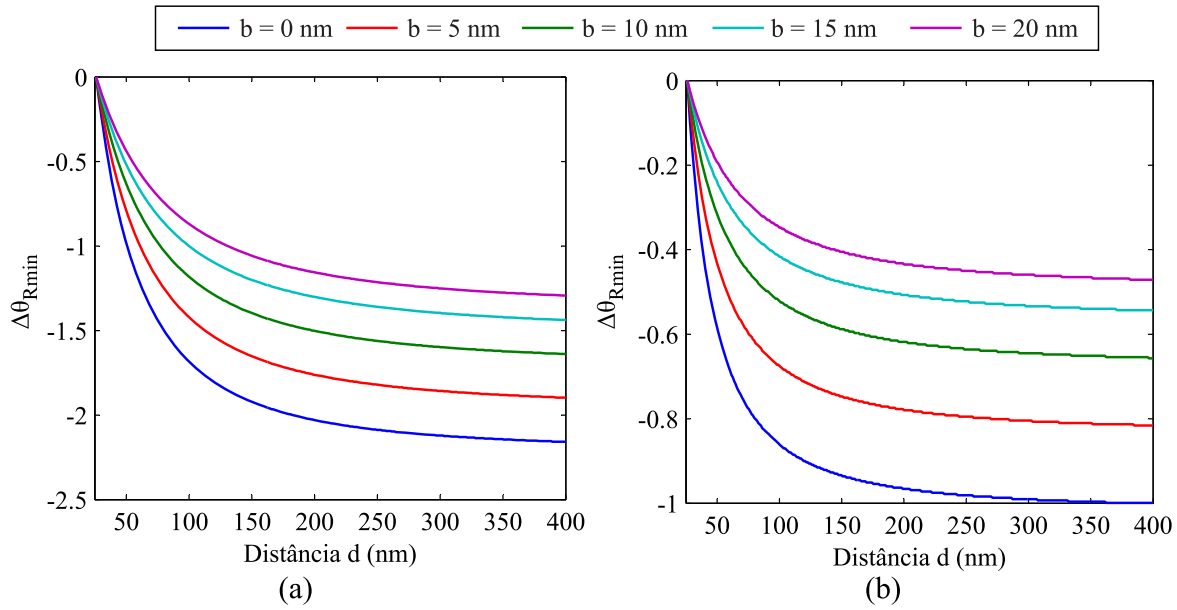


Figura 61 – Curvas de θ_{Rmin} para os modos (a) TM1 e (b) TE1 como função da distância d entre as nanopartículas no arranjo, para diferentes valores de b . Os parâmetros $a = 20$ nm e $t_{SiO_2} = 350$ nm são fixados.

sensibilidade do sensor à distância entre as nanopartículas. Desta forma, pode-se afirmar que a camada dielétrica sobre as nanopartículas em geral diminui a sensibilidade do sensor aos parâmetros do arranjo periódico.

Considerações finais

Neste trabalho foi apresentada uma análise teórica de um sensor SPR em cuja superfície sensível é acoplado um arranjo periódico de nanopartículas metálicas de geometria esférica. Esta situação pode ser associada ao problema de detecção e caracterização de nanopoluentes metálicos gerados, por exemplo, a partir do processo de fabricação de nanocomponentes.

Este sensor plasmônico é excitado por um *laser* de He-Ne (comprimento de onda de 632,8 nm) linearmente polarizado em TM ou TE, o qual incide de forma oblíqua, através de um prisma, em uma estrutura multicamada planar composta por um filme fino de ouro e uma camada de SiO₂. No Capítulo 1 foram descritos outro tipos de estruturas multicamadas de sensores SPR também excitados por fonte ótica, como sensores baseados em fibra ótica ou com estrutura planar com ranhuras.

O sensor estudado nesta dissertação funciona por modulação angular, o que significa que a variável monitorada para determinação da resposta do sensor é o ângulo de incidência do feixe de excitação. Monitora-se o parâmetro refletividade em função do ângulo de incidência, que relaciona as potências dos feixes incidente e refletido na estrutura multicamada do sensor, formando a curva de refletividade. A resposta do sensor SPR por modulação angular é dada pelo deslocamento angular de pontos específicos da curva de refletividade, que são relacionados com estímulos ou interações na sua superfície sensível.

Na estrutura multicamada do sensor SPR avaliado neste trabalho, podem ser excitados múltiplos modos de onda guiados tanto na polarização TM quanto TE, além do modo SPP em TM, o que é indicado pelo vários pontos de mínimo nas curvas de refletividade. Quando o arranjo periódico de nanopartículas é acoplado à superfície do sensor, os pontos de mínimo da curva de refletividade deslocam para a direita das posições na curvas sem nanopartículas. Em geral as variações paramétricas no arranjo periódico que aumentam a densidade superficial de nanopartículas sobre o sensor, deslocam para a direita os pontos de mínimo da curva de refletividade e vice-versa. No Capítulo 4 levanta-se a hipótese de se utilizar o valor da refletividade nos pontos de mínimo para monitorar as mudanças no arranjo periódico sobre o sensor, pois foi observado grandes variações no mesmo nos casos de elevada densidade superficial de nanopartículas na polarização TE.

A análise matemática realizada sobre o sensor SPR é baseada na permissividade efetiva de Maxwell-Garnet, por meio da qual se pode representar um volume não homogêneo contendo nanopartículas esféricas como um meio homogêneo efetivo através de uma permissividade elétrica. Sendo assim possível representar o volume do arranjo periódico sobre o sensor como uma camada planar com espessura dada pelo diâmetro das

nanopartículas. Isso possibilitou tratar, por meio do coeficiente de reflexão generalizado, a propagação da onda eletromagnética no sensor como em uma estrutura multicamada planar resultante, composta por cinco camadas: prisma, filme fino de ouro, camada de SiO_2 , camada efetiva do arranjo de nanopartículas e uma camada de ar. Avaliou-se algumas situações com a ultimada camada do sensor preenchida com água, o que equivale aplicar o sensor na detecção de nanopartículas metálicas dispersas em um fluido.

Nanopartículas do tipo *core-shell* também foram analisadas neste trabalho, sendo a modelagem analítica também baseada na homogenização do volume do arranjo periódico. Neste caso, a permissividade efetiva do arranjo foi determinada através da formulação de Clausius-Mossotti, utilizando a polarizabilidade de uma nanopartícula esférica com casca esférica. Observou-se que, a partir desta formulação, pode-se obter a fórmula de Maxwell-Garnet considerando a espessura da casca da nanopartículas como zero.

Para validar o modelo analítico aproximado do sensor SPR, os resultados do mesmo foram comparados com os resultados numéricos de simulações realizadas no ambiente 3D do *software* COMSOL Multiphysics[®]. A consistência dos resultados numéricos foi comprovada pela comparação com resultados experimentais obtidos, para o sensor sem as nanopartículas metálicas, em ensaios realizados o espectrômetro SPR automático descrito no Capítulo 3.

O modelo não considera as perdas por espalhamento, por isso o tamanho máximo das nanopartículas no arranjo é limitada à aproximação quase estática. A comparação com os resultados numéricos permitiu verificar que ajustes até 50 nm no raio das nanopartículas metálicas implicam em erro máximo menor que 20% do modelo analítico.

Valores inadequados da distância entre as nanopartículas no arranjo periódico também pode provocar erros elevados do modelo de permissividade, visto que este não considera a interação entre o momento de dipolo das nanoesferas, que depende da distância entre os elementos do arranjo. Foi observado que o modelo analítico apresenta erros, no parâmetro deslocamento angular, menores que 20% para valores de distância entre 10 nm e 200 nm, sendo os maiores erros observados entre 50 nm e 200 nm. Na polarização TM, o ângulo de incidência também influencia na interação dos momentos de dipolo, os quais são direcionados pelo campo elétrico incidente. Sendo, portanto, a interação máxima na incidência normal e mínima com incidência a 90° . Isso justifica a razão pela qual os erros do modelo analítico são menores para os pontos da curva de refletividade mais próximos de 90° , embora sejam pontos que sofrem deslocamentos angulares menos sensíveis aos parâmetros do arranjo periódico.

Avaliando as alterações nas curvas de refletividade com o arranjo de nanopartículas sem e com casca dielétrica, foi possível observar a presença da casca dielétrica deslocam a curva de refletividade de forma semelhante ao aumento do raio do núcleo de ouro, mas claramente com menos intensidade. Isso significa a presença da casca dielétrica não pode

ser desprezada, visto que isso implica em erros na estimação do raio do núcleo de ouro da nanopartícula. Como a limitação do modelo de permissividade efetiva é dada pelo tamanho total da nanopartículas, Sendo importante comentar que a limitação do modelo de permissividade efetiva incide no tamanho total da nanopartícula, a casca dielétrica reduz o valor máximo de raio do núcleo de ouro para manter os níveis de erro do modelo analítico definidos.

A análise teórica desenvolvida no Capítulo 4, com base nos resultados do modelo analítico, teve como principal objetivo avaliar os modos de moda que podem ser excitados na estrutura multicamada do sensor e como estes respondem às variações paramétricas no arranjo periódico. Inicialmente foi estudada a influência da espessura do filme de ouro sobre o acoplamento do modo de onda SPP, em que foi possível estimar a espessura de 46 nm para o melhor caso, valor este utilizado para as demais análises teóricas.

Analisando o comportamento do sensor em função da espessura da camada de SiO_2 , foi possível notar o acoplamento de modos de onda guiados para espessuras a partir de 232 nm na polarização TM e de 114 nm na polarização TE. Para valores de espessura maiores, múltiplos modos guiados podem ser acoplados, sendo observado que há uma diferença aparentemente constante (297 nm) entre os valores de espessura da camada de SiO_2 em que dois modos guiados são acoplados. Na condição em que a ultimada do sensor é preenchida com água, os valores de espessura da camada de SiO_2 para o acoplamento dos modos guiados são maiores, sendo 395 nm na polarização TM e de 245 nm na polarização TE. Análise contínua da espessura da camada de SiO_2 revelou que o deslocamento angular dos modos de onda guiados é menor que a ultima camada com água, o que indica a tendência menor sensibilidade na resposta do sensor.

No intuito de encontrar o ajuste da espessura da camada de SiO_2 e definir o ponto de observação da curva de refletividade, ponto de máximo acoplamento de um modo de onda, para o melhor desempenho do sensor SPR, avaliou-se como os diferentes modos de onda respondem a variações paramétricas no arranjo periódico. Primeiramente analisando a resposta do sensor à variação contínua do raio da nanopartícula, observou-se o modo de onda SPP tem sensibilidade muito pequena para o ajuste de espessura da camada de SiO_2 de 400 nm. A tendência de deslocamento angular pequeno do modo SPP também foi observada na análise do acoplamento dos modos de onda guiados, sendo quanto maior a espessura da camada de SiO_2 menor a sensibilidade do modo SPP. Por isso, os pontos de observação da curva de refletividade para melhor desempenho do sensor são os referentes aos modos guiados.

Os modos de onda guiados excitados na polarização TM apresentaram maior sensibilidade do que os modos excitados em TE, embora o valor da refletividade nos pontos de mínimo varie de forma bastante sensível em função do raio das nanopartículas, chegando valores pequenos o suficiente para desprezar o acoplamento de determinados modos de onda.

Por esse motivo, monitora-se deste parâmetro, juntamente com o deslocamento angular, para avaliar a resposta do sensor nos pontos de máximo acoplamento dos diferentes modos guiados. Para a espessura de 400 nm da camada de SiO_2 , dois modos de onda guiados são acoplados na estrutura do sensor (TM1 e TM2), sendo foi observada maior sensibilidade para o modo de onda cujo ponto de máximo acoplamento encontra-se mais próximo do ângulo crítico da estrutura, neste caso o modo TM2.

Quando a espessura da camada de SiO_2 é modificada, nota-se que os maiores valores de deslocamento angular dos modos guiados ocorrem para ajuste de espessura próximas ao valor mínimo necessário para a excitação do primeiro modo de onda, em ambas as polarizações. Por isso foi definida a espessura de 300 nm para a camada de SiO_2 , como estimativa para o melhor desempenho na resposta do sensor em relação modo guiado na polarização TM. Observou-se também que nanopartículas de raio suficientemente grandes, podem reduzir o valor mínimo da espessura da camada de SiO_2 necessária para acoplar os modos de onda guiados. Quando a distância entre as nanopartículas no arranjo é alterada, os valores de deslocamento angular em função do raio das nanopartículas tendem a ser menores para os modos guiados de ambas as polarizações. Os valores da refletividade nos pontos observados também apresentam menor sensibilidade para valores maiores de distância, isso devido à redução da densidade superficial.

A segunda análise contínua da sensibilidade da resposta do sensor foi baseada na distância entre as nanopartículas do arranjo periódico, sendo utilizado o ajuste de espessura da camada de SiO_2 de 300 nm e nanopartículas de raio de 30 nm. Os modos guiados TM também apresentaram maior sensibilidade do que os modos TE, sendo neste caso pouco sensível o valor da refletividade nos pontos monitorados. Quando a espessura da camada de SiO_2 é modificada, nota-se o deslocamento angular do modo TM1, em função da distância entre as nanopartículas, são maiores para a espessura de 350 nm da camada de SiO_2 , valor definido como a nova estimativa para obter o melhor desempenho do sensor. Extrapolando este resultado para o caso em que a última camada do sensor é preenchida com água, o ajuste na espessura da camada de SiO_2 próximo de 500 nm é uma boa estimativa para se obter o melhor desempenho do sensor SPR. Quando o raio das nanopartículas no arranjo é alterado, os valores de deslocamento angular tendem a ser maiores para qualquer valor de distância entre as mesmas. Quanto maior o raio da nanopartícula, maior também as variações da refletividade nos pontos da curva monitorados.

Ao final do Capítulo 4 faz-se uma avaliação de como a espessura da casca dielétrica sobre as nanopartículas influencia na sensibilidade do sensor ao parâmetros do arranjo periódico. Observou-se que, em geral, a sensibilidade é reduzida a medida que a espessura aumenta. Para a variação contínua do raio na nanopartícula, a presença da casca dielétrica implica em leve aumento da sensibilidade para raios menores que 10 nm e redução para raios maiores.

Referências

- [1] J. Homola. *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*. Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors. Springer Berlin Heidelberg, 2006. Citado 5 vezes nas páginas 1, 5, 11, 12 e 18.
- [2] V.M. Agranovich. *Surface Polaritons*. Modern Problems in Condensed Matter Sciences. Elsevier Science, 2012. Citado na página 1.
- [3] Lukas Novotny and Bert Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, second edition, 2012. Cambridge Books Online. Citado 16 vezes nas páginas 1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13, 21, 25, 26, 33, 48, 50, 57 e 58.
- [4] Hoang Hiep Nguyen, Jeho Park, Sebyung Kang, and Moonil Kim. Surface plasmon resonance: A versatile technique for biosensor applications. *Sensors*, 15(5):10481, 2015. Citado na página 1.
- [5] Jiří Homola, Sinclair S. Yee, and Günter Gauglitz. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 54(1–2):3 – 15, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 11.
- [6] Jiří Homola†. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species. *Chemical Reviews*, 108(2):462–493, 2008. PMID: 18229953. Citado 5 vezes nas páginas 1, 8, 11, 12 e 13.
- [7] Yuan Yao, Benshun Yi, Jinsheng Xiao, and ZhaoHui Li. Surface plasmon resonance biosensors and its application. In *Bioinformatics and Biomedical Engineering, 2007. ICBBE 2007. The 1st International Conference on*, pages 1043–1046, July 2007. Citado na página 1.
- [8] S. Cabrini and S. Kawata. *Nanofabrication Handbook*. CRC Press, 2012. Citado na página 1.
- [9] John Edicson Hernández Sánchez. Assembly of a surface plasmon resonance (spr) spectrometer for the characterization of thin organic films. Master’s thesis, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2013. Citado 11 vezes nas páginas 2, 3, 6, 21, 22, 43, 44, 45, 46, 47 e 48.
- [10] S.A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer US, 2007. Citado 11 vezes nas páginas 2, 5, 7, 24, 25, 26, 38, 49, 51, 57 e 60.

- [11] Kun Wang, Zheng Zheng, Yalin Su, Zhiyou Wang, Lusheng Song, and Jinsong Zhu. Hybrid differential interrogation method for sensitive surface plasmon resonance measurement enabled by electro-optically tunable spr sensors. *Opt. Express*, 17(6):4468–4478, Mar 2009. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 21.
- [12] Olivier R. Bolduc and Jean-Francois Masson. Advances in surface plasmon resonance sensing with nanoparticles and thin films: Nanomaterials, surface chemistry, and hybrid plasmonic techniques. *Analytical Chemistry*, 83(21):8057–8062, 2011. PMID: 21842880. Citado na página 13.
- [13] Jarkko J. Saarinen, Erik M. Vartiainen, and Kai-Erik Peiponen. Retrieval of the complex permittivity of spherical nanoparticles in a liquid host material from a spectral surface plasmon resonance measurement. *Applied Physics Letters*, 83(5):893, AUGUST 2003. Nenhuma citação no texto.
- [14] T.C. Choy. *Effective Medium Theory: Principles and Applications*. International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1999. Citado 4 vezes nas páginas 2, 23, 33 e 40.
- [15] K. Q. da Costa, J. S. Costa, V. Dmitriev, T. Del Rosso, O. Pandoli, and R. Q. Aucelio. Analysis of surface plasmon resonance sensor coupled to periodic array of gold nanoparticles. 2015. Citado 7 vezes nas páginas 2, 40, 48, 49, 50, 51 e 69.
- [16] W.C. Chew. *Waves and Fields in Inhomogeneous Media*. Electromagnetic waves. IEEE Press, 1996. Citado 10 vezes nas páginas 2, 13, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31 e 32.
- [17] Rajib Ghosh Chaudhuri and Santanu Paria. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chemical Reviews*, 112(4):2373–2433, 2012. PMID: 22204603. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 38.
- [18] Leonardo Pérez Mirabet. *Synthesis, characterization and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles. TEM Microscopy study*. PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 38.
- [19] C.F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Science Series. Wiley, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 3 e 39.
- [20] Comsol multiphysics modeling software. Accessed in 04/22/2016. Citado na página 3.
- [21] Jiří Homola, Ivo Koudela, and Sinclair S. Yee. Surface plasmon resonance sensors based on diffraction gratings and prism couplers: sensitivity comparison. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 54(1–2):16 – 24, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 5, 12 e 21.

- [22] H. Raether. *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. Number v. 111 in Springer tracts in modern physics. Springer, 1988. Citado 5 vezes nas páginas 5, 8, 22, 48 e 49.
- [23] Jiří Homola. Present and future of surface plasmon resonance biosensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 377(3):528–539, 2003. Citado na página 5.
- [24] Joseph R Lakowicz. Radiative decay engineering 3. surface plasmon-coupled directional emission. *Analytical Biochemistry*, 324(2):153 – 169, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 5, 9 e 10.
- [25] Hiroshi Kano, Seiji Mizuguchi, and Satoshi Kawata. Excitation of surface-plasmon polaritons by a focused laser beam. *J. Opt. Soc. Am. B*, 15(4):1381–1386, Apr 1998. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 9.
- [26] Fabrice Bardin, Ivan Kašík, Alain Trouillet, Vlastimil Matějec, Henri Gagnaire, and Mirek Chomát. Surface plasmon resonance sensor using an optical fiber with an inverted graded-index profile. *Appl. Opt.*, 41(13):2514–2520, May 2002. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 9.
- [27] Simona Scarano, Marco Mascini, Anthony P.F. Turner, and Maria Minunni. Surface plasmon resonance imaging for affinity-based biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 25(5):957 – 966, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 10.
- [28] Ki Young Kim. *Plasmonics - Principles and Applications*. InTech, 2012. Citado 4 vezes nas páginas 5, 6, 9 e 35.
- [29] I. P. Kaminow, W. L. Mammel, and H. P. Weber. Metal-clad optical waveguides: Analytical and experimental study. *Appl. Opt.*, 13(2):396–405, Feb 1974. Citado 6 vezes nas páginas 2, 6, 21, 48, 60 e 61.
- [30] Wenfan Jiang, Zhengling Wang, and Naifei Ren. Properties of the fundamental tm waveguide mode in the narrow metal/dielectric/metal waveguide. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 126(6):630–634, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 6, 21, 48 e 49.
- [31] Xu-Jun Xin, Shu-Guang Li, Tong lei Cheng, Wei Qin, and Jian-Rong Xue. Numerical simulation of surface plasmon resonance based on au-metalized nanowires in the liquid-core photonic crystal fibers. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 126(15–16):1457 – 1461, 2015. Citado na página 7.
- [32] Toyonori Matsuda, Daqing Zhou, and Yoichi Okuno. Numerical analysis of plasmon-resonance absorption in bisinusoidal metal gratings. *J. Opt. Soc. Am. A*, 19(4):695–701, Apr 2002. Citado 3 vezes nas páginas 7, 14 e 15.

- [33] Zhaoliang Yang. Studies of periodic and quasiperiodic gold nanohole arrays and their applications. Master's thesis, The University of Western, Ontario, 2015. Citado na página 7.
- [34] Sookyoung Roh, Taerin Chung, and Byoungho Lee. Overview of the characteristics of micro- and nano-structured surface plasmon resonance sensors. *Sensors*, 11(2):1565, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 2, 8, 11 e 12.
- [35] Y. J. Chen and G. M. Carter. Measurement of third order nonlinear susceptibilities by surface plasmons. *Applied Physics Letters*, 41:307–309, August 1982. Citado na página 8.
- [36] Anuj K Sharma, Rajan Jha, and B.D. Gupta. Fiber-optic sensors based on surface plasmon resonance: A comprehensive review. *Sensors Journal, IEEE*, 7(8):1118–1129, Aug 2007. Citado na página 9.
- [37] E. Hutter and J.H. Fendler. Exploitation of localized surface plasmon resonance. *Advanced Materials*, 16(19):1685–1706, 2004. Citado na página 10.
- [38] Bipin K. Singh, , and Andrew C. Hillier*. Surface plasmon resonance imaging of biomolecular interactions on a grating-based sensor array. *Analytical Chemistry*, 78(6):2009–2018, 2006. PMID: 16536440. Citado na página 10.
- [39] DmitryV. Nesterenko and Zouheir Sekkat. Resolution estimation of the au, ag, cu, and al single- and double-layer surface plasmon sensors in the ultraviolet, visible, and infrared regions. *Plasmonics*, 8(4):1585–1595, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 11, 12 e 13.
- [40] Marek Piliarik and Jiří Homola. Surface plasmon resonance (spr) sensors: approaching their limits? *Opt. Express*, 17(19):16505–16517, Sep 2009. Citado na página 11.
- [41] Xia Liu, Daqian Song, Qinglin Zhang, Yuan Tian, Lan Ding, and Hanqi Zhang. Wavelength-modulation surface plasmon resonance sensor. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(10):887 – 893, 2005. Citado na página 12.
- [42] Wen-Chuan Kuo, Chien Chou, and Hsieh-Ting Wu. Optical heterodyne surface-plasmon resonance biosensor. *Opt. Lett.*, 28(15):1329–1331, Aug 2003. Citado na página 12.
- [43] Shuai Shen, Tong Liu, and Jihua Guo. Optical phase-shift detection of surface plasmon resonance. *Appl. Opt.*, 37(10):1747–1751, Apr 1998. Citado na página 13.
- [44] Michael Greenley. Design, characterization, and evaluation of a surface plasmon resonance sensor. Master's thesis, Duke University, Estados Unidos, 2012. Citado na página 13.

- [45] Kazuyoshi Kurihara†, , and ‡ Koji Suzuki*, †. Theoretical understanding of an absorption-based surface plasmon resonance sensor based on kretschmann's theory. *Analytical Chemistry*, 74(3):696–701, 2002. PMID: 11838698. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 27.
- [46] David Stowell and Johannes Tausch. Guided and leaky modes of planar waveguides: Computation via high order finite elements and iterative methods. *PIERS Online*, 6(7):669–673, 2010. Citado na página 13.
- [47] S.P. Rudenko, L.S. Maksimenko, I.E. Matyash, O.M. Mischuk, M.O. Stetsenko, and B.K. Serdega. Diagnostic of surface plasmons resonances in nanosized gold films by modulation polarization spectroscopy. *Plasmonics*, pages 1–7, 2015. Citado na página 13.
- [48] Nils Calander*. Theory and simulation of surface plasmon-coupled directional emission from fluorophores at planar structures. *Analytical Chemistry*, 76(8):2168–2173, 2004. PMID: 15080724. Citado na página 13.
- [49] H.A. MacLeod. *Thin-Film Optical Filters, Third Edition*. Series in Optics and Optoelectronics. CRC Press, 2001. Citado na página 13.
- [50] Eduardo Fontana, R. H. Pantell, and M. Moslehi. Characterization of dielectric-coated, metal mirrors using surface plasmon spectroscopy. *Appl. Opt.*, 27(16):3334–3340, Aug 1988. Citado na página 13.
- [51] Martin N. Weiss, Ramakant Srivastava, Howard Groger, Peter Lo, and Shu-Fang Luo. A theoretical investigation of environmental monitoring using surface plasmon resonance waveguide sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, 51(2–3):211 – 217, 1996. Citado na página 13.
- [52] Kyongsik Choi, Hwi Kim, Yongjun Lim, Seyoon Kim, and ByoungHo Lee. Analytic design and visualization of multiple surface plasmon resonance excitation using angular spectrum decomposition for a gaussian input beam. *Opt. Express*, 13(22):8866–8874, Oct 2005. Citado na página 13.
- [53] Nidhi Sharma, Angela Joy, Akhilesh Kumar Mishra, and Rajneesh Kumar Verma. Fuchs sondheimer–drude lorentz model and drude model in the study of {SPR} based optical sensors: A theoretical study. *Optics Communications*, 357:120 – 126, 2015. Citado na página 13.
- [54] Kunal Tiwari, Suresh C. Sharma, and Nader Hozhabri. High performance surface plasmon sensors: Simulations and measurements. *Journal of Applied Physics*, 118(9):–, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 13, 18, 19, 30 e 45.

- [55] D. Roy. Optical characterization of multi-layer thin films using the surface plasmon resonance method: A six-phase model based on the kretschmann formalism. *Optics Communications*, 200(1–6):119 – 130, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 48.
- [56] Eduardo Fontana. Thickness optimization of metal films for the development of surface-plasmon-based sensors for nonabsorbing media. *Appl. Opt.*, 45(29):7632–7642, Oct 2006. Citado na página 13.
- [57] Junxue Fu, Bosoon Park, and Yiping Zhao. Nanorod-mediated surface plasmon resonance sensor based on effective medium theory. *Appl. Opt.*, 48(23):4637–4649, Aug 2009. Citado 3 vezes nas páginas 14, 29 e 30.
- [58] Dmitry V. Nesterenko, Saif ur Rehman, and Zouheir Sekkat. Surface plasmon sensing with different metals in single and double layer configurations. *Appl. Opt.*, 51(27):6673–6682, Sep 2012. Citado na página 14.
- [59] Jun Shibayama, Taichi Takeuchi, Naoki Goto, Junji Yamauchi, and Hisamatsu Nakano. Numerical investigation of a kretschmann-type surface plasmon resonance waveguide sensor. *J. Lightwave Technol.*, 25(9):2605–2611, Sep 2007. Citado na página 14.
- [60] H. Ikuno and K. Yasuura. Improved point-matching method with application to scattering from a periodic surface. *Antennas and Propagation, IEEE Transactions on*, 21(5):657–662, Sep 1973. Citado na página 15.
- [61] Colin J. Alleyne, Andrew G. Kirk, Ross C. McPhedran, Nicolae-Alexandru P. Nicorovic, and Daniel Maystre. Enhanced spr sensitivity using periodic metallic structures. *Opt. Express*, 15(13):8163–8169, Jun 2007. Citado na página 15.
- [62] Lin Pang, Grace M. Hwang, Boris Slutsky, and Yeshaiah Fainman. Spectral sensitivity of two-dimensional nanohole array surface plasmon polariton resonance sensor. *Applied Physics Letters*, 91(12):–, 2007. Citado na página 15.
- [63] Jean Cesario, Romain Quidant, Gonçal Badenes, and Stefan Enoch. Electromagnetic coupling between a metal nanoparticle grating and a metallic surface. *Opt. Lett.*, 30(24):3404–3406, Dec 2005. Citado na página 15.
- [64] Wen Bin Lin, Nicole Jaffrezic-Renault, Alain Gagnaire, and Henri Gagnaire. The effects of polarization of the incident light-modeling and analysis of a {SPR} multi-mode optical fiber sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*, 84(3):198 – 204, 2000. Citado na página 15.
- [65] Jiriří Čtyroký, Fethi Abdelmalek, Wolfgang Ecke, and Kerstin Usbeck. Modelling of the surface plasmon resonance waveguide sensor with bragg grating. *Optical and Quantum Electronics*, 31(9-10):927–941, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.

- [66] Jianbo Li, Pinhua Lei, Shijia Ding, Ye Zhang, Jianru Yang, Quan Cheng, and Yurong Yan. An enzyme-free surface plasmon resonance biosensor for real-time detecting microrna based on allosteric effect of mismatched catalytic hairpin assembly. *Biosensors and Bioelectronics*, pages –, 2015. Citado na página 16.
- [67] D.F. Santos, A. Guerreiro, and J.M. Baptista. Numerical investigation of a refractive index spr d-type optical fiber sensor using comsol multiphysics. *Photonic Sensors*, 3(1):61–66, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 17.
- [68] Ruggero Micheletto, Katsumi Hamamoto, Shoji Kawai, and Yoichi Kawakami. Modeling and test of fiber-optics fast {SPR} sensor for biological investigation. *Sensors and Actuators A: Physical*, 119(2):283 – 290, 2005. Citado na página 16.
- [69] Kathryn M. Mayer and Jason H. Hafner. Localized surface plasmon resonance sensors. *Chemical Reviews*, 111(6):3828–3857, 2011. PMID: 21648956. Citado na página 17.
- [70] Yong Chen and Hai Ming. Review of surface plasmon resonance and localized surface plasmon resonance sensor. *Photonic Sensors*, 2(1):37–49, 2012. Citado na página 17.
- [71] Hongxing Xu and Mikael Käll. Modeling the optical response of nanoparticle-based surface plasmon resonance sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 87(2):244 – 249, 2002. Citado na página 17.
- [72] Brian J. Soller and Dennis G. Hall. Scattering enhancement from an array of interacting dipoles near a planar waveguide. *J. Opt. Soc. Am. B*, 19(10):2437–2448, Oct 2002. Citado na página 17.
- [73] Shunping Zhang, Kui Bao, Naomi J. Halas, Hongxing Xu, and Peter Nordlander. Substrate-induced fano resonances of a plasmonic nanocube: A route to increased-sensitivity localized surface plasmon resonance sensors revealed. *Nano Letters*, 11(4):1657–1663, 2011. PMID: 21410217. Citado na página 17.
- [74] Molly M. Miller, , and Anne A. Lazarides*. Sensitivity of metal nanoparticle surface plasmon resonance to the dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(46):21556–21565, 2005. PMID: 16853799. Citado na página 17.
- [75] Kaushik Brahmachari and Mina Ray. Effect of prism material on design of surface plasmon resonance sensor by admittance loci method. *Frontiers of Optoelectronics*, 6(2):185–193, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 21.
- [76] Sergiy Patskovsky, Andrei V. Kabashin, Michel Meunier, and John H. T. Luong. Properties and sensing characteristics of surface-plasmon resonance in infrared light. *J. Opt. Soc. Am. A*, 20(8):1644–1650, Aug 2003. Citado na página 18.

- [77] Hyuk Rok Gwon and Seong Hyuk Lee. Spectral and angular responses of surface plasmon resonance based on the kretschmann prism configuration. *Materials transactions*, 51(6):1150–1155, 2010. Citado na página 18.
- [78] Amit Lahav, Mark Auslender, and I. Abdulhalim. Sensitivity enhancement of guided-wave surface-plasmon resonance sensors. *Opt. Lett.*, 33(21):2539–2541, Nov 2008. Citado 3 vezes nas páginas 2, 18 e 21.
- [79] Sarika Singh, Satyendra K. Mishra, and Banshi D. Gupta. Sensitivity enhancement of a surface plasmon resonance based fibre optic refractive index sensor utilizing an additional layer of oxides. *Sensors and Actuators A: Physical*, 193:136 – 140, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- [80] Dmitry V. Nesterenko, Shinji Hayashi, and Zouheir Sekkat. Evanescent-field-coupled guided-mode sensor based on a waveguide grating. *Appl. Opt.*, 54(15):4889–4894, May 2015. Citado 3 vezes nas páginas 18, 19 e 20.
- [81] P.K. Maharana, P. Padhy, and R. Jha. On the field enhancement and performance of an ultra-stable spr biosensor based on graphene. *Photonics Technology Letters, IEEE*, 25(22):2156–2159, Nov 2013. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- [82] A. Ishimaru, S. Jaruwatanadilok, and Y. Kuga. Generalized surface plasmon resonance sensors using metamaterials and negative index materials. *Progress In Electromagnetics Research*, 51:139–152, 2005. Citado na página 19.
- [83] Xing Wei and Sharon M. Weiss. Guided mode biosensor based on grating coupled porous silicon waveguide. *Opt. Express*, 19(12):11330–11339, Jun 2011. Citado na página 19.
- [84] Z Salamon, H A Macleod, and G Tollin. Coupled plasmon-waveguide resonators: a new spectroscopic tool for probing proteolipid film structure and properties. *Biophysical Journal*, 73(5):2791–2797, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 60.
- [85] L.C. Oliveira, A.M.N. Lima, C. Thirstrup, and H.F. Neff. *Surface Plasmon Resonance Sensors: A Materials Guide to Design and Optimization*. SpringerBriefs in Physics. Springer International Publishing, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 48.
- [86] T. Del Rosso, J. Edicson Hernández Sánchez, R. Dos Santos Carvalho, O. Pandoli, and M. Cremona. Accurate and simultaneous measurement of thickness and refractive index of thermally evaporated thin organic films by surface plasmon resonance spectroscopy. *Opt. Express*, 22(16):18914–18923, Aug 2014. Citado 4 vezes nas páginas 21, 44, 45 e 48.
- [87] I. H. Malitson. Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica*,†. *J. Opt. Soc. Am.*, 55(10):1205–1209, Oct 1965. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 48.

- [88] Rakesh Singh Moirangthem, Yia-Chung Chang, and Pei-Kuen Wei. Ellipsometry study on gold-nanoparticle-coated gold thin film for biosensing application. *Biomed. Opt. Express*, 2(9):2569–2576, Sep 2011. Citado na página 22.
- [89] K. Santhosh Kumar, Vijay Bhooshan Kumar, and Pradip Paik. Recent advancement in functional core-shell nanoparticles of polymers: Synthesis, physical properties, and applications in medical biotechnology. *Journal of Nanoparticles*, 2013(672059):24, February 2013. Citado na página 23.
- [90] Cecilia Noguez*. Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(10):3806–3819, 2007. Citado 5 vezes nas páginas 23, 34, 35, 37 e 65.
- [91] A.H. Sihvola and Institution of Electrical Engineers. *Electromagnetic Mixing Formulas and Applications*. Electromagnetics and Radar Series. Institution of Electrical Engineers, 1999. Citado 7 vezes nas páginas 23, 33, 34, 35, 36, 37 e 48.
- [92] H. Y. Li, S. M. Zhou, J. Li, Y. L. Chen, S. Y. Wang, Z. C. Shen, L. Y. Chen, H. Liu, and X. X. Zhang. Analysis of the drude model in metallic films. *Appl. Opt.*, 40(34):6307–6311, Dec 2001. Citado na página 24.
- [93] F. Wooten. *Optical Properties of Solids*. Elsevier Science, 2013. Citado na página 24.
- [94] K.E. Peiponen, E.M. Vartiainen, and T. Asakura. *Dispersion, Complex Analysis and Optical Spectroscopy: Classical Theory*. Springer Tracts in Modern Physics. Springer Berlin Heidelberg, 1998. Citado na página 26.
- [95] David L. Windt. Imd—software for modeling the optical properties of multilayer films. *Computers in Physics*, 12(4):360–370, 1998. Citado na página 26.
- [96] Quantum Innovations. Anti-reflective coating...are we looking at this wrong? <http://www.qtmi.net/anti-reflective-coatingare-we-looking-at-this-wrong/>, 2013. Acessado em 16-10-2015 às 16:15 horas. Citado na página 26.
- [97] C.A. Balanis. *Advanced Engineering Electromagnetics, 2nd Edition*. Wiley, 2012. Citado na página 27.
- [98] A. F. Huxley. A theoretical treatment of the reflexion of light by multilayer structures. *Journal of Experimental Biology*, 48(2):227–245, 1968. Citado 4 vezes nas páginas 27, 28, 29 e 30.
- [99] Sumanth Kaushik. Fresnel equations and transmission line analogues for diffraction gratings. *Proc. SPIE*, 2532:239–250, 1995. Citado na página 28.

- [100] Morten Kildemo, Ola Hunderi, and Bernard Drévuillon. Approximation of reflection coefficients for rapid real-time calculation of inhomogeneous films. *J. Opt. Soc. Am. A*, 14(4):931–939, Apr 1997. Citado na página 32.
- [101] William M. Merrill, Rodolfo E. Diaz, Michael M. LoRe, Mark C. Squires, and Nicolaos G. Alexopoulos. Effective medium theories for artificial materials composed of multiple sizes of spherical inclusions in a host continuum. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 47(1), January 1999. Citado na página 33.
- [102] Liisi Jylhä and Ari Sihvola. Equation for the effective permittivity of particle-filled composites for material design applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40:4966–4973, 2007. Citado na página 33.
- [103] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi. Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials. *Appl. Opt.*, 20(1):26–30, Jan 1981. Citado na página 34.
- [104] M. Maldovan, M. R. Bockstaller, E. L. Thomas, and W. C. Carter. Validation of the effective-medium approximation for the dielectric permittivity of oriented nanoparticle-filled materials: effective permittivity for dielectric nanoparticles in multilayer photonic composites. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 76:877–884, 2003. Citado na página 34.
- [105] A.M. Brodsky. *Nanoparticles: Optical and Ultrasound Characterization*. De Gruyter, 2012. Citado na página 35.
- [106] F. Capolino. *Theory and Phenomena of Metamaterials*. Metamaterials Handbook. CRC Press, 2009. Citado na página 35.
- [107] J.A. Kong. *Electromagnetic Wave Theory*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1986. Citado 3 vezes nas páginas 35, 36 e 37.
- [108] M. Y. Koledintseva, R. E. DuBroff, and R. W. Schwartz. A maxwell garnett model for dielectric mixtures containing conducting particles at optical frequencies. *Progress In Electromagnetics Research*, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 38.
- [109] I. L. Skryabin, A. V. Radchik, P. Moses, and G. B. Smith. The consistent application of maxwell–garnett effective medium theory to anisotropic composites. *Applied Physics Letters*, 70(17):2221–2223, 1997. Citado na página 35.
- [110] Stefano Giordano. Effective medium theory for dispersions of dielectric ellipsoids. *Journal of Electrostatics*, 58:59–76, 2003. Citado na página 36.
- [111] R. Ruppin. Evaluation of extended maxwell-garnett theories. *Optics Communications*, 182:273–279, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 38.

- [112] Andrea Alù and Nader Engheta. Polarizabilities and effective parameters for collections of spherical nanoparticles formed by pairs of concentric double-negative, single-negative, and/or double-positive metamaterial layers. *Journal of Applied Physics*, 97(094310), 2005. Citado na página 37.
- [113] Eiichi Mine, Akira Yamada, Yoshio Kobayashi, Mikio Konno, and Luis M Liz-Marzán. Direct coating of gold nanoparticles with silica by a seeded polymerization technique. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264(2):385 – 390, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 40.
- [114] COMSOL Multiphysics. *RF Module User's Guide*, comsol 4.3b edition, May 2013. Citado na página 41.
- [115] Walter Frei. Modeling electromagnetic waves and periodic structures. COMSOL Multiphysics, January 2014. Acessado em 05/06/2016, às 22:00 horas. Citado na página 42.
- [116] C. Bishop. *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils*. Elsevier Science, 2015. Citado na página 43.
- [117] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 3 edition, 1999. Citado na página 46.
- [118] Krystyna Drozdowicz-Tomsia Henrique T. M. C. M. Baltar and Ewa M. Goldys. *Plasmonics principles and applications*, chapter Propagating Surface Plasmons and Dispersion Relations for Nanoscale Multilayer Metallic-Dielectric Films. InTech, 2012. Citado na página 48.
- [119] Yoshihisay Amamoto, Takeshi Kamiya, and Hisayoshi Yanai. Characteristics of optical guided modes in multilayer metal-clad planar optical guide with low-index dielectric buffer layer. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, QE-11(9), 1975. Citado na página 60.

APÊNDICE A – Rotina no MATLAB[®] utilizada para avaliação do modelo analítico proposto

```

Lamb=633e-9; % Comprimento de onda de operação
c=2.998e8;
f=c/Lamb; % Frequência de operação (Hz)
W=2*pi*f;
e0=8.85e-12;
mu0=4*pi*1e-7;
jay=sqrt(-1);

%Dados das Esferas
R=30e-9; % Raio do núcleo de ouro das nanopartículas
Desf=100e-9; % Distancia entre as nanopartículas
b=10e-9; % Espessura da casca dielétrica

##### DADOS DAS CAMADAS #####
hAu=46e-9; % Espessura da camada de ouro
hSiO2=600e-9; % Espessura da camada de SiO2

N=5; % Número de camadas

% Localização das interfaces entre as camadas (z=-d1, -d2, -d3, ...)
d=[0 hAu hAu+hSiO2 hAu+hSiO2+2*R 0];

% Permissividade do Prisma (Camada 1)
eP=3.062*e0;

% Modelo Lorentz-Drude ouro (com damping e 1 termo de inter banda)
Wp=1.3579e+016;
Gama=9.9909e+013;
Wp1=4.4910e+015;
gama=8.9516e+014;

```

```

lambda=450e-9;
W0=2*pi*c/lambda;
erAu=1-Wp^2./(W.^2+jay*Gama.*W)+1+Wp1^2./(W0^2-W.^2-jay*gama.*W)+5;
eAu=e0.*erAu;

% Permissividade do SiO2 (Camada 3)
eV=2.132*e0;

% Permissividade efetiva da camada de esferas (formula de Maxwell-Garnett)
fs=(2*pi/3)*(2*R/(2*R+Desf))^2; % Fração de volume ocupado pelas esferas
eb=1*e0; % Permissividade do meio onde as nanopartículas
% estão imersas (background)
eff1=eb*(1+2*fs*(eAu-eb)/(eAu+2*eb))/(1-fs*(eAu-eb)/(eAu+2*eb));

% Permissividade efetiva da camada de nanopartículas core-shell
r=R+b; % Raio externo da nanopartícula
f=(R^3)/(r^3);
fs=((2*pi)/3)*(r/(2*r+Desf))^2; % Fração de volume ocupado pelas
% nanopartículas
eA=e0; % Permissividade do meio onde as
% nanopartículas estão imersas (background)
ed=eV; % Permissividade da casca dielétrica
eff2 = eA*((1+2*fs*((f*(eAu-ed)*(2*ed+eA)+(2*ed+eAu)*(ed-eA))/...
(f*(eAu-ed)*(2*ed-2*eA)+(2*ed+eAu)*(2*eA+ed)))/...
(1-fs*((f*(eAu-ed)*(2*ed+eA)+(2*ed+eAu)*(ed-eA))/...
(f*(eAu-ed)*(2*ed-2*eA)+(2*ed+eAu)*(2*eA+ed))))));

% Permissividade efetiva do arranjo periódico
eff=eff1;

%Permissividade do Ar ou Água (Camada 5)
e5=e0;

%Permissividade e permeabilidade da estrutura multicamada
e=[eP eAu eV eff e5];
mu=[mu0 mu0 mu0 mu0 mu0];
k=W.*sqrt(mu.*e);

%% CALCULO DOS COEFICIENTE DE REFLEXAO, TRANSMISSAO E AMPLITUDES

```

```

Q=2000;
teta=linspace(0,pi/2,Q);
A1=1;          % Amplitude da onda incidente
ATE=ones(Q,N);
ATM=ones(Q,N);
ATE(:,1)=A1;
ATM(:,1)=A1;

for n=1:Q      % Variacao do angulo de incidencia (n)
    kx=k(1).*sin(teta(n));
    for i=1:N
        kz(n,i)=sqrt(k(i).^2-kx.^2);
    end

    % Coeficiente de reflexão generalizados
    RTM(n,N)=0;
    RTE(n,N)=0;
    for i=(N-1):-1:1
        % Coeficiente de reflexao de Fresnel TE
        rTE(i)=(mu(i+1)*kz(n,i)-mu(i)*kz(n,i+1))/...
            (mu(i+1)*kz(n,i)+mu(i)*kz(n,i+1));
        % Coeficiente de transmissao de Fresnel TE
        tTE(i)=(2*mu(i+1)*kz(n,i))/(mu(i+1)*kz(n,i)+mu(i)*kz(n,i+1));
        % Coeficiente de reflexao de Fresnel TM
        rTM(i)=(e(i+1)*kz(n,i)-e(i)*kz(n,i+1))/...
            (e(i+1)*kz(n,i)+e(i)*kz(n,i+1));
        % Coeficiente de transmissao de Fresnel TM
        tTM(i)=(2*e(i+1)*kz(n,i))/(e(i+1)*kz(n,i)+e(i)*kz(n,i+1));
        % Coefiencite de reflexão generalizado TE
        RTE(n,i)=(rTE(i)+RTE(n,i+1)*exp(2*jay*kz(n,i+1)*(d(i+1)-d(i))))/...
            (1+rTE(i)*RTE(n,i+1)*exp(2*jay*kz(n,i+1)*(d(i+1)-d(i))));
        % Coefiencite de reflexão generalizado TE
        RTM(n,i)=(rTM(i)+RTM(n,i+1)*exp(2*jay*kz(n,i+1)*(d(i+1)-d(i))))/...
            (1+rTM(i)*RTM(n,i+1)*exp(2*jay*kz(n,i+1)*(d(i+1)-d(i))));
    end

    % Coeficiente de transmissao e amplitudes
    for i=2:N

```

```

% S Generalizado TE (entre camadas adjacentes)
STE(n,i-1)=(tTE(i-1))/(1+rTE(i-1)*RTE(n,i)*...
    exp(2*jay*kz(n,i)*(d(i)-d(i-1))));
% S Generalizado TM (entre camadas adjacentes)
STM(n,i-1)=(tTM(i-1))/(1+rTM(i-1)*RTM(n,i)*...
    exp(2*jay*kz(n,i)*(d(i)-d(i-1))));
% Amplitudes dos campos TE em cada camada
ATE(n,i)=ATE(n,i-1)*exp(jay*kz(n,i-1)*d(i-1))*...
    STE(n,i-1)/exp(jay*kz(n,i)*d(i-1));
% Amplitudes dos campos TM em cada camada
ATM(n,i)=ATM(n,i-1)*exp(jay*kz(n,i-1)*d(i-1))*...
    STM(n,i-1)/exp(jay*kz(n,i)*d(i-1));
% Coefiencite de transmissão total TE (entre as camadas 1 e i)
TTE(n,i-1)=ATE(n,i)*exp(jay*kz(n,i)*d(i-1))/...
    ATE(n,1)*exp(jay*kz(n,1)*d(1));
% Coefiencite de transmissão total TM (entre as camadas 1 e i)
TTM(n,i-1)=ATM(n,i)*exp(jay*kz(n,i)*d(i-1))/...
    ATM(n,1)*exp(jay*kz(n,1)*d(1));

end
end

figure(1)
subplot(2,2,1),plot(teta.*180./pi,abs(RTM(:,1)).^2)
ylabel('|R_T_M|^2'),xlabel('Angulo de Incidencia')
title('REFLEXAO TM'),axis([0 90 0 1])
subplot(2,2,3), plot(teta.*180./pi,abs(TTM(:,N-1)).^2)
ylabel('|T_T_M|^2'),xlabel('Angulo de Incidencia')
title('TRANSMISSAO TM'),axis([0 90 0 1.25.*max(abs(TTM(:,N-1)).^2)])
subplot(2,2,2), plot(teta.*180./pi,abs(RTE(:,1)).^2)
ylabel('|R_T_E|^2'),xlabel('Angulo de Incidencia')
title('REFLEXAO TE'),axis([0 90 0 1])
subplot(2,2,4), plot(teta.*180./pi,abs(TTE(:,N-1)).^2)
ylabel('|T_T_E|^2'),xlabel('Angulo de Incidencia')
title('TRANSMISSAO TE'),axis([0 90 0 1.25.*max(abs(TTE(:,N-1)).^2)])

%% POSIÇÃO ANGULAR (NA) DO MODO DE ONDA TM

RRTM=abs(RTM(:,1)).^2;
n=Q-3;

```



```

teste2=0;
while (teste2==0)
    if (RRTM(n+2)<RRTM(n+1))&(RRTM(n+2)<RRTM(n+3)) %ponto de minimo
        na=n+2;
        teste2=1;
    end
    n=n-1;
end

na
teta(na)*180/pi

%% CALCULO DOS CAMPOS NAS CAMADAS

kx=k(1).*sin(teta(na));
L_x=3*Lamb;
L_z1=2*Lamb;
L_zN=2*Lamb;
Qz=200;
Qx=200;

% Campo na primeira camada
z(:,1)=linspace(-1.*d(1),L_z1,Qz);
x(:,1)=linspace(0,L_x,Qx);
for m=1:Qz
    for n=1:Qx
        HyTM(m,n,1)=ATM(na,1)*(exp(-1*jay*kz(na,1)*z(m,1))+RTM(na,1)*...
            exp(2*jay*kz(na,1)*d(1)+jay*kz(na,1)*z(m,1)))*...
            exp(jay*kx*x(n,1));
        EyTE(m,n,1)=ATE(na,1)*(exp(-1*jay*kz(na,1)*z(m,1))+RTE(na,1)*...
            exp(2*jay*kz(na,1)*d(1)+jay*kz(na,1)*z(m,1)))*...
            exp(jay*kx*x(n,1));
    end
end

% Campos nas camadas internas
if (N>2)
    for i=2:(N-1)
        z(:,i)=linspace(-1.*d(i),-1.*d(i-1),Qz);
    end
end

```

```

x(:,i)=linspace(0,L_x,Qx);
for m=1:Qz
    for n=1:Qx
        HyTM(m,n,i)=ATM(na,i)*(exp(-1*jay*kz(na,i)*z(m,i))+...
            RTM(na,i)*exp(2*jay*kz(na,i)*d(i)+...
            jay*kz(na,i)*z(m,i)))*exp(jay*kx*x(n,i));
        EyTE(m,n,i)=ATE(na,i)*(exp(-1*jay*kz(na,i)*z(m,i))+...
            RTE(na,i)*exp(2*jay*kz(na,i)*d(i)+...
            jay*kz(na,i)*z(m,i)))*exp(jay*kx*x(n,i));
    end
end
end
end

% Campo na ultima camada
z(:,N)=linspace(-1*L_zN,-1.*d(N-1),Qz);
x(:,N)=linspace(0,L_x,Qx);
for m=1:Qz
    for n=1:Qx
        HyTM(m,n,N)=ATM(na,N)*exp(-1*jay*kz(na,N)*z(m,N))*exp(jay*kx*x(n,N));
        EyTE(m,n,N)=ATE(na,N)*exp(-1*jay*kz(na,N)*z(m,N))*exp(jay*kx*x(n,N));
    end
end

##### PLOT 2D DOS CAMPOS #####

% Campo Magnético no dominio do tempo
figure
hold on
for i=1:N
    [X,Z]=meshgrid(x(:,i),z(:,i));
    surf(1e9.*X,1e9.*Z,abs(real(HyTM(:,:,i))), 'EdgeAlpha',0)
    axis(1e9.*[min(x(:,1)) max(x(:,1)) min(z(:,N)) max(z(:,1))]);
    shading interp, xlabel('x (nm)'), ylabel('z (nm)'), alpha 1.0
    view(0,90), grid off, hold on
end
colorbar

% Campo Elétrico no dominio do tempo

```

```

figure
hold on
for i=1:N
    [X,Z]=meshgrid(x(:,i),z(:,i));
    surf(1e9.*X,1e9.*Z,abs(real(EyTE(:,:,i))), 'EdgeAlpha',0)
    axis(1e9.*[min(x(:,1)) max(x(:,1)) min(z(:,N)) max(z(:,1))]);
    shading interp, xlabel('x (nm)'), ylabel('z (nm)'), alpha 1.0
    view(0,90), grid off, hold on
end
colorbar

##### PLOT 1D DOS CAMPOS #####

% Campo Magnético no dominio do tempo
figure
hold on
for i=1:N
    [X,Z]=meshgrid(x(:,i),z(:,i));
    plot(1e9.*Z,abs(real(HyTM(:,1,i))), '-k');
    xlabel('z (nm)'), ylabel('Real(Hy)'), alpha 1.0, view(0,90)
    grid off, hold on
end

% Campo Elétrico no dominio do tempo
figure
hold on
for i=1:N
    [X,Z]=meshgrid(x(:,i),z(:,i));
    plot(1e9.*Z,abs(real(EyTE(:,1,i))), '-k'),
    xlabel('z (nm)'), ylabel('Real(Ey)'), alpha 1.0, view(0,90)
    grid off , hold on
end

```