

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS TUCURUÍ
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA

RAFAEL CORREIA DOS SANTOS

APLICAÇÃO DO COMSOL PARA ANÁLISE DE SENSORES SPR:
COMPILADO DE ARTIGOS PUBLICADOS DE 2016 A 2017

D722a

UFPA / CTUCU / FEE
Tucuruí-Pará-Brasil

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS TUCURUÍ
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA

RAFAEL CORREIA DOS SANTOS

APLICAÇÃO DO COMSOL PARA ANÁLISE DE SENSORES SPR:
COMPILADO DE ARTIGOS PUBLICADOS DE 2016 A 2017

Trabalho de Conclusão de Curso submetido
à Banca Examinadora da Faculdade de
Engenharia Elétrica da UFPA para obtenção
do grau de bacharel em Engenharia Elétrica.

UFPA / CTUCU / FEE
Tucuruí-Pará-Brasil

2021

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

D722a dos Santos, Rafael Correia.
Aplicação do COMSOL para Análise de Sensores SPR :
Compilado de Artigos Publicados de 2016 a 2017 / Rafael Correia
dos Santos. — 2021.
36 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Karlo Queiroz da Costa
Coorientador(a): Prof. Me. André Felipe Souza da Cruz
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade
Federal do Pará, Campus Universitário de Tucuruí, Faculdade de
Engenharia Elétrica, Tucuruí, 2021.

1. Sensor SPR. 2. Kretschmann. 3. Plasmônica. 4. Método
dos Elementos Finitos. I. Título.

CDD 621.3

Dedico este trabalho a todas as crianças e jovens que escolhem persistir na educação para mudar o mundo ao seu redor.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela oportunidade concedida de realizar este curso.

Agradeço a minha família que sempre me apoiou em todos os momentos e acreditou até o fim que eu era capaz de alcançar grandes realizações. Aos meus pais por estarem todos os dias ao meu lado. À minha esposa Jéssica por me incentivar a crescer, à minha filha Pérola por iluminar o meu dia todos os dias.

Agradeço ao meu Orientador Prof. Dr Karlo Queiroz, pela oportunidade de ingressar no Laboratório de Eletromagnetismo e realizar essa pesquisa de grande importância para o crescimento da equipe e avanço da ciência na área.

Agradeço ao meu Co-orientador Prof. Me André Cruz, por acreditar até o fim neste trabalho, sendo um guia, amigo e parceiro durante vários períodos da graduação.

Agradeço a todos os meus amigos e colegas de turma.

Enfim, agradeço a cada um que de certa forma participaram dessa importante fase da minha vida.

*"Somente um principiante que não sabe nada
sobre ciência diria que a ciência descarta a fé.
Se você realmente estudar a ciência, ela certamente
o levará para mais perto de Deus."*

JAMES CLERK MAXWELL

Resumo

A modelagem numérica de estruturas multicamadas em softwares de análise eletromagnética tem contribuído para o projeto e desenvolvimento de novos sensores plasmônicos. Neste trabalho apresentamos um compilado de artigos publicados durante o período de 2016 a 2017, que tiveram como objetivo utilizar o Método dos Elementos Finitos para a modelagem de Sensores Plasmônicos baseados em multicamadas. Nos dois primeiros artigos, publicados pelo autor deste trabalho, são mostrados os resultados obtidos utilizando o FEM no software COMSOL para a modelagem de um sensor plasmônico na configuração Kretschmann, nestes são sensoriadas amostras contendo nanopartículas de ouro do tipo Core-Shell. O primeiro artigo apresenta o desenvolvimento e modelagem do sensor SPR com excitação TM, os dados obtidos a partir de um modelo analítico foram comparados com os resultados numéricos da curva de refletividade e distribuição do campo magnético na estrutura estudada. No segundo artigo avalia-se a resposta do sensor em função da distância entre as nanopartículas para dois ajustes em sua estrutura multicamada para estudar a influência na sensibilidade, onde se verificou o efeito do acoplamento entre as nanopartículas e o desvio relativo com o modelo analítico. Em anexo são deixados dois artigos publicados que tratam do efeito do acoplamento eletromagnético entre nanopartículas de ouro do tipo Core-Shell, ambos receberam contribuição do autor deste trabalho, sendo este coautor das publicações em anexo.

Palavras-chave: Sensor SPR, Kretschmann, Plasmônica, Método dos Elementos Finitos.

Abstract

Numerical modeling of multilayer structures in electromagnetic analysis software has contributed to the design and development of new plasmonic sensors. In this work, we present a compilation of articles published from 2016 to 2017, which aimed to use the Finite Element Method for modeling multilayer based plasmonic sensors. In the first two articles, published by the author of this work, show the results obtained using the FEM in the COMSOL software for modeling a plasmonic sensor in the Kretschmann configuration, in which samples containing Core-Shell type gold nanoparticles are sensed. The first article presents the development and modeling of the SPR sensor with light beam excitation in TM polarization, the data obtained in the analytical model were used for configuration and comparison with the numerical results for the reflectivity curve and distribution of the magnetic field in the studied structure. In the second article, the sensor response is evaluated as a function of the distance between the nanoparticles for two adjustments in its multilayer structure to study the influence on sensitivity, where the effect of coupling between the nanoparticles and the relative deviation with the analytical model was verified. Attached are two published articles, which deal with the electromagnetic coupling between Core-Shell type gold nanoparticles, all of which were contributed by the author of this work, being this co-author of the attached publications.

Keywords: SPR Sensor, Kretschmann, Plasmonics, Finite Element Method.

Sumário

1	TEXTO INTEGRADOR	12
I	ARTIGO 1: APLICAÇÃO DO COMSOL PARA ANÁLISE DE SENSORES PLASMÔNICOS DE NANOPARTÍCULAS	15
II	ARTIGO 2: ANÁLISE DO EFEITO DA DISTÂNCIA ENTRE NANOPARTÍCULAS DE OURO NA RESPOSTA DE SENSORES PLASMÔNICOS	18
	ANEXOS	23
	III ANÁLISE DE UM SENSOR PLASMÔNICO ACOPLADO À ARRANJO PERIÓDICO DE NANOPARTÍCULAS TIPO CORE-SHELL	24
	IV EFICIÊNCIA DE EXTINÇÃO EM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DO TIPO CORE-SHELL ISOLADAS E ACOPLADAS	30

1 Texto Integrador

A Plasmônica forma a maior parte desse incrível campo de estudo da Nanofotônica, que explora como campos eletromagnéticos podem ser confinados em espaços de mesmo nível ou até mesmo menores que o comprimento de onda da luz visível. Ainda que descoberta na década de 1900, até hoje trás apreciação a inúmeros pesquisadores da área para estudar seus inúmeros fenômenos e aplicações na óptica, assim como na detecção e caracterização de macromoléculas e nanopartículas, como nanopoluentes metálicos residuais dos processos de nano fabricação. Tem sido cada vez mais relatada suas aplicações na detecção de espécies químicas e biológicas, como em sistemas de controle de qualidade e segurança de alimentos, além das aplicações em medicina, como detecção de células cancerígenas.

Sensores SPR (Sensores baseados na Ressonância Plasmônica de Superfície) são dispositivos fotônicos capazes de monitorar fenômenos próximos a superfície sensível de sua estrutura multicamadas em escala nanométrica, por meio da interação do material analisado com o campo da onda de superfície SPP (Surface Plasmon Polaritons). A estrutura prisma-metal-ar é de um típico sensor SPR na configuração Kretschmann, neste a excitação é realizada por um feixe de luz linearmente polarizado no modo TM, que por meio do prisma dielétrico se acopla a estrutura metal-ar, excitando uma oscilação coletiva natural do gás de elétrons livres na interface, esta é a excitação plasmônica. As condições para esta excitação são altamente sensíveis as variações refrativas dos meios que circundam a camada metálica, possibilitando processos de sensoriamento.

Durante a graduação em Engenharia Elétrica, o autor deste trabalho realizou estudos e análises numéricas sobre sensores plasmônicos na configuração Kretschmann, estes trabalhos resultaram em duas publicações nacionais de autoria própria. Nestes, os resultados analíticos são validados numericamente por meio do software Comsol que utiliza o Método dos Elementos Finitos (FEM), e disponibiliza um ambiente de software capaz de resolução das malhas de elementos finitos para escalas nanométricas através do módulo de estudos para rádio frequência, com especificidade para estudos eletromagnéticos no domínio da frequência. A resolução do sensor multicamadas é baseado em um modelo analítico aproximado que utiliza permissividade efetiva de Maxwell-Garnett para tratar um arranjo periódico de nanopartículas definido como mais uma camada homogênea sobreposta à camada dielétrica e a análise do coeficiente de reflexão generalizado R para analisar a propagação da onda eletromagnética na estrutura estudada.

Além disso, os resultados obtidos foram comparados e validados com dados laboratoriais obtidos por meio de um grupo de pesquisa entre a Universidade Federal do Pará (UFPA) Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio).

Em 2016, foi publicado no XXXIV Simpósio Brasileiro de Telecomunicações (SBrT 2016) o artigo intitulado: "Aplicação do COMSOL para Análise de Sensores Plasmônicos de Nanopartículas"(DOI: 10.14209/sbrt.2016.84). Neste artigo analisa-se a resposta do sensor SPR na configuração Kretschmann, acoplado a um arranjo planar periódico de nanopartículas de ouro. Nete, a estrutura de uma célula isolada do arranjo periódico foi destacada para avaliar o surgimento dos modos TM na curva de refletividade angular e o modo da onda SPP, além disso, a distribuição do campo magnético na região de surgimento dos modos de onda e onda SPP na interface metal-dielétrico nos ângulos de incidência característicos. Os dados de simulação para a permissividade relativa dos materiais, dimensões das camadas e comprimento de onda apresentam os valores obtidos tanto analiticamente quanto experimentalmente

Em 2017, foi publicado no XXXV Simpósio Brasileiro de Telecomunicações (SBrT 2017) o artigo intitulado: "Análise do Efeito da Distância entre Nanopartículas de Ouro na Resposta de Sensores Plasmônicos"(DOI: 10.14209/sbrt.2017.119). Este estudo pode auxiliar no projeto de duas estruturas multicamadas com a variação da camada dielétrica sobre a camada de metal. Assim, buscou-se verificar as características da resposta do sensor a essa mudança para vários arranjos em função da distância entre as nanopartículas ou a sua densidade de concentração e o acoplamento entre elas. Foi descrito com mais detalhes o funcionamento do sensor e o desvio relativo dos resultados analíticos para a curva de refletividade generalizada, assim como a distribuição de campo magnético para verificação do surgimento dos modos de onda nas interfaces. Com esse estudo e a correta aplicação do software numérico para análise dos problemas propostos, foi possível avançar significativamente na descrição e caracterização desse tipo de sensor plasmônico, além de poder verificar com mais consistência as mudanças relativas entre cada método de análise, numérico ou analítico.

Avaliando a conexão entre os trabalhos publicados, no Artigo de 2016 pode-se desenvolver com consistência o modelo estudado por métodos analíticos numa estrutura multicamadas com a malha do método de elementos finitos definida a partir da permissividade relativa de cada meio para a distribuição mais precisa do campo magnético próximo a região das nanopartículas e na estrutura do sensor SPR. Avançando a análise para além da consideração do meio em que as nanopartículas eram inseridas, por uma camada homogênea, como foi definido no modelo de Maxwell-Garnet. Já no artigo de 2017, com o modelo definido para análises numéricas na sua estrutura multicamadas, a sensibilidade do sensor SPR para a aplicação de diferentes espessuras de camada dielétrica sobre o filme de ouro pode ser verificada. O estudo desenvolveu uma análise mais detalhada do comportamento da resposta do sensor para um arranjo de nanopartículas quando a distância d entre estas, ou suas densidades de concentração, são variadas.

Assim, pode-se verificar que o desvio relativo entre o modelo analítico e o numérico diminui conforme a concentração de nanopartículas diminui. Um dos motivos é a interação entre as nanopartículas que acaba por interferir na resposta da refletividade generalizada, justamente por ser um fenômeno observado numericamente, enquanto o modelo analítico não considerou essa relação. Juntamente a essa análise, verificou-se o surgimento de modos guiados transversais magnéticos na interface metal-dielétrico, para uma camada dielétrica maior, assim como a análise mostrou que esses modos guiados se tornaram mais sensíveis para a variação da concentração das nanopartículas.

Com o modelo estudado pode-se ampliar a análise do sensor para diferentes aspectos de interesse dentro do grupo de pesquisa. Um dos casos levantados a partir da análise dos trabalhos foi o desenvolvimento teórico para observação da interação eletromagnética entre nanopartículas de ouro, e o real efeito da sua capa dielétrica tipo core-shell, resultante do processo de fabricação das AuNps. O efeito da capa core-shell na resposta do sensor SPR também foi analisada e comparada para situações de nanopartículas sem a capa protetora e verificado até que ponto sua interferência se torna observável. Estas colaborações adicionais em artigos também publicados são deixados em anexo.

Parte I

Artigo 1: Aplicação do COMSOL para Análise de Sensores Plasmônicos de Nanopartículas

Aplicação do COMSOL para Análise de Sensores Plasmônicos de Nanopartículas

R. C. dos Santos, J. S. Costa, A. F. S. da Cruz e K. Q. da Costa

Resumo - Este artigo apresenta uma análise numérica de um sensor plasmônico baseado em ressonância de superfície de plasma (SPR – *Surface Plasmon Resonance*), com estrutura baseada na configuração *Kretschmann*, para análise e caracterização de nanopoluentes metálicos. Os nanopoluentes metálicos são modelados por um arranjo de nanopartículas com núcleo de ouro e casca dielétrica (*core-shell* - AuNps). O software COMSOL foi utilizado para obtenção dos resultados numéricos, os quais são validados com resultados analíticos.

Palavras-Chave – Sensor SPR, Kretschmann, Nanopartículas de Ouro, Método dos Elementos Finitos, Plasmônica.

Abstract – This paper presents a numerical analysis of a Surface Plasmon Resonance sensor (SPR) in Kretschmann configuration for metallic nanopoluenents characterization. The metallic nanopoluenents are composed by an array of spherical gold nanoparticles with core-shell (AuNps). The COMSOL software was used for the numerical analysis and the model has been confirmed by the analytical results.

Keywords – SPR sensor, Kretschmann Configuration, Gold Nanoparticles, Finite Elements Method, Plasmonic.

I. INTRODUÇÃO

Sensores SPR são baseados na excitação da onda de superfície SPP (*Surface Plasmon Polaritons*) e sua aplicação para a detecção e caracterização de moléculas e nanopartículas, como nanopoluentes metálicos residuais dos processos de nanofabricação, têm sido cada vez mais relatada [1]. Estes também podem ser utilizados para detecção de espécies químicas e biológicas, como em sistemas de controle de qualidade e segurança de alimentos. Além das aplicações em medicina, como detecção de células cancerígenas e vírus [2]. E também em controle e qualidade de gases.

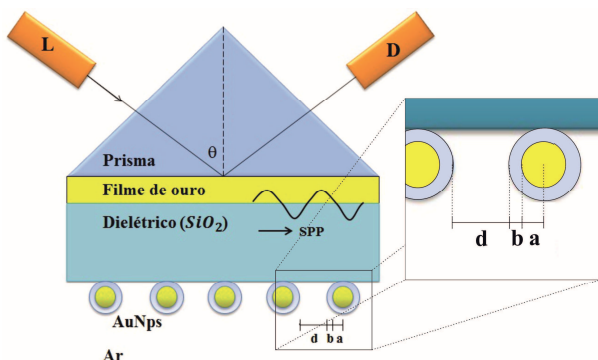


Fig. 1. Geometria do problema do sensor SPR na configuração Kretschmann acoplado a um arranjo de nanopartículas esféricas que será considerada nesse projeto.

Neste trabalho analisa-se a resposta do sensor SPR na Fig. 1, cuja estrutura é baseada na configuração Kretschmann, na presença de nanopoluentes metálicos, os quais são modelados por arranjo periódico de nanopartículas tipo *core-shell*. O software COMSOL Multiphysics® é utilizado para realizar a análise numérica, cujos dados são validados por modelagem analítica baseada no coeficiente de reflexão generalizado e a permissividade efetiva de Clausius Mossotti [1,3]. O estudo teórico deste problema pode auxiliar no projeto e na otimização da geometria e configuração deste tipo de nanosensor.

II. MODELAGEM E MÉTODOS

A estrutura multicamada do sensor SPR na Fig. 1 é composta por quatro camadas: prisma (SF4), filme de ouro, sílica fume (SiO₂) e ar. A excitação é realizada por feixe de luz com polarização TM (*Transversal Magnetic*) no comprimento de onda $\lambda = 633\text{ nm}$ [1] e ângulo de incidência θ variável. A modelagem da estrutura no COMSOL® é baseada em uma estrutura periódica de múltiplas camadas (Fig. 2a). Utiliza-se apenas uma célula contendo uma nanopartícula da estrutura periódica para analisar a refletividade angular da onda incidente na interface prisma/ouro (Fig. 2d).

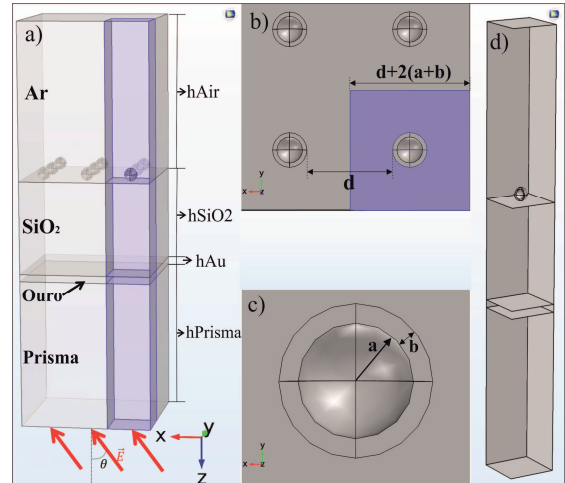


Fig. 2. Estrutura modelada no COMSOL Multiphysics para a realização das simulações: a) Estrutura periódica do sensor, b) Plano xy do arranjo das AuNps, c) Geometria de uma AuNp e d) Célula utilizada na simulação.

O software COMSOL possui o *RF module* com o subgrupo *Frequency Domain* para estudos eletromagnéticos no domínio da frequência. Foram utilizadas *Ports boundaries*, do tipo *Periodic Ports*, para definir a fonte de excitação (interfaces superior e inferior) e condições de contorno periódicas nas interfaces laterais [4].

A malha do sistema foi definida de acordo com a função *Physics-controlled mesh*, onde o software considera os índices de reflexão dos materiais para obter um modelo de distribuição do campo eletromagnético na estrutura [5], com a qual foi possível obter resultados satisfatórios para comparação. O modelo analítico é uma aproximação baseada na modelagem do arranjo de AuNps por uma camada homogênea com permissividade efetiva dada por Clausius-Mossotti [1,3]. A Tabela I apresenta os parâmetros utilizados para a simulação.

TABELA I. PARÂMETROS DEFINIDOS NO COMSOL

a	30 nm	Raio das AuNps
b	10 nm	Espessura do <i>core-shell</i>
d	200 nm	Distância entre as esferas
lam0	632.8 nm	Comprimento de onda [1]
hAir	1.5*lam0	Espessura camada de ar
hSiO2	600 nm	Espessura do dielétrico
hAu	46 nm	Espessura do filme de ouro
hPrisma	1.5*lam0	Espessura da camada de prisma
theta1	30° - 60°	Ângulo de elevação
phi	0°	Ângulo de azimute
f0	c_const/lam0	Frequência
ePrisma	3.0615	Permissividade relativa do Prisma
eAu	-11.67+1.35*i	Permissividade relativa do ouro
eSiO2	2.1228	Permissividade SiO2
eAuNps	1.113+0.006*i	Permissividade camada de AuNps (Analítico)
eAir	1	Permissividade do ar

III. RESULTADOS

Na Fig. 3 temos a curva de refletividade do sensor com as AuNps, obtida pelo método analítico do coeficiente de reflexão generalizado [1] e também pela simulação numérica, em comparação com o resultado numérico para a célula na Fig. 2d com nanoesfera de ouro ($b = 0$ nm) e com a AuNps ($b = 10$ nm) em função de θ . Note dois pontos de mínimo nas curvas, os quais representam a excitação dos modos de onda guiados TM1 e TM2, e são tomados como referência para medir o deslocamento angular em R devido à presença de AuNps sobre o sensor (resposta do sensor) [2].

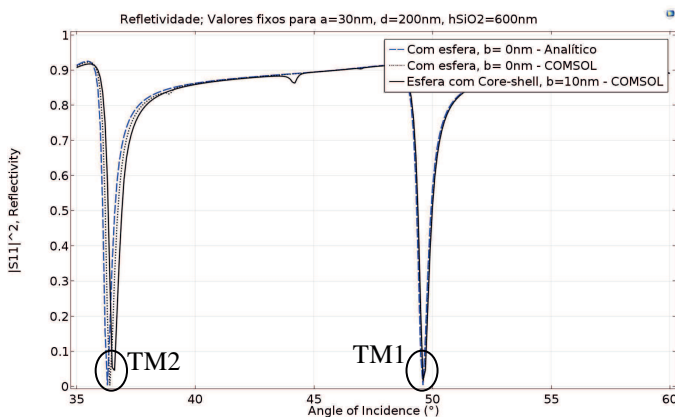


Fig. 3. Curvas de Refletividade TM para o sensor sem as esferas (analítico e numérico) com um arranjo de esferas de ouro ($b=0$ nm) e com um arranjo de AuNps ($b = 10$ nm) [1].

Na Fig. 4 temos a distribuição do campo magnético transversal $Re\{H_y\}$ (campo no domínio do tempo para $t = 0$ s), para os modos TM1 e TM2 nos pontos de mínimo da curva $b =$

10 nm observados na Fig. 3, em comparação com o campo obtido pelo modelo analítico. Note a semelhança entre os gráficos de campo numérico e analítico, o que mostra a coerência dos resultados obtidos no COMSOL®.

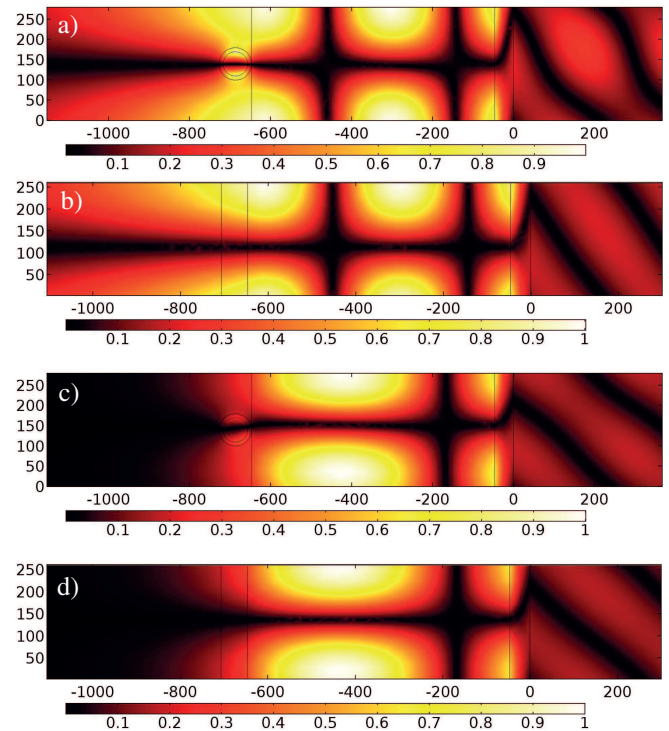


Fig. 4. Distribuição do campo magnético $Re\{H_y\}$ normalizado para o máximo de 1A/m: (a) Numérico - Modo TM2 em $\theta = 36,5^\circ$; (b) Analítico - Modo TM2 em $\theta = 36,29^\circ$; (c) Numérico - Modo TM1 em $\theta = 49,59^\circ$; e (d) Analítico - Modo TM1 em $\theta = 49,59^\circ$.

IV. CONCLUSÕES

Nota-se que o efeito do *core-shell* da nanopartícula na curva de refletividade é mais perceptível no segundo modo TM guiado (TM2), enquanto o primeiro (TM1) é menos sensível a sua presença quando comparado com a curva para nanopartícula sem capa da simulação e do modelo analítico. Junto a isso, o software proporciona uma análise mais detalhada dos efeitos da nanoesfera na curva que não são observados no resultado analítico.

A distribuição do campo magnético na estrutura se mostra satisfatória para os dois modelos quando comparados, mostrando que o modelo desenvolvido no COMSOL obteve os resultados que se eram esperados. O que permitirá avanços na modelagem desse tipo de sensores, tanto para pesquisa, para análise e validação do modelo, quanto para estudos experimentais na área.

REFERÊNCIAS

- [1] K. Q. da Costa, J. S. Costa, V. Dmitriev, T. Del Rosso, O. Pandoli, R. Q. Aucelio. "Analysis of Surface Plasmon Resonance Sensor Coupled to Periodic Array of Gold Nanoparticles", IMOC 2015.
- [2] J. Homola, "Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species", Chem. Rev., vol. 108, pp. 462-493, 2008.
- [3] J. A. Kong, Electromagnetic Wave Theory, Cambridge: Massachusetts, 1998.
- [4] "Modeling Electromagnetic Waves and Periodic Structures". (<http://www.comsol.com/blogs/modeling-electromagnetic-waves-periodic-structures/>).
- [5] COMSOL Multiphysics 5.2, Inc. (<http://www.comsol.com/>).

Parte II

Artigo 2: Análise do Efeito da Distância entre Nanopartículas de Ouro na Resposta de Sensores Plasmônicos

Análise do Efeito da Distância entre Nanopartículas de Ouro na Resposta de Sensores Plasmônicos

R. C. dos Santos, K. Q. da Costa, J. S. Costa e A. F. S. da Cruz.

Resumo – Este artigo apresenta uma análise numérica de um arranjo de nanopartículas de ouro sobre um sensor plasmônico baseado em ressonância de plasma de superfície (SPR – *Surface Plasmon Resonance*), com estrutura baseada na configuração *Kretschmann*. Avalia-se a resposta do sensor em função da distância entre as nanopartículas para dois ajustes em sua estrutura multicamada para estudar a influência na sensibilidade, onde se verificou o efeito do acoplamento entre as nanopartículas e o desvio relativo com o modelo analítico. Os resultados numéricos foram obtidos utilizando o Método de Elementos Finitos e validados com resultados analíticos.

Palavras-Chave – Sensor SPR, configuração *Kretschmann*, Nanopartículas de Ouro, Método dos Elementos Finitos, Plasmônica.

Abstract – This paper presents a numerical analysis of an array of gold nanoparticles in a Surface Plasmon Resonance sensor (SPR) in *Kretschmann* configuration. This is a study for a sensor response in function of the distance nanoparticles for two adjusts in its multilayer structure for the influence analysis in the sensibility, where we have checked the coupling effect between the nanoparticles and the relative difference with the analytical model. The numerical results have been obtained by the Finite element Method and they have been confirmed by analytical results.

Keywords – SPR sensor, *Kretschmann* Configuration, Gold Nanoparticles, Finite Elements Method, Plasmonic.

I. INTRODUÇÃO

Sensores SPR são dispositivos fotônicos capazes de monitorar fenômenos próximos a sua superfície sensível de sua estrutura em escala nanométrica, por meio da interação do material analisado com o campo da onda de superfície SPP (*Surface Plasmon Polaritons*) [1], [2].

Tem sido cada vez mais relatada suas aplicações na detecção de espécies químicas e biológicas, como em sistemas de controle de qualidade e segurança de alimentos, além das aplicações em medicina, como detecção de células cancerígenas e vírus [2]. Estes sensores também podem ser aplicados na detecção e caracterização de macromoléculas e nanopartículas, tais como nanopoluentes metálicos residuais dos processos de nanofabricação [3].

A estrutura prisma-metal-ar é de um típico sensor SPR de *Kretschmann*, cuja fonte de excitação é um feixe de luz linearmente polarizado em TM, com frequência na faixa do visível, e na qual o acoplamento da onda SPP ocorre na interface metal-ar [4]. A alteração desta estrutura, como neste trabalho em que uma camada dielétrica é posta sobre o filme

metálico, pode melhorar a aplicação do sensor na especificação e caracterização de parâmetros estáticos de macromoléculas ou nanopartículas, pois permitem avaliar como as mesmas interagem com os múltiplos modos de onda, inclusive na polarização TE, que podem ser excitados na estrutura resultante [5], [6].

Neste trabalho analisa-se a resposta do sensor SPR cuja estrutura funcional é ilustrada na Fig. 1, a um arranjo planar periódico de nanopartículas de ouro. O estudo é baseado em um modelo analítico aproximado que utiliza permissividade efetiva de Maxwell-Garnett para tratar o arranjo de nanopartículas como uma camada homogênea e o coeficiente de reflexão generalizado para analisar a propagação da onda eletromagnética [7]. Os resultados analíticos são validados numericamente por meio do software Comsol que utiliza o Método dos elementos Finitos (FEM) [3]. Este estudo teórico pode auxiliar no projeto e na otimização da geometria e configuração deste tipo de nanosensor [3].

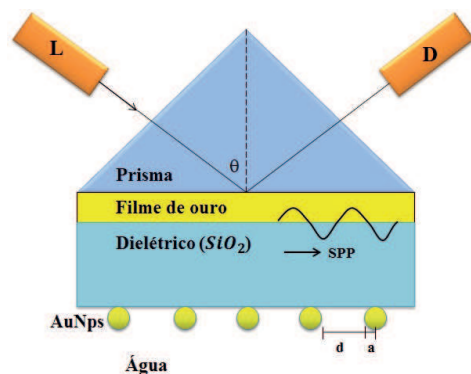


Fig. 1. Estrutura do sensor SPR, baseada na configuração *Kretschmann*, acoplada a um arranjo de nanopartículas metálicas de geometria esférica.

II. MODELAGEM E MÉTODOS

A. Funcionamento do Sensor

No sensor SPR da Fig. 1 a excitação ótica é feita através de um prisma por feixe de luz monocromática no comprimento de onda $\lambda = 783$ nm, polarizada linearmente em TM e com ângulo de incidência θ variável. A intensidade dos feixes incidente e refletido é utilizada para determinar a refletividade R , variável base para cálculo da resposta do sensor [3]. As nanopartículas de ouro têm raio a e são dispostas sobre o plano da camada de SiO_2 de forma periódica e separadas da distância d [3].

Múltiplos modos de onda podem ser acoplados na estrutura do sensor derivada da configuração *Kretschmann* quando o

ângulo de incidência é maior que o ângulo onde ocorre a reflexão interna total (ATR), inclusive o modo SPP para a polarização TM (aqui identificado como TM₀), os quais são caracterizados pelos pontos de mínimo da curva de refletividade em curtos intervalos de θ [4]. Quando as nanopartículas são depositadas na superfície da camada de SiO₂ (Fig. 1), as mesmas interagem com o campo dos modos de onda e alteram as condições de acoplamento dos mesmos, o que resulta no deslocamento da curva de refletividade [2]. O deslocamento angular da curva nos pontos de mínimo é a resposta do sensor SPR [1].

B. Modelo Numérico

A modelagem do sensor no Comsol é baseada em uma estrutura periódica de múltiplas camadas (Fig. 2a). Na Fig. 2b mostra-se o padrão da periodicidade do arranjo de nanopartículas. Como o arranjo é modelado como periódico, utiliza-se apenas uma célula contendo uma nanopartícula da estrutura para analisar a refletividade angular da onda incidente na interface prisma/ouro (Fig. 2c).

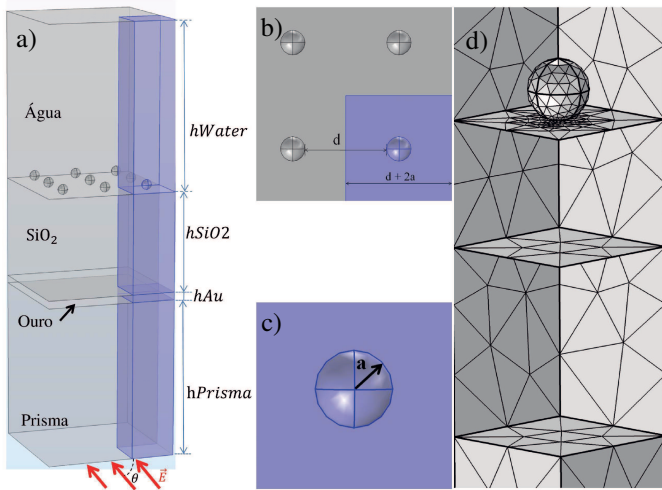


Fig. 2. Estrutura do sensor modelada no Comsol para a realização das simulações: a) Estrutura periódica do sensor, b) Plano xy do arranjo das AuNps, c) Geometria de uma AuNp e d) Malha definida no modelo.

O software Comsol possui o *RF module* com o subgrupo *Frequency Domain* para estudos eletromagnéticos no domínio da frequência. Foram utilizadas *Ports boundaries*, do tipo *Periodic Ports*, para definir a fonte de excitação (interfaces inferior ativa, na camada de prisma, e superior passiva, na camada de água) e condições de contorno periódicas nas interfaces laterais da estrutura [6], definindo-se, assim, a célula de trabalho.

A malha do sistema, (Fig. 2d), foi definida de acordo com a função *Physics-controlled mesh*, onde o software considera os índices de reflexão dos materiais para obter um modelo de distribuição do campo eletromagnético na estrutura [3], com a qual foi possível obter resultados satisfatórios para comparação com o modelo analítico. A Tabela I apresenta os parâmetros utilizados para a simulação, como comprimento de onda, espessuras e permissividades das camadas de metal e dielétricas e raio das AuNps, predefinidos de acordo com os dados fornecidos para contribuição com os experimentos laboratoriais recentes realizados no espectrômetro SPR descrito em [14]. Além dos valores que foram considerados para distância d entre as AuNps e a espessura h_{SiO_2} do dielétrico.

TABELA I. PARÂMETROS DEFINIDOS NO COMSOL

Parâmetro	Valor	Descrição
a	7,3 nm	Raio das AuNps
d	4, 8, 12, 16, 20, 24 nm	Distâncias entre as esferas
λ_0	783 nm	Comprimento de onda
h_{Water}	$1.5 \cdot \lambda_0$	Espessura camada de água
h_{SiO_2}	30 e 644 nm	Espessuras da camada dielétrica
h_{Au}	44,6 nm	Espessura do filme de ouro
h_{Prisma}	$1.5 \cdot \lambda_0$	Espessura da camada de prisma
θ_1	$30^\circ - 80^\circ$	Ângulo de elevação
ϕ	0°	Ângulo de azimute
f_0	c_{const}/λ_0	Frequência
ϵ_{Prisma}	3.02	Permissividade relativa do Prisma
ϵ_{Au}	$-23.9 + i \cdot 1.72$	Permissividade relativa do ouro
ϵ_{SiO_2}	2.11	Permissividade SiO ₂
ϵ_{Water}	1.768	Permissividade da água

C. Modelo Analítico

O modelo analítico é uma aproximação baseada na modelagem do arranjo de AuNps por uma camada homogênea com permissividade efetiva dada por Maxwell-Garnett [1,4].

Para o comprimento de onda de $\lambda=783\text{nm}$ com dependência temporal de $\exp(-i\omega t)$, a permissividade complexa do prisma, do filme de ouro e do SiO₂ são, respectivamente, $\epsilon_1=3.02$, $\epsilon_2=-23.9+i1.72$ e $\epsilon_3=2.11$ [5]. O arranjo de nanopartículas de ouro é representado por uma camada equivalente entre a camada dielétrica e a camada de água, com espessura igual a $2a$ e a permissividade complexa dada pela fórmula de Maxwell-Garnett [3,6-8].

$$\epsilon_4 = \epsilon_0 \left[\frac{1 + 2f_s(\epsilon_2 - \epsilon_0)/(\epsilon_2 + 2\epsilon_0)}{1 - f_s(\epsilon_2 - \epsilon_0)/(\epsilon_2 + 2\epsilon_0)} \right], \quad (1)$$

onde $f_s = (2\pi/3)(a/(d+2a))^2$ é a fração de volume ocupado pelas nanopartículas, ϵ_2 a permissividade do ouro e $\epsilon_0=1.768$ a permissividade da água. Observa-se que o parâmetro f_s depende do raio a e da distância d entre as nanopartículas (Fig. 1), onde, para os casos limites, teremos $\epsilon_4=\epsilon_2$ para $f_s=1$ e, $\epsilon_4=\epsilon_0$ para $f_s=0$, isto é, uma camada de ouro homogênea e uma camada de água homogênea, respectivamente [13].

Usando as equações de Maxwell e as condições de contorno para uma onda com polarização TM em um sistema multicamadas (Fig. 2a), se obtêm a equação para campo magnético a seguir para cada camada [3]:

$$H_{ny} = A_n \left[\exp(-ik_{nz}z) + \tilde{R}_{n,n+1} \exp(2ik_{nz}d_n + ik_{nz}z) \right] \exp(ik_x x), \quad (2)$$

Onde

$$\tilde{R}_{n,n+1} = \frac{R_{n,n+1} + \tilde{R}_{n+1,n+2} \exp[2ik_{n+1,z}(d_{n+1} - d_n)]}{1 + R_{n,n+1} \tilde{R}_{n+1,n+2} \exp[2ik_{n+1,z}(d_{n+1} - d_n)]}, \quad (3)$$

$$A_n = \frac{T_{n-1,n} A_{n-1} \exp[i(k_{n-1,z} - k_{n,z})d_{n-1}]}{1 + R_{n-1,n} \tilde{R}_{n,n+1} \exp[2ik_{n,z}(d_n - d_{n-1})]}, \quad (4)$$

$$R_{n,n+1} = \frac{\epsilon_{n+1} k_{nz} - \epsilon_n k_{n+1,z}}{\epsilon_{n+1} k_{nz} + \epsilon_n k_{n+1,z}}, \quad (5)$$

$$T_{n,n+1} = \frac{2\varepsilon_{n+1}k_{nz}}{\varepsilon_{n+1}k_{nz} + \varepsilon_n k_{n+1,z}}, \quad (6)$$

$$k_{nz} = \sqrt{k_n^2 - k_x^2}, \text{ for } n=1, \dots, N=5, \quad (7)$$

$A_1=1A/m$, $k_n^2=\omega^2\mu_n\varepsilon_n$, $\omega=2\pi c/\lambda$, c a velocidade da luz no espaço livre, $k_x=k_1\sin(\theta)$, e $\tilde{R}_{N,N+1}=0$. A refletividade generalizada R do sistema é dada por:

$$R = |\tilde{R}_{1,2}|^2, \quad (8)$$

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Fig. 3 tem-se a curva de refletividade do sensor com as AuNps e uma camada dielétrica com espessura de 30 nm, obtida pelo método analítico do coeficiente de reflexão generalizado [1] e também pela simulação numérica, em comparação com o resultado numérico para a célula na Fig. 2d com nanopartículas de ouro em função de θ . Note que, para essa espessura do dielétrico, é possível observar o surgimento do modo plasmônico TM_{spp} e como ele se desloca para a esquerda do gráfico de acordo com o aumento da distância d entre as nanopartículas.

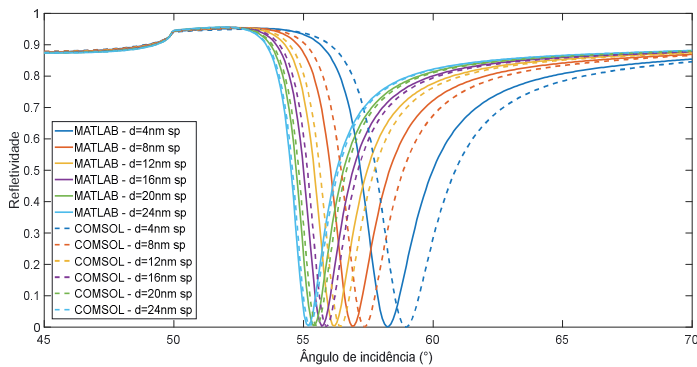


Fig. 3. Curvas de Refletividade TM para o sensor plasmônico (analítico (Matlab) e numérico (Comsol)) com um arranjo de AuNps de raio $a=7.3nm$ e $hSiO_2=30nm$.

Na Tabela II tem-se a relação de erro entre os pontos de mínimos nos gráficos da refletividade da Fig. 3. Note que o desvio relativo do modelo Ana. em relação ao Num. tende a diminuir a medida que d aumenta, o que pode estar relacionado com a diminuição das interações entre as AuNps no arranjo, uma das limitações do modelo analítico.

TABELA II. DESVIO RELATIVO DO MODO PLASMÔNICO TM_{spp} PARA $hSiO_2=30nm$

Distância d	$\theta_{TM_{spp}}$		
	Ana.	Num.	Desvio
4nm	58,25	58,96	-1,219%
8nm	56,91	57,36	-0,791%
12nm	56,18	56,43	-0,445%
16nm	55,72	55,89	-0,305%
20nm	55,41	55,51	-0,180%
24nm	55,18	55,24	-0,109%

Na Fig. 4 tem-se a curva de refletividade do sensor com as AuNps e uma camada dielétrica com espessura de 644 nm, também obtida pelo método analítico do coeficiente de reflexão generalizado [1] e pela simulação numérica, em função de θ . Note que, com essa espessura é possível observar o máximo acoplamento das interfaces metal/dielétrico com o surgimento de um modo guiado TM_1 além do modo plasmônico TM_{spp} menos sensível no ângulo de excitação plasmônica.

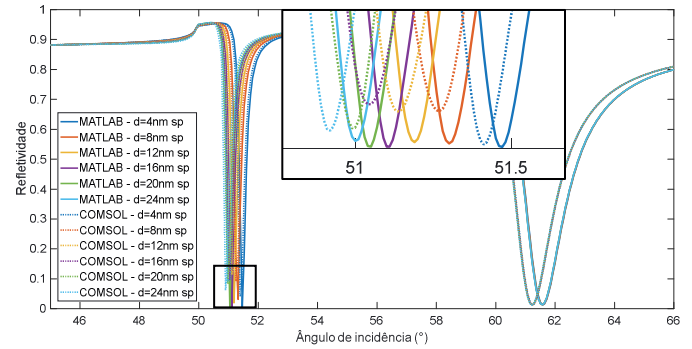


Fig. 4. Curvas de Refletividade TM para o sensor plasmônico (analítico (Matlab) e numérico (Comsol)) com um arranjo de AuNps de raio $a=7.3nm$ e $hSiO_2=644nm$.

É interessante observar que, para essa espessura de dielétrico, a distância entre as partículas influencia mais significativamente no modo guiado TM_1 . Portanto, este modo é mais adequado para aplicação no sensoriamento da concentração das partículas.

Na Tabela III tem-se a relação de erro entre os pontos de mínimos nos gráficos da refletividade da Fig. 4. Note que no modo TM_{spp} o desvio não sofre variações significativas comparado aos estudos anteriores para uma camada dielétrica menor. Além disso, no modo guiado TM_1 o desvio relativo tende a aumentar com o aumento da distância d , essa mudança mostra que o modo TM_1 é mais sensível à interação entre as AuNps para essa espessura de dielétrico.

TABELA III. DESVIO RELATIVO DOS MODOS GUIADO TM_1 E PLASMÔNICO TM_{spp} PARA $hSiO_2=644nm$

Distância d	θ_{TM_1}			$\theta_{TM_{spp}}$		
	Ana.	Num.	Desvio	Ana.	Num.	Desvio
4nm	51,47	51,41	0,117%	61,59	61,24	0,568%
8nm	51,30	51,27	0,058%	61,58	61,23	0,568%
12nm	51,19	51,14	0,098%	61,57	61,23	0,552%
16nm	51,11	51,05	0,117%	61,57	61,22	0,568%
20nm	51,05	50,99	0,118%	61,56	61,22	0,552%
24nm	51,00	50,92	0,157%	61,56	61,22	0,552%

A Fig. 5 apresenta os resultados numéricos para a distribuição do campo H_y nas multicamadas do sensor SPR. Nas Fig. 5a e 5b tem-se a distribuição dos modos TM_{spp} para o modelo de sensor com dielétrico de 30nm de espessura, onde observa-se a maior interação do modo plasmônico na AuNp; e, nas Fig. 5c e 5d tem-se a distribuição do modo TM_1 para o sensor com dielétrico com 644nm de espessura, onde se observa o modo guiado interagindo com a AuNp.

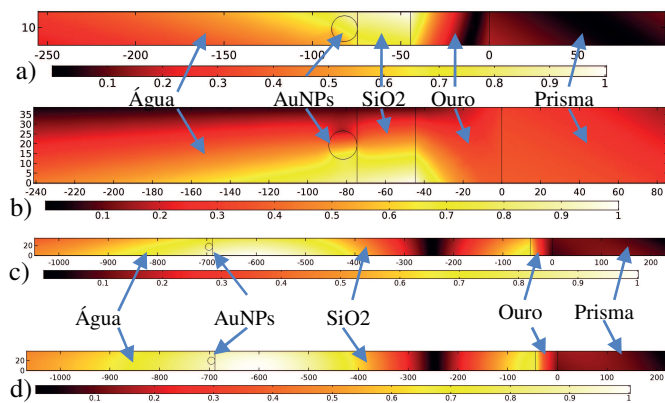


Fig. 5. Distribuição do campo magnético $\text{Re}\{H_y\}$ normalizado para o máximo de 1A/m : (a) Modo TM_{spp} em $\theta=59^\circ$ para $d=4\text{nm}$ e $h\text{SiO}_2=30\text{nm}$; (b) Modo TM_{spp} em $\theta=55,2^\circ$ para $d=24\text{nm}$ e $h\text{SiO}_2=30\text{nm}$; (c) Modo TM_1 em $\theta=51^\circ$ para $d=20\text{nm}$ e $h\text{SiO}_2=644\text{nm}$; e (d) Modo TM_1 em $\theta=50,9^\circ$ para $d=24\text{nm}$ e $h\text{SiO}_2=644\text{nm}$.

IV. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou um estudo teórico de sensores plasmônicos de arranjos de nanopartículas quando a distância d entre estas, ou suas densidades de concentrações, são variadas. Dois modelos teóricos foram utilizados: um baseado no Método dos Elementos Finitos e outro analítico baseado na aproximação por uma permissividade efetiva do arranjo de nanopartículas. Observou-se que o sensor com espessura menor do dielétrico (30nm) possui apenas o modo plasmônico sendo este então utilizado para sensoriamento e o desvio relativo entre os resultados numérico e analítico para os pontos de mínimo dos modos TM_{spp} tendem a diminuir com o aumento da distância entre as AuNPs. O que se era esperado, já que, com a maior distância, a interação entre as esferas diminui, e como o modelo analítico não considera esta interação, os resultados deste tendem a se aproximar do numérico, causando menos divergência entre os resultados. Já o sensor com maior espessura (644nm) apresentou, além do modo plasmônico, um modo guiado transversal magnético, e que este apresentou uma maior sensibilidade que o modo plasmônico para variações na distância entre as partículas, ou seja, variação na concentração das nanopartículas, sendo então este modo guiado o mais adequado para o sensoriamento. A mesma análise entre os modelos não acontece para essa espessura de dielétrico, onde

para o modo guiado, esse desvio entre as curvas tende a aumentar. Esse comportamento deverá ser investigado com mais detalhes em trabalhos futuros com o prosseguimento dos avanços neste estudo de nanosensores plasmônicos.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Homola. Surface Plasmon Resonance Based Sensors. 1st ed New York: Springer Berlin Heidelberg; 2006.
- [2] J. Homola, "Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species", Chem. Rev., vol. 108, pp. 462-493, 2008.
- [3] K. Q. da Costa, J. S. Costa, V. Dmitriev, T. Del Rosso, O. Pandoli, R. Q. Aucelio. "Analysis of Surface Plasmon Resonance Sensor Coupled to Periodic Array of Gold Nanoparticles", IMOC 2015.
- [4] L. Novotny and B. Hecht, Principles of Nano-Optics, 2nd ed. Cambridge University Press, 2012, Cambridge Books Online.
- [5] H. H. Nguyen, J. Park, S. Kang, and M. Kim, "Surface plasmon resonance: A versatile technique for biosensor applications," Sensors, vol. 15, no. 5, p. 10481, 2015.
- [6] I. P. Kaminow, W. L. Mammel, and H. P. Weber, "Metal-clad optical waveguides: Analytical and experimental study," Appl. Opt., vol. 13, no. 2, pp. 396-405, Feb 1974.
- [7] S. Maier, Plasmonics: Fundamentals and Applications. Springer US, 2007.
- [8] T. Choy, Effective Medium Theory: Principles and Applications, ser. International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1999.
- [9] J. Kong, Electromagnetic Wave Theory, ser. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1986.
- [10] COMSOL Multiphysics 5.2, Inc. (<http://www.comsol.com/>).
- [11] J. S. Costa, A. F. S. da Cruz, R. C. dos Santos, K. Q. da Costa, V. Dmitriev, T. Del Rosso. "Efeito da Casca Dielétrica em Nanopartículas de Ouro na Resposta de um Sensor Plasmônico", MOMAG 2016.
- [12] "Modeling Electromagnetic Waves and Periodic Structures". (<http://www.comsol.com/blogs/modeling-electromagnetic-waves-periodic-structures/>).
- [13] A. Ishimaru, Electromagnetic Wave Propagation, Radiation and Scattering, Prentice Hall: New Jersey, 1991.
- [14] J. E. H. Sánchez, "Assembly of a surface plasmon resonance (spp) spectrometer for the characterization of thin organic films", Master's thesis, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2013.
- [15] R. C. dos Santos, J. S. Costa, A. F. S. da Cruz e K. Q. da Costa. "Análise Numérica de Sensor Plasmônico de Arranjo de Nanopartículas Metálicas do Tipo Core-Shell", SBRT 2016.
- [16] A. F. S. da Cruz, R. C. dos Santos, J. S. Costa e K. Q. da Costa. "Eficiência de Extinção em Nanopartículas Metálicas do Tipo Core-Shell Isoladas e Acoopladas", MOMAG 2016.

Anexos

Parte III

Análise de um Sensor Plasmônico Acoplado à Arranjo Periódico de Nanopartículas tipo Core-Shell

Análise de um Sensor Plasmônico Acoplado à Arranjo Periódico de Nanopartículas tipo *Core-Shell*

J. S. Costa, A. F. S. da Cruz, R. C. dos Santos e K. Q. da Costa

Resumo— Neste artigo analisa-se teoricamente um sensor tipo SPR, cuja estrutura multicamada é baseada na configuração Kretschmann, acoplado à um arranjo periódico de nanopartículas de ouro cobertas por casca dielétrica (*core-shell*). A modelagem analítica considera o arranjo de nanopartículas como uma camada homogênea com permissividade efetiva dada pela fórmula de Clausius-Mossotti e a polarizabilidade de um *core-shell* obtida para um regime de espalhamento quase estático. A propagação da onda eletromagnética é avaliada pelo coeficiente de reflexão generalizado para estruturas multicamadas. Os resultados analíticos são comparados com resultados numéricos obtidos por simulação em geometria 3D no software COMSOL®.

Palavras-Chave— Sensor SPR, Estrutura Multicamada, Permissividade Efetiva, Nanopartícula *Core-Shell*.

Abstract— In this paper we theoretically analyzed a SPR type sensor, which multilayer structure are based on the Kretschmann configuration, coupled to periodic array of gold-core and dielectric-shell nanoparticles. The analytical model consider the nanoparticles array as a homogeneous layer with effective permittivity given by Clausius-Mossotti mixing formula and the core-shell polarizability in the quasi-static scattering regime. The electromagnetic wave propagation is evaluated by generalized reflection coefficient for multilayer structures. The analytical results are compared with numerical results obtained in 3D geometry simulation in COMSOL® software.

Keywords— SPR sensor, Multilayer Structure, Effective Permittivity, Core-Shell Nanoparticle.

I. INTRODUÇÃO

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, gerando a onda superficial SPP (*Surface Plasmon Polaritons*) caracterizada pelo decaimento exponencial do campo longitudinal em ambos os meios envolvidos [1]. Este tipo de sensor é capaz de detectar, nas proximidades de sua estrutura, pequenas variações no índice efetivo de refração eletromagnética, as quais podem ser relacionadas com a agregação de nanopartículas ou interações intermoleculares [2].

O uso de sensores SPR tem sido relatado para diversas aplicações tais como o monitoramento de reações químicas em gases e em amostras orgânicas, detecção de analitos em amostras clínicas para diagnósticos médicos, monitoramento de ambiente, microscopia ótica (*SPR imaging*), entre outros [3], [4]. Este dispositivo também pode ser aplicado para a detecção

de nanopoluentes metálicos gerados, por exemplo, a partir do processo de fabricação de nanocomponentes [5].

A estrutura prisma-metal-ar na configuração Kretschmann, representa um típico sensor SPR com excitação por feixe de luz linearmente polarizado em TM, com frequência na faixa de luz visível, onde o acoplamento da onda SPP ocorre na interface metal-ar [6]. Estruturas derivadas desta, como pela adição de uma camada dielétrica sobre o filme metálico (sílica fume, por exemplo), podem ser empregadas para melhorar a especificação e caracterização de parâmetros estáticos de macromoléculas ou nanopartículas, pois permitem a excitação de múltiplos modos de onda guiados, inclusive na polarização TE, o que resulta em mais informação sobre a amostra analisada [7], [8].

Neste artigo analisa-se teoricamente um sensor SPR (Fig. 1), com estrutura multicamada baseada na configuração Kretschmann, acoplado à um arranjo periódico de nanopartículas com núcleo de ouro cobertas por casca dielétrica (nanopartículas tipo *core-shell* - CSNps). O arranjo de CSNps, o qual modela as partículas alvo superficialmente imobilizadas, é tratado analiticamente como uma camada homogênea por meio da permissividade efetiva (ϵ_{eff}) de Clausius-Mossotti e da polarizabilidade de um *core-shell* obtida para um regime de espalhamento quase estático [1], [9], [10]. Desta forma, a estrutura do sensor SPR é composta por cinco camadas: prisma (SF4), metal (ouro), camada dielétrica (SiO₂), CSNps e Ar (Fig. 2). A propagação da onda eletromagnética é avaliada pelo coeficiente de reflexão generalizado para estruturas multicamadas, sendo utilizando a refletividade angular como parâmetro de saída do sensor [11]. Os resultados analíticos são comparados com resultados numéricos obtidos por simulação em geometria 3D no software COMSOL® [12].

II. DESCRIÇÃO DO SENSOR SPR

Uma ilustração da estrutura do sensor SPR analisado é apresentada em Fig. 1, onde a excitação ótica é feita através de um prisma por feixe de luz monocromática no comprimento de onda $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, polarizada linearmente em TM ou TE, com ângulo de incidência θ variável. A intensidade dos feixes incidente e refletido são utilizadas para determinar a refletividade R [3]. As CSNps possuem uma cobertura dielétrica de espessura b , definida neste estudo como sílica fume (SiO₂), com a finalidade de prover estabilidade à nanopartícula, impedir a aglomeração e diminuir sua interação superficial [13].

Múltiplos modos de onda podem ser acoplados na estrutura do sensor quando θ é maior que o ângulo crítico θ_c (onde ocorre a reflexão interna total - ATR), inclusive o modo SPP para a polarização TM (aqui identificado como TM₀), os quais são caracterizados pelos pontos de mínimo da curva

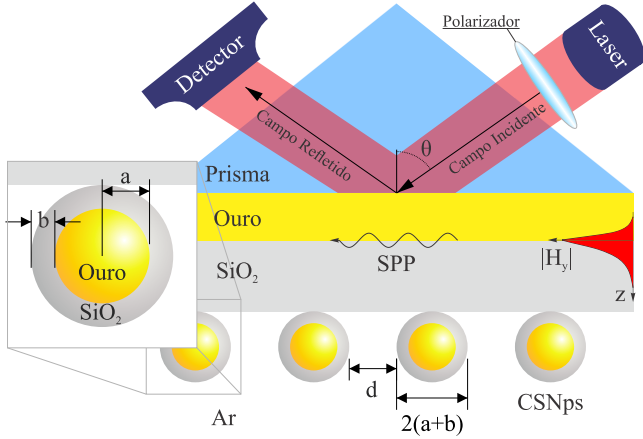


Fig. 1. Estrutura multicamada do sensor SPR acoplado ao arranjo periódico de CSNps. Destaque à esquerda da CSNp com núcleo de ouro de raio a e casca dielétrica de espessura b .

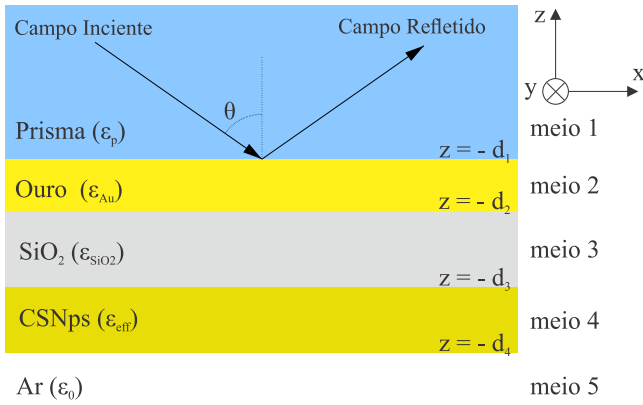


Fig. 2. Modelo do sensor SPR por camadas planares. A camada CSNps é uma aproximação homogênea do arranjo de nanopartículas.

de refletividade em curtos intervalos de θ [6]. A presença de CSNps na superfície da camada de SiO_2 em Fig. 1, modifica o índice de refração superficial, alterando assim as condições de acoplamento dos modos de onda e deslocando a curva de refletividade [2].

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

O sensor SPR é modelado pela estrutura planar com multicamadas homogêneas da Fig. 2. O feixe incidente, o feixe refletido e o ângulo de incidência θ são referentes à medições no prisma. O arranjo periódico de CSNps possui um período $d + 2(a + b)$, sendo a o raio do núcleo e d a distância entre as nanopartículas (Fig. 1).

Foram utilizadas as permissividades relativas dos materiais (para $\lambda = 632,8 \text{ nm}$): prisma (SF4) $\epsilon_p = 3,062$; ouro $\epsilon_{Au} = -11,66 + 1,35i$ e SiO_2 $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 2,132$ [14], [15]. O arranjo de CSNps é tratado com camada homogênea com espessura $t_{\text{CSNps}} = 2(a + b)$ e permissividade efetiva ϵ_{eff} , dada pela formulação de Clausius-Mossotti em (1), para um conjunto de CSNps com polarizabilidade α em (2), definida para o regime quase estático de espalhamento [1], [9]. A permissividade efetiva ϵ_{eff} é dada em (3).

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_0 \left[\frac{1 + \frac{2n_0\alpha}{3\epsilon_0}}{1 - \frac{n_0\alpha}{3\epsilon_0}} \right] \quad (1)$$

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0(a+b)^3 \left[\frac{f(\epsilon_{Au}-\epsilon_d)(\epsilon_0+2\epsilon_d)+(2\epsilon_d+\epsilon_{Au})(\epsilon_d-\epsilon_0)}{f(\epsilon_{Au}-\epsilon_d)(2\epsilon_d-2\epsilon_0)+(2\epsilon_d+\epsilon_{Au})(2\epsilon_0+\epsilon_d)} \right] \quad (2)$$

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_0 \left[\frac{1+2f_s \frac{f(\epsilon_{Au}-\epsilon_d)(\epsilon_0+2\epsilon_d)+(2\epsilon_d+\epsilon_{Au})(\epsilon_d-\epsilon_0)}{f(\epsilon_{Au}-\epsilon_d)(2\epsilon_d-2\epsilon_0)+(2\epsilon_d+\epsilon_{Au})(2\epsilon_0+\epsilon_d)}}{1-f_s \frac{f(\epsilon_{Au}-\epsilon_d)(\epsilon_0+2\epsilon_d)+(2\epsilon_d+\epsilon_{Au})(\epsilon_d-\epsilon_0)}{f(\epsilon_{Au}-\epsilon_d)(2\epsilon_d-2\epsilon_0)+(2\epsilon_d+\epsilon_{Au})(2\epsilon_0+\epsilon_d)}} \right] \quad (3)$$

Em (1)-(3): n_0 é a densidade volumétrica de CSNps no arranjo; ϵ_d é a permissividade da casca dielétrica da CSNps; $f = a^3/(a+b)^3$; e $f_s = 2\pi/3[(a+b)/(d+2(a+b))]^2$ é o volume relativo das CSNps na camada efetiva. Quando em (3) faz-se $\epsilon_d = \epsilon_0$ e $b = 0 \text{ nm}$, isto é, desconsiderando a casca dielétrica das CSNps, obtêm-se a permissividade efetiva de Maxwell-Garnett [9], [14].

O propagação da onda em Fig. 2 no domínio da frequência, com dependência no tempo de $\exp(-i\omega t)$, é analisada pelo coeficiente de reflexão generalizado para estruturas multicamadas em (4) [11]. Em (4), $R_{n,n+1}$ e $T_{n,n+1}$ são os coeficientes de reflexão e transmissão de Fresnel, respectivamente, definidos para a polarização TM ou TE de acordo com a excitação. Para a polarização TM, a componente transversal do campo magnético na n -ésima camada da estrutura é dada em (5). Já para a polarização TE, (5) é definida para o campo elétrico $E_{n,y}$ na n -ésima camada da estrutura. Em (5), A_n é amplitude do campo na n -ésima camada dada em (6).

$$\tilde{R}_{n,n+1} = \frac{R_{n,n+1} + \tilde{R}_{n+1,n+2}e^{i2k_{n+1,z}(d_{n+1}-d_n)}}{1 + R_{n,n+1}\tilde{R}_{n+1,n+2}e^{i2k_{n+1,z}(d_{n+1}-d_n)}} \quad (4)$$

$$H_{n,y} = A_n \left(e^{-ik_{n,z}z} + \tilde{R}_{n,n+1}e^{ik_{n,z}(2d_n+z)} \right) e^{ik_x x} \quad (5)$$

$$A_n = \frac{T_{n-1,n}A_{n-1}e^{i(k_{n-1,z}-k_{n,z})d_{n-1}}}{1 - R_{n,n-1}\tilde{R}_{n,n+1}e^{i2k_{n,z}(d_n-d_{n-1})}} \quad (6)$$

Considera-se em (4)-(6): $A_1 = 1$ a amplitude do campo incidente no prisma; $k_n^2 = \omega^2\epsilon_n\mu_n$ a constante de propagação na n -ésima camada, onde $\omega = 2\pi c/\lambda$ é a frequência angular e c a velocidade da luz no espaço livre; $k_x = k_1 \sin(\theta)$ a constante de propagação na direção do eixo x , igual para todas as camadas; e $\tilde{R}_{N,N+1} = 0$ a reflexão na última camada, sendo $N = 5$ o número total de camadas na estrutura [11]. A refletividade R na saída do sensor SPR é dada por $R = |\tilde{R}_{12}|^2$.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados analíticos foram obtidos pela modelagem apresentada na secção III. Já os resultados numéricos foram obtidos por meio de simulação em ambiente 3D no software COMSOL Multiphysics® utilizando condições de contorno periódicas na geometria do problema (periodicidade de Floquet), considerando a amostra de uma CSNps com periodicidade no plano xy de $d + 2(a + b)$, e portas periódicas como fonte de excitação [12]. Os dados experimentais foram obtidos a partir de testes realizados espectrômetro SPR automático descrito em [15], o qual utiliza um laser He-Ne como fonte de excitação e uma plataforma giratória controlada por motor de passo para modificar o ângulo de incidência θ . A estrutura multicamada

do sensor SPR é fabricada pelo processo de deposição à vácuo por feixe de elétrons (*e-beam vacuum deposition*).

Com o objetivo de validar os modelos numérico e analítico, compara-se as curvas de refletividade experimental, analítica e numérica, para o sensor sem o arranjo de CSNps, na polarização TM em Fig. 3(a) e na polarização TE em Fig. 3(b). Os parâmetros geométricos $t_{Au} = 48 \text{ nm}$ e $t_{SiO_2} = 677 \text{ nm}$, utilizados nas curvas teóricas, foram obtidos por ajuste de curva através do *software* Winspal, método este proposto em [16]. Os pontos de mínimo R destacados nas curvas de Fig. 3, representam o ângulo θ de máximo acoplamento dos múltiplos modos de onda permitidos na estrutura do sensor. Note que as curvas teóricas, tanto em TM quanto em TE, estão praticamente sobrepostas e representam, em geral, uma boa precisão em relação às curvas experimentais.

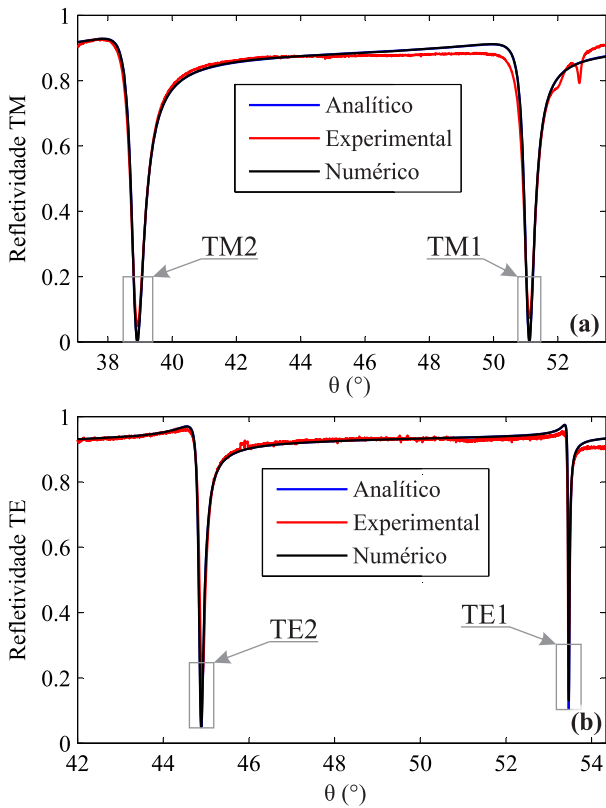


Fig. 3. Curvas de refletividade experimental (Exp.), analítica (An.) e numérica (Num.) do sensor SPR sem as CSNps e com ajustes $t_{Au} = 48 \text{ nm}$, $t_{SiO_2} = 677 \text{ nm}$: (a) Para a polarização TM; (b) Para a polarização TE.

Para avaliar a mudança nas curvas de Fig. 3 em função do acoplamento do arranjo das CSNps, em Fig. 4 compara-se a refletividade, obtida analítica e numericamente, para três situações distintas: (i) sem as nanopartículas; (ii) com o arranjo de CSNps sem casca dielétrica; e (iii) arranjo de CSNps com $b = 10 \text{ nm}$. Observando apenas as curvas analíticas nas situações (i) e (ii), é possível notar que os deslocamentos angulares ($\Delta\theta$) são maiores para a polarização TM (p.e. $\Delta\theta_{TM2} \approx 0,84^\circ$ e $\Delta\theta_{TE2} \approx 0,44^\circ$), desta forma, com excitação TM o sensor apresenta maior sensibilidade à presença de nanopartículas de ouro e, por isso, é comumente mais utilizada [2].

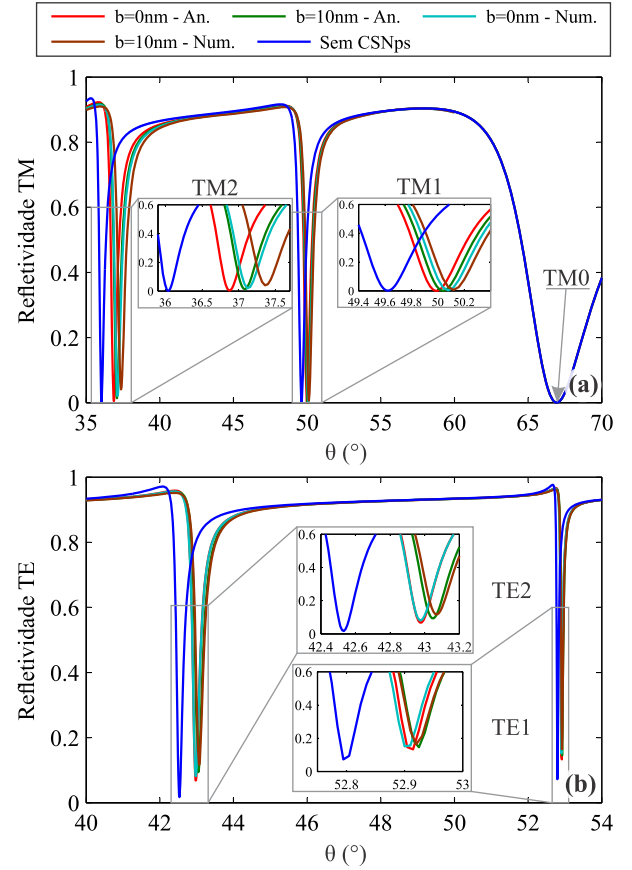


Fig. 4. Curvas de refletividade analítica (An.) e numérica (Num.) para o sensor nas situações (i) sem CSNps, (ii) arranjo de CSNps com $a = 30 \text{ nm}$, $d = 100 \text{ nm}$ e $b = 0 \text{ nm}$ e (iii) arranjo de CSNps com $a = 30 \text{ nm}$, $d = 100 \text{ nm}$ e $b = 10 \text{ nm}$: (a) para a polarização TM e (b) para a polarização TE.

Entre os pontos de mínimo R das curvas TM (An. e Num.), os valores de $\Delta\theta_{TM2}$ são maiores que $\Delta\theta_{TM1}$ entre as situações (i)-(ii), assim, o modo de onda guiado TM2 é mais sensível à presença das nanopartículas. Já o modo TM0, correspondente ao modo SPP, apresenta variação angular praticamente desprezível para a configuração geométrica $t_{SiO_2} = 600 \text{ nm}$, assim como foi observado em [14]. Entre as curvas analíticas das situações (ii) e (iii) em Fig. 4(a), a casca dielétrica provoca os deslocamentos angulares $\Delta\theta_{TM1} \approx 0,06^\circ$ e $\Delta\theta_{TM2} \approx 0,21^\circ$, valores estes que não podem ser desconsiderados devido ao elevado erro que se pode obter na estimativa do raio das nanopartículas. Para as curvas numéricas, os deslocamentos angulares são maiores tanto entre as situações (i) e (ii) ($\Delta\theta_{TM2} \approx 1,08^\circ$) quanto entre (ii) e (iii) ($\Delta\theta_{TM2} \approx 0,24^\circ$), o que pode sugerir maior sensibilidade experimental do sensor à presença de nanopartículas de ouro e também da casca dielétrica nas mesmas.

Em Fig. 5 compara-se o módulo do campo magnético (H_y) no domínio do tempo ($t = 0 \text{ s}$), o que corresponde à parte real de (5), obtido analítica e numericamente para os pontos de máximo acoplamento dos modos TM0, TM1 e TM2 das curvas com $b = 10 \text{ nm}$ em Fig. 4(a). Pela proximidade dos resultados An. e Num. para o campo TM0, apenas o campo obtido analiticamente é apresentado. Note a baixa intensidade

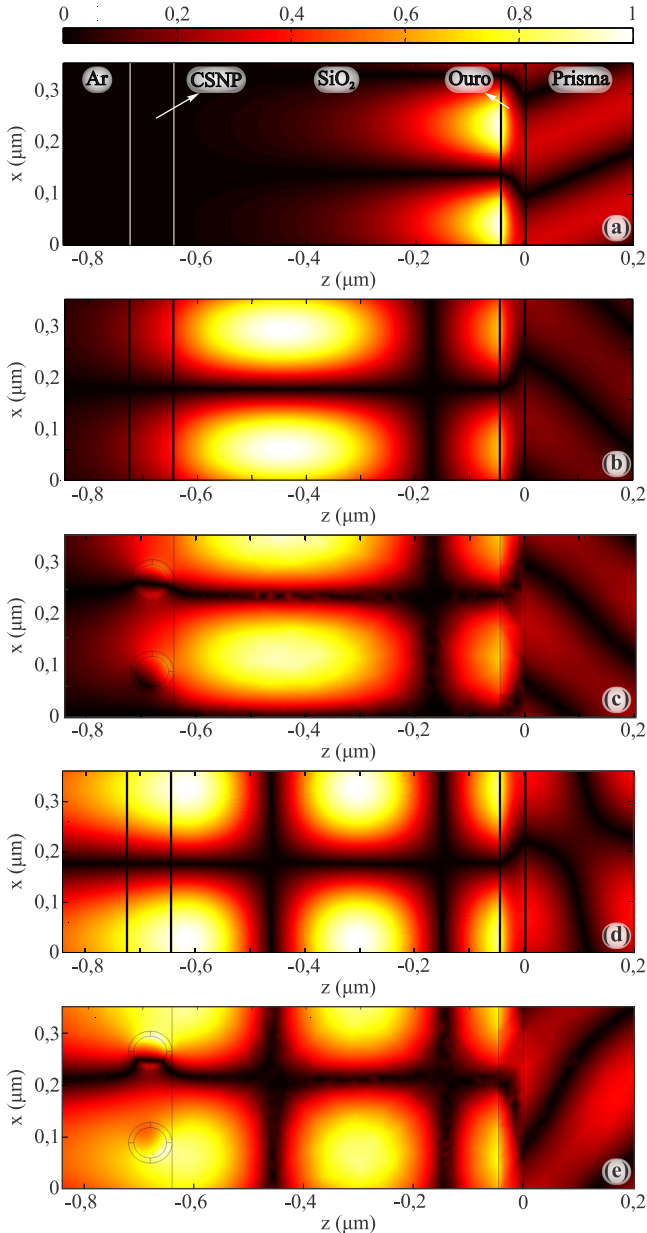


Fig. 5. Comparação do módulo de $Re\{H_y\}$ obtido analítica (An.) e numericamente (Num.) para as curvas TM com $b = 10 \text{ nm}$ em Fig. 4(a) nos pontos: (a) TM0 em $\theta = 66,94^\circ$ - An.; (b) TM1 em $\theta = 50,04^\circ$ - An.; (c) TM1 em $\theta = 50,12^\circ$ - Num.; (d) TM2 em $\theta = 37,09^\circ$ - An.; e (e) TM2 em $\theta = 37,36^\circ$ - Num.

do campo na camada efetiva de CSNPs em Fig. 5(a), indicando que o modo TM0 pouco interage com o arranjo CSNPs. Observe que o perfil dos campos analítico (Fig. 5(b)) e numérico (Fig. 5(c)) do modo TM1 são bastantes semelhantes, destacando-se o valor intermediário de campo no início da camada efetiva das CSNPs em Fig. 5(b) que também é observado na extremidade inferior da CSNPs em Fig. 5(c). Um comportamento semelhante é observado na comparação dos campos do modo TM2, sendo diferente o campo interno da CSNP no resultado numérico (Fig. 5(e)) em relação ao campo analítico (Fig. 5(d)).

Em Fig. 6 compara-se o módulo de $Re\{E_y\}$, obtido analítica e numericamente para os modos TE1 e TE2 nos pontos de mínimo R das curvas $b = 10 \text{ nm}$ em Fig. 4(b). Note que há

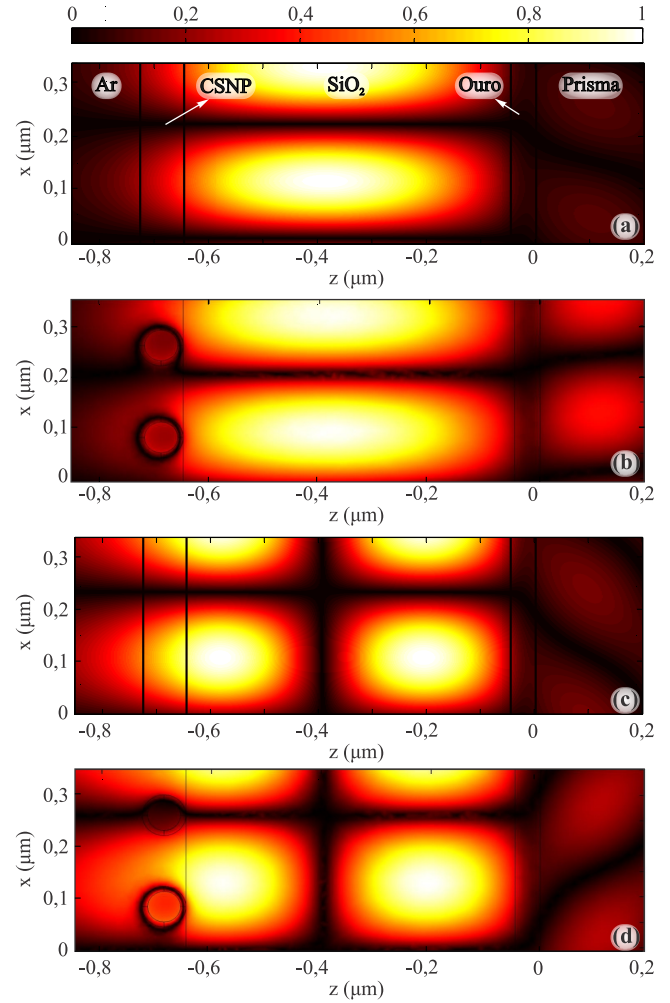


Fig. 6. Comparação do módulo de $Re\{E_y\}$ obtido analítica (An.) e numericamente (Num.) para as curvas TE com $b = 10 \text{ nm}$ em Fig. 4(b) nos pontos: (a) TE1 em $\theta = 52,93^\circ$ - An.; (b) TE1 em $\theta = 52,92^\circ$ - Num.; (c) TE2 em $\theta = 43,04^\circ$ - An.; e (d) TM2 em $\theta = 43,07^\circ$ - Num.

boa precisão entre os campos analítico e numérico em Fig. 6 para os dois modos de onda, assim como observado para os modos TM1 e TM2 em Fig. 5, sendo a principal diferença entre os resultados a intensidade do campo interno das CSNPs. O campo elétrico interno das CSNPs na polarização TE (Fig. 6(b) e Fig. 6(d)) apresenta intensidade menor que a do campo externo, enquanto que na polarização TM (Fig. 5(c) e Fig. 5(e)) encontra-se elevada intensidade do campo na casca dielétrica das CSNPs. Isso pode indicar a razão pela qual o sensor com excitação TM é mais sensível que na excitação TE, pois há maior interação do campo dos modos de ondas guiadas com as CSNPs na polarização TM.

As diferenças observadas entre os resultados analíticos e numéricos em Fig. 4-Fig. 6, se devem às principais limitações do modelo: perdas por espalhamento, que estão relacionadas com o raio a das CSNPs fora do intervalo de validade da aproximação quase estática; interação entre os momentos de dipolo das CSNPs, que depende da distância d entre as CSNPs e, na polarização TM, é máxima em $\theta = 0^\circ$ e mínima em $\theta = 90^\circ$; e a limitação da espessura da camada efetiva como o diâmetro de uma CSNP, visto que o método é definido para

um grande volume de inserções [9], [10].

Entre as curvas Num. e An. na situação (i) em Fig. 3(b), ocorre um deslocamento angular de $\approx 0,2^\circ$ e na situação (ii) $\Delta\theta \approx 0,3^\circ$. Indicando que a precisão entre os modelos também depende do parâmetro b , sendo a melhor exatidão observada para valores pequenos de b . Para avaliar a exatidão do modelo analítico em função dos parâmetros a e d : em Fig. 7(a) compara-se as curvas R em TM para três valores de raio do núcleo a ($a_1 = 20\text{nm}$, $a_2 = 30\text{nm}$ e $a_3 = 40\text{nm}$), mantendo constante $d = 100\text{nm}$ e $b = 10\text{nm}$; e em Fig. 7(b) as curvas para três valores de distância d ($d_1 = 50\text{nm}$, $d_2 = 100\text{nm}$ e $d_3 = 200\text{nm}$), mantendo constante $a = 30\text{nm}$ e $b = 10\text{nm}$.

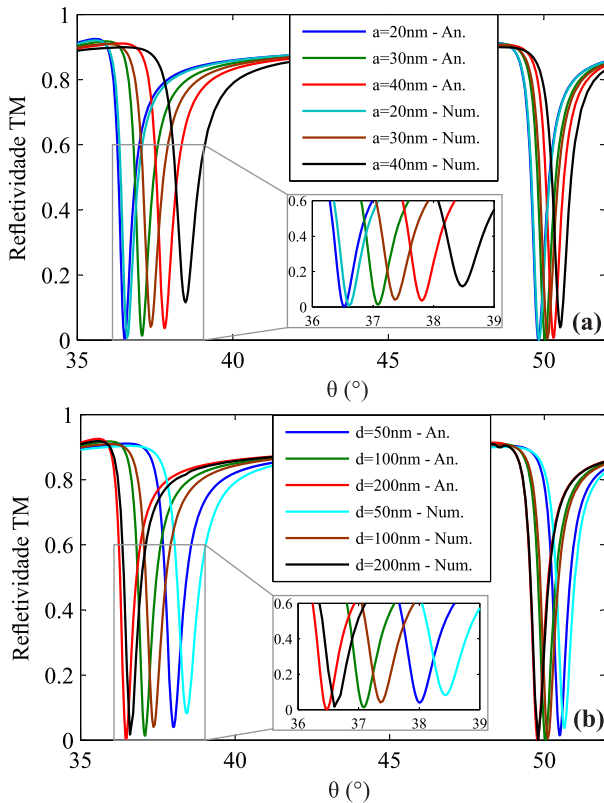


Fig. 7. Curvas de refletividade TM analítica (An.) e numérica (Num.) para: (a) variação de a e mantendo fixo $d = 100\text{nm}$ e $b = 10\text{nm}$; e (b) variação de d mantendo fixo $a = 30\text{nm}$ e $b = 10\text{nm}$.

Os valores de $\Delta\theta$ entre as curvas An. e Num., nos pontos θ_{TM1} e θ_{TM2} nas curvas de Fig. 7(a), aumentam para valores maiores de a (para o modo TM2: $\Delta\theta_{a_1} = 0,17^\circ$, $\Delta\theta_{a_2} = 0,28^\circ$ e $\Delta\theta_{a_3} = 0,67^\circ$), o que é esperado devido ao aumento das perdas por espalhamento que tendem a aumentar os erros de precisão do modelo analítico. Já em relação às curvas TM de Fig. 7(b), os valores de $\Delta\theta$ entre as curvas An. e Num. tendem a diminuir com o aumento de d (para o modo TM2: $\Delta\theta_{d_1} = 0,42^\circ$, $\Delta\theta_{d_2} = 0,28^\circ$ e $\Delta\theta_{d_3} = 0,13^\circ$), já que isso reduz a interação entre os campos das CSNps, melhorando assim a precisão do modelo.

V. CONCLUSÕES

Neste artigo foi apresentada a análise teórica de um sensor SPR acoplado a um arranjo periódico de nanopartículas metá-

licas tipo *core-shell* (CSNps). Dois modelos foram utilizados para comparação, sendo um numérico simulado no *software* COMSOL[®] e outro analítico aproximado. A comparação da resposta do sensor com e sem as nanopartículas revelou que com excitação polarizada em TM obtêm-se maior sensibilidade na detecção das CSNps, em comparação com a polarização TE. Dentre os modos de onda TM observados, os modos guiados TM1 e TM2 apresentaram maior sensibilidade às variações no arranjo de CSNps que o modo SPP, sendo o modo TM2 o mais sensível. A variação da espessura da casca dielétrica revelou que a presença da mesma sobre as nanopartículas não pode ser desprezada para uma correta análise de arranjo periódico. Com a variação do raio do núcleo das CSNps e da distância entre elas no arranjo, foi possível observar melhora na precisão do modelo analítico, em relação ao numérico, quando: os valores de espessura da casca dielétrica são pequenos; o raio a atende à aproximação quase estática de espalhamento; e a distância d é grande o suficiente para que se despreze a interação entre as nanopartículas.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer US, 2007.
- [2] J. Homola, *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*, ser. Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [3] J. Homola, "Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species," *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 2, pp. 462–493, 2008, pMID: 18229953.
- [4] S. Roh, T. Chung, and B. Lee, "Overview of the characteristics of micro- and nano-structured surface plasmon resonance sensors," *Sensors*, vol. 11, no. 2, p. 1565, 2011.
- [5] S. Cabrini and S. Kawata, *Nanofabrication Handbook*. CRC Press, 2012.
- [6] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, 2nd ed. Cambridge University Press, 2012, Cambridge Books Online.
- [7] H. H. Nguyen, J. Park, S. Kang, and M. Kim, "Surface plasmon resonance: A versatile technique for biosensor applications," *Sensors*, vol. 15, no. 5, p. 10481, 2015.
- [8] I. P. Kaminow, W. L. Mammel, and H. P. Weber, "Metal-clad optical waveguides: Analytical and experimental study," *Appl. Opt.*, vol. 13, no. 2, pp. 396–405, Feb 1974.
- [9] T. Choy, *Effective Medium Theory: Principles and Applications*, ser. International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1999.
- [10] J. Kong, *Electromagnetic Wave Theory*, ser. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1986.
- [11] W. Chew, *Waves and Fields in Inhomogeneous Media*, ser. Electromagnetic waves. IEEE Press, 1996.
- [12] "Comsol multiphysics modeling software," acessado em 05/04/2016. [Online]. Available: <https://www.comsol.com>
- [13] L. P. Mirabet, "Synthesis, characterization and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles. TEM microscopy study," Ph.D. dissertation, Universitat Autònoma de Barcelona, 2013.
- [14] K. Q. da Costa, J. S. Costa, V. Dmitriev, T. D. Rosso, O. Pandoli, and R. Q. Aucelio, "Analysis of surface plasmon resonance sensor coupled to periodic array of gold nanoparticles," in *Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC), 2015 SBMO/IEEE MTT-S International*, Nov 2015, pp. 1–5.
- [15] J. E. H. 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.
- [16] T. D. Rosso, J. E. H. Sánchez, R. D. S. 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*, vol. 22, no. 16, pp. 18914–18923, Aug 2014.

Parte IV

Eficiência de Extinção em Nanopartículas Metálicas do Tipo Core-Shell Isoladas e Acopladas

Eficiência de Extinção em Nanopartículas Metálicas do Tipo *Core-Shell* Isoladas e Acopladas

André F. S. da Cruz, Rafael C. dos Santos, Jefferson S. Costa e Karlo Q. da Costa

Resumo—Nanopartículas metálicas cobertas por fina camada dielétrica (*core-shell*) são comuns em aplicações na óptica. Este trabalho apresenta um estudo teórico do campo elétrico e eficiência de extinção eletromagnética de nanoesferas metálicas *core-shell*, isoladas e acopladas. Para a análise de uma partícula isolada foi utilizada a aproximação quase estática de Rayleigh, onde os resultados são comparados com dados experimentais, e para o caso com duas partículas utilizou-se o software Comsol. Os resultados obtidos mostram o efeito das dimensões da nanopartículas e da camada dielétrica na resposta ressonante.

Palavras-Chave—Nanoesferas, eficiência de extinção, espalhamento eletromagnético, método analítico.

Abstract—Metallic nanoparticles covered by a thin dielectric layer (*core-shell*) are common in optical applications. This work presents a theoretical study of the electric field and electromagnetic extinction efficiency of *core-shell* metallic nanospheres, isolated and coupled. To analyze the isolated nanoparticle it was used the quasi-static approximation of Rayleigh, where the results are compared with experimental data, and the case with two particles was used the software Comsol. The obtained results show the effect of the nanoparticle and *core-shell* dimensions on the resonant response.

Keywords—Nanospheres, extinction efficiency, electromagnetic scattering, analytical method.

I. INTRODUÇÃO

Nanopartículas metálicas têm sido muito investigadas na literatura devido suas potenciais aplicações na óptica, biologia, tratamento de câncer na medicina, química, dispositivos de comunicação e sensoriamento [1]. Diversas técnicas de produção de nanopartículas metálicas (NPM) possibilitam a obtenção de diferentes tamanhos e formas geométricas, desde cilindros a formas triangulares, além de aproximações à forma esférica. A dispersão de tamanho e forma das nanopartículas em uma amostra dificulta a interpretação de medidas de caracterização e identificação, visto que suas propriedades ópticas estão fortemente relacionadas às dimensões das NPM e características intrínsecas do meio onde as mesmas estão incluídas [2].

Recentemente, reações químicas em soluções líquidas tem sido o procedimento mais utilizado na produção de NPM, e deste processo destaca-se a presença do agente surfactante, em geral, um polímero que se liga à superfície da nanopartícula durante a reação química, controlando a taxa de crescimento e proporcionando estabilidade à amostra [2-3]. Este tipo de partícula metálica com uma fina camada dielétrica superficial é chamada de *core-shell*. Para se obter uma resposta mais precisa nos parâmetros de ressonância da partícula, torna-se necessário

considerar o efeito deste *core-shell* nos modelos matemáticos, ou seja, esta fina camada superficial deve ser considerada [4].

Quando uma amostra de material, sólida ou líquida, contém uma dispersão de partículas nanométricas, o meio é definido como colóide [2]. A absorvância é um parâmetro que associa o coeficiente de extinção de um conjunto de nanopartículas às características do colóide, este parâmetro está relacionado ao fenômeno de Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada. Tal fenômeno possui forte aplicação no desenvolvimento de sensores biológicos atuando como indicador na presença de uma molécula específica em sua superfície [5].

O presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento de nanopartículas metálicas de ouro, em meio aquoso, interagindo com um campo uniforme, com o intuito de verificar os efeitos da presença e da ausência de uma camada do tipo surfactante. Comparando partículas esféricas com e sem *core-shell* será possível analisar as mudanças ocorridas na eficiência de extinção e campo elétrico, e paralelamente comparar os resultados de absorvância obtidos analiticamente e com dados experimentais disponíveis em [9]. Para isso foi utilizado o método analítico quase estático de Rayleigh, este é uma aproximação do método de Mie, que considera o raio da esfera da NPM r_1 muito menor que o comprimento de onda do campo incidido, $r_1 \ll \lambda$. Uma segunda análise é apresentada para verificar o acoplamento eletromagnético entre duas NPM do tipo *core-shell*. Para isso foi utilizado o software Comsol Multiphysics 5.2 [13], e por fim foram comparados os campos obtidos entre os métodos analítico e o numérico.

II. MODELAGEM ANALÍTICA

A. Solução Geral do Problema Quase Estático de Rayleigh

O campo eletromagnético de excitação na partícula será aproximado como uniforme, desde que a dimensão da mesma seja muito menor que o comprimento de onda incidente, caracterizando o problema como quase estático. A solução deste problema é bem conhecida na eletrostática, e se resume na solução da equação de Laplace em coordenadas esféricas.

Com o objetivo de verificar a dependência e o efeito da variação da espessura da superfície dielétrica sobre a resposta eletromagnética da nanopartícula, esta camada deve ser considerada na resolução do problema quase-estático. A partícula *core-shell* é caracterizada por uma esfera interna de raio r_1 e camada externa com espessura $b=r_2 - r_1$, sendo a esfera interna constituída de material com constante dielétrica ϵ_1 e camada possuindo constante dielétrica ϵ_2 , imersos em meio com permissividade ϵ_m , isotrópico e homogêneo (Fig.1).

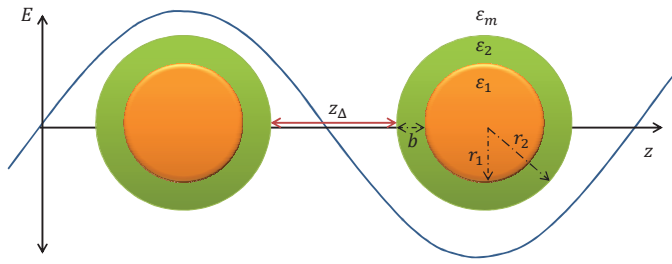


Fig. 1. Partícula Core-Shell na presença de um campo uniforme.

A solução para o problema de valor de contorno pode ser encontrada através das equações de Maxwell e aplicando as condições de fronteira às regiões de interface da nanopartícula, dessa forma, a partir do potencial elétrico e aplicando a operação de gradiente em coordenadas esféricas, obteve-se o seguinte campo elétrico total resultante nas três regiões:

$$\vec{E}(r, \theta, t) = e^{-j\omega t} \begin{cases} \frac{3\epsilon_2}{\zeta} \vec{E}_0 \text{ para } r < r_1 \\ \frac{(2\epsilon_2 + \epsilon_1)}{\zeta} \vec{E}_0 + \frac{[3\hat{a}_r(p_m \cdot \hat{a}_r) - p_m]}{4\pi\epsilon_2 r^3}, \text{ para } r_1 \leq r < r_2 \\ \vec{E}_0 + \frac{[3\hat{a}_r(p_{out} \cdot \hat{a}_r) - p_{out}]}{4\pi\epsilon_m r^3}, \text{ para } r \geq r_2 \end{cases} \quad (1)$$

sendo $\zeta = \frac{f(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2\epsilon_2 - 2\epsilon_m) + (2\epsilon_2 + \epsilon_1)(\epsilon_2 + 2\epsilon_m)}{3\epsilon_m}$, $f = r_1^3/r_2^3$ a fração do volume total entre as esferas e \hat{a}_r o vetor unitário normal à superfície da esfera.

O campo elétrico total é definido em termos da amplitude do campo uniforme incidente E_0 e dos dois momentos de dipolo que surgem nas interfaces, sendo p_{in} e p_{out} os momentos de dipolo interno e externo, respectivamente.

$$p_{in} = \alpha_{in} E_0 \quad (2)$$

$$p_{out} = \alpha_{out} E_0 \quad (3)$$

onde as polarizabilidades interna e externa são:

$$\alpha_{in} = 4\pi\epsilon_2 r_1^3 \frac{3\epsilon_m(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{f(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2\epsilon_2 - 2\epsilon_m) + (2\epsilon_2 + \epsilon_1)(\epsilon_2 + 2\epsilon_m)} \quad (4)$$

$$\alpha_{out} = 4\pi\epsilon_m r_2^3 \left(\frac{f(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2\epsilon_2 + \epsilon_m) + (2\epsilon_2 + \epsilon_1)(\epsilon_2 - \epsilon_m)}{f(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2\epsilon_2 - 2\epsilon_m) + (2\epsilon_2 + \epsilon_1)(\epsilon_2 + 2\epsilon_m)} \right) \quad (5)$$

B. Eficiência de Extinção

É definida como extinção a atenuação da onda eletromagnética, que atravessa um meio, através do espalhamento e absorção [6]. Para partículas pequenas, a contribuição do espalhamento é mínima, e dessa forma é possível aproximar que a extinção total é proveniente apenas de absorção [2]. Utilizando (5), podemos definir a medida adimensional eficiência de extinção efetiva [4]:

$$Q_{ext} = 4\pi b^3 k \left(\frac{f(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2\epsilon_2 + \epsilon_m) + (2\epsilon_2 + \epsilon_1)(\epsilon_2 - \epsilon_m)}{f(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2\epsilon_2 - 2\epsilon_m) + (2\epsilon_2 + \epsilon_1)(\epsilon_2 + 2\epsilon_m)} \right) \quad (6)$$

$$\text{onde } k = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_m}$$

C. Permissividade Relativa dos Materiais

O núcleo da nanopartícula é composto por ouro, e sua permissividade complexa é definida através do modelo de Lorentz-Drude, que considera os efeitos de inter-banda e intra-banda [7]. Porém, o reduzido tamanho das nanopartículas limita o percurso médio dos elétrons livres, resultando em um considerável aumento da taxa de espalhamento. Dessa forma, torna-se necessário introduzir uma dependência em relação ao raio da NPM, que represente de uma forma aproximada este fenômeno (Fig.2) [2]. A permissividade do ouro pelo modelo proposto é:

$$\epsilon_{ouro} = \epsilon_\infty - \frac{\omega_{p1}^2}{\omega^2 + j(\Gamma + B \frac{v_m}{R})\omega} + \frac{\omega_{p2}^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - j\gamma\omega} \quad (7)$$

onde ϵ_∞ é a permissividade relativa para frequência infinita, ω_{p1} e ω_{p2} são as frequências do plasma, γ e Γ são as frequências de amortecimento, v_m é a velocidade de Fermi, $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0$ é a frequência angular para o comprimento de onda específico $\lambda_0 = 450\text{nm}$, R o raio da NPM e B uma constante estabilizadora do modelo definida experimentalmente [2,7].

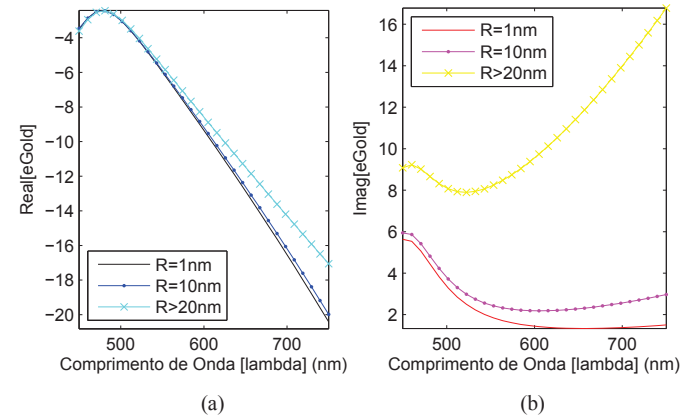


Fig. 2. Permissividade Relativa variando com o raio da NPM: (a) Parte Real, (b) Parte Imaginária.

A camada estabilizadora que recobre as esferas é de sílica, que possui sua permissividade relativa defendida pelo modelo de Sellmeier, este é uma relação empírica entre o índice de refração e o comprimento de onda para um meio transparente particular [8]:

$$\epsilon_{silica}(\lambda) = 1 + \frac{B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2 \lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3 \lambda^2}{\lambda^2 - C_3} \quad (8)$$

Sendo C_1 , C_2 , C_3 , B_1 , B_2 e B_3 os coeficientes de Sellmeier determinados experimentalmente em [10].

Para os meios onde as partículas estão inseridas, utilizaremos a água com constante dielétrica definida em [11], e o Etanol C_2H_5OH com permissividade também definida pelo modelo de Sellmeier [12]:

$$\epsilon_{Ethanol}(\lambda) = 1 + \frac{D_1 \lambda^2}{\lambda^2 - E_1} + \frac{D_2 \lambda^2}{\lambda^2 - E_2} \quad (9)$$

Sendo D_1 , E_1 , E_2 e E_2 os coeficientes de Sellmeier determinados experimentalmente em [10].

Os modelos definidos em (8) e (9) consideram que os meios são não absorventes, possuindo apenas parte real na função dielétrica.

III. MODELAGEM NUMÉRICA

O software COMSOL possui o *RF module* com o subgrupo *Frequency Domain* para estudos eletromagnéticos no domínio da frequência. Foram utilizadas *Scattering boundary conditions*, de primeira ordem, para interfaces superior e inferior da fonte de excitação, a qual foi definida como uma onda linearmente polarizada na direção de $+x$ em um primeiro momento, $+z$ em um segundo momento e condições de contorno periódicas nas interfaces laterais [13]. As partículas foram dispostas de forma paralela campo elétrico incidente.

A malha do sistema foi definida de acordo com a função Physics-controlled mesh, onde o software considera os índices de reflexão dos materiais para obter um modelo de distribuição do campo eletromagnético na estrutura (Fig.3) [13].

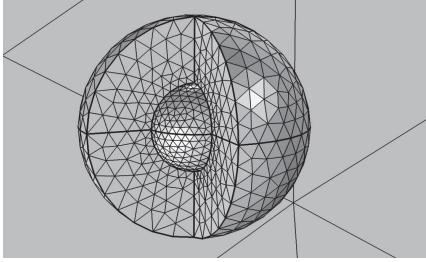


Fig. 3. Discretização da malha.

IV. RESULTADOS

Com o auxílio dos resultados teóricos e experimentais, disponibilizados por [9], foram feitas análises da eficiência de extinção, absorvância e do campo elétrico para uma partícula esférica variando a espessura da casca. O embasamento teórico utilizado foi modelado para uma partícula do tipo core-shell, no entanto, podemos reduzir as equações, de modo a se obter o acervo teórico para apenas uma esfera sem casca, aplicando o limite definido em (10), de maneira que não há perda de generalidade. Os resultados foram coletados na faixa de 450nm a 750nm, e para análise do campo elétrico foram geradas comparações na frequência que corresponde ao comprimento de onda 632.8nm, valor referente ao utilizado em equipamento prático.

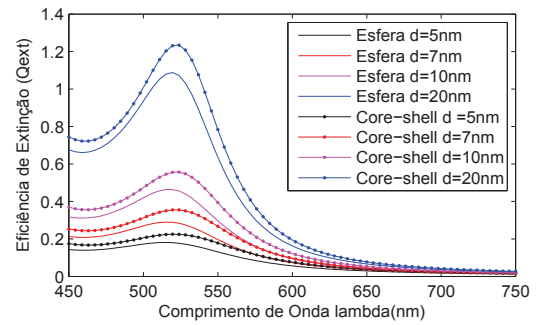
$$E_{\text{esfera}} = \lim_{r_2 \rightarrow r_1, \epsilon_2 \rightarrow \epsilon_m} E_{\text{core-shell}} \quad (10)$$

Em uma segunda análise foi verificado o acoplamento do campo elétrico entre duas partículas em disposições diferentes, utilizando a ferramenta computacional proposta.

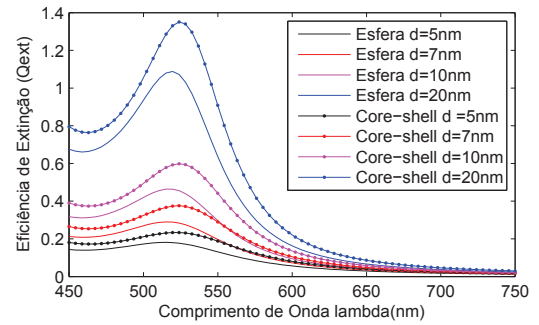
O estudo aqui apresentado limitou-se ao uso de partículas com núcleo menor que 20nm, já que para partículas maiores seria necessária uma terceira análise sobre o início da divergência do método quase estático [2], dessa forma, as análises foram feitas para partículas de diâmetro 5nm, 7nm, 10nm e 20nm, e suas camadas surfactantes com espessuras de 2nm, 5nm e 10nm, valores aproximados no mercado, interagindo com uma onda eletromagnética de amplitude E_0 em meio aquoso.

A. Eficiência de Extinção

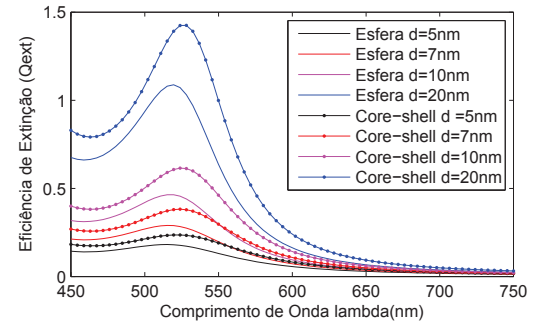
Foi verificada a eficiência de extinção, definida em (6), para quatro conjuntos de partículas, sendo um sem camada, e os outros com camadas de 2nm, 5nm e 10nm, onde cada conjunto possui partículas de diâmetro 5nm, 7nm, 10nm e 20nm. Nesta etapa foram comparados os resultados teóricos de maneira a verificar a aproximação definida em (10).



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Eficiência de Extinção para esferas com casca de espessura b : (a) $b=2\text{nm}$, (b) $b=5\text{nm}$, (c) $b=10\text{nm}$.

Na Fig. 4 estão representadas as comparações entre as partículas sem e com casca, note que, para o caso em que a espessura da casca é de 2nm a eficiência de extinção é praticamente igual e, à medida que a casca é aumentada, esta eficiência tende a aumentar consideravelmente. De fato, com o aumento da casca, temos um aumento considerável da região de extinção da partícula tanto pela característica geométrica quanto pela absorvente que a camada surfactante impõe, lembrando que a aproximação feita desconsidera a mínima característica espelhante da partícula.

Ao analisarmos a região de ressonância, verificou-se que os picos localizaram-se aproximadamente na faixa de 516nm a 520nm para esferas sem casca, e com a presença da mesma, esta faixa foi deslocada para a direita. A análise foi realizada utilizando a permissividade da água em condições normais.

B. Absorvância

Neste tópico, estamos interessados no resultado da interação entre um feixe de luz que se propaga na direção de \hat{a}_z , através de um conjunto de NPM (Fig1). Considerando que as partículas estão a uma distância z_Δ muito grande em relação às outras, e que o espalhamento individual seja pequeno e não interage com outras partículas, podemos aproximar a Absorvância (ou Absorbância) para três amostras contendo

NPM de 10nm e 20nm sem casca e 20nm com casca, analiticamente a partir da eficiência de extinção e comparar com resultados experimentais definidos em [9]:

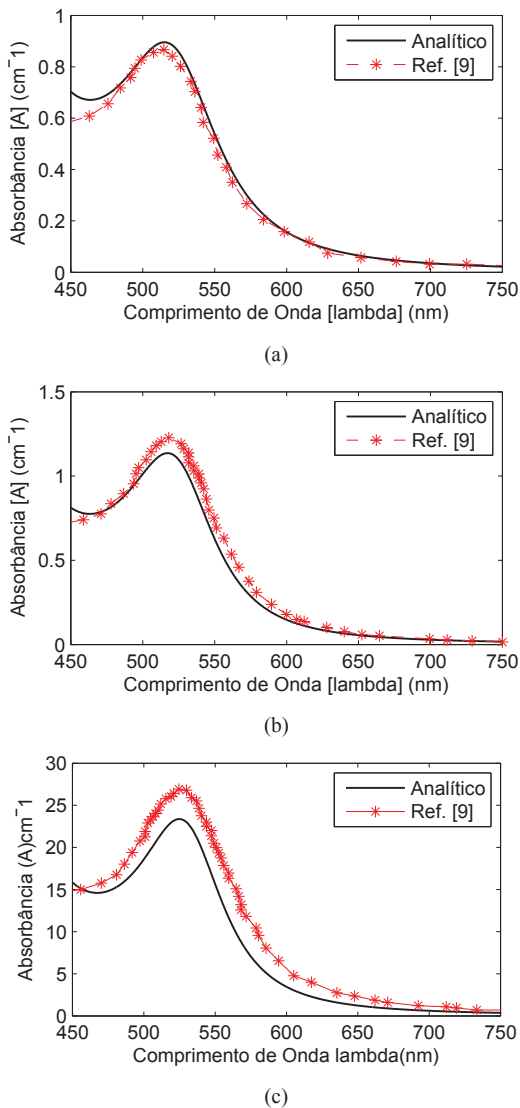


Fig. 5. Absorvância para partículas: (a) Esfera de diâmetro $d = 10\text{nm}$, (b) Esfera de diâmetro $d = 20\text{nm}$, (c) Core-Shell de diâmetro interno $d = 20\text{nm}$ e casca de espessura $b = 10\text{nm}$.

Foi verificado que a posição espectral da ressonância no resultado da Fig.5 é fiel ao observado na eficiência de extinção para as partículas sem casca. Este efeito característico é causado pelo fenômeno RPSL, que em nanopartículas de ouro está centrada próximo ao comprimento de onda de 520nm, e o comportamento característico para valores de comprimento menores correspondem à absorção realizada pelos elétrons que passam da banda de valência à banda de condução. Para o modelo adotado não é de utilidade aplicar a condição de Fröhlich para estimar a banda de ressonância do metamaterial, pois esta só seria aplicável se a componente imaginária do modelo de Drude fosse muito pequena, de fato próxima de zero na frequência em que $\epsilon(\omega_R) = -2\epsilon_m(\omega_R)$.

O resultado na Fig.5.c apresentou um deslocamento considerável do ponto de ressonância para 529nm, um dos fatores que influenciaram neste efeito foi a diferença entre os meios para as partículas com e sem casca. Para a NPM com casca foi utilizada a permissividade de uma solução etílica e para a sem casca foi usada a permissividade da água.

C. Módulo do Campo Elétrico

Considerando a simetria azimutal, podemos fazer uma verificação bidimensional do módulo do campo em $x=0$. Dessa forma, foram realizadas simulações utilizando quatro NPM, de diâmetro 5nm, 10nm e 20nm, onde foram variadas as espessuras da casca em 2nm, 5nm e 10nm além de comparar com partículas de mesma dimensão sem casca.

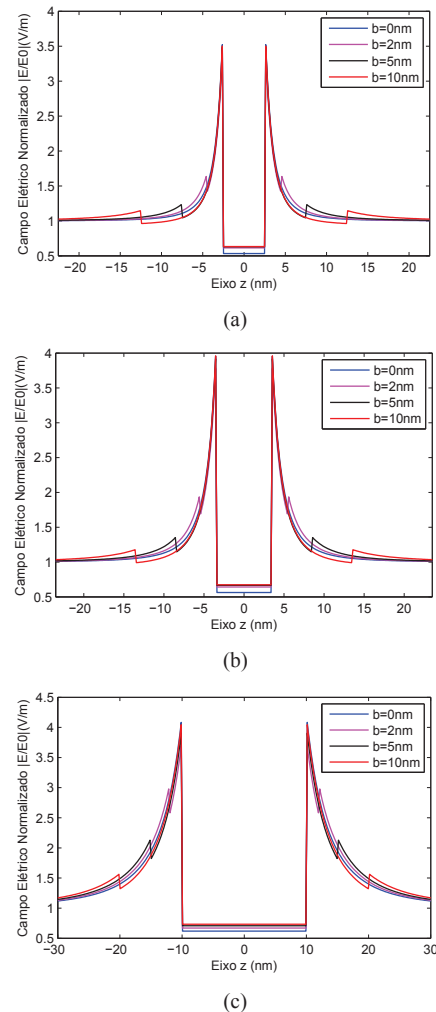
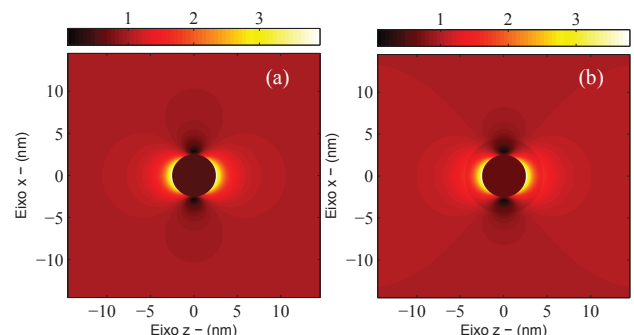


Fig. 6. Módulo do Campo Elétrico para partículas com diâmetro: (a) $d = 5\text{nm}$, (b) $d = 10\text{nm}$, (c) $d = 20\text{nm}$, espessura b da casca em $x=0$.

Com o aumento do raio da partícula há um irrisório acréscimo no módulo do campo elétrico. Verifica-se também que o dipolo na superfície da camada sílica possui uma amplitude reduzida em relação ao interno, isso ocorre porque a permissividade do meio e da camada sílica são próximas, e dessa forma o campo tende a manter uma continuidade na interface casca-meio. Podemos verificar o módulo do campo variando em x e z a partir de:



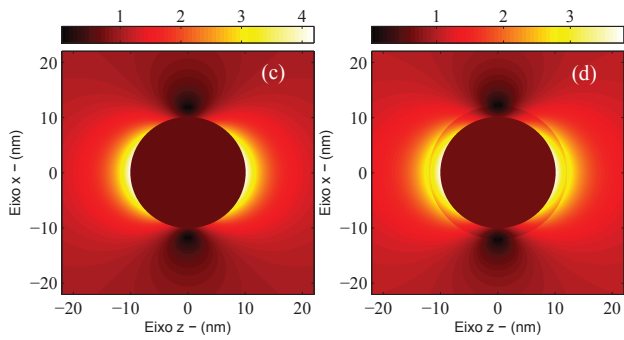


Fig. 7. Modulo do Campo Elétrico para partículas: (a)Esfera d= 5nm, (b) Core-Shell d= 5nm e b=2nm (c) Esfera d= 20nm, (d) Core-Shell d= 20nm e b= 2nm.

Da Fig.7 são perceptíveis duas características, o modo interno fundamental no limite em que a partícula é muito pequena, que corresponde ao campo elétrico interno uniforme, e a oscilação uniforme dos elétrons por todo o volume da NPM, caracterizando a oscilação dipolar.

Para o comprimento de onda adotado, verifica-se que o campo interno da partícula é muito fraco, de fato, menor que o campo incidido. Este fenômeno indica que o metal para esta frequência começa a ganhar propriedades dielétricas, permitindo a propagação de um campo considerável em seu interior.

D. Campo Elétrico no Inter-Acoplamento entre NPM

Utilizando o COMSOL foram verificadas as alterações sofridas pelo campo elétrico na presença de duas partículas de diâmetro interno 10nm e casca de espessura 10nm. As partículas foram alojadas paralelamente variando o gap (z_{Δ}) entre elas em 5nm e 20nm, com o campo de amplitude $E_0=1V/m$ incidido nas direções de \hat{a}_z e \hat{a}_x .

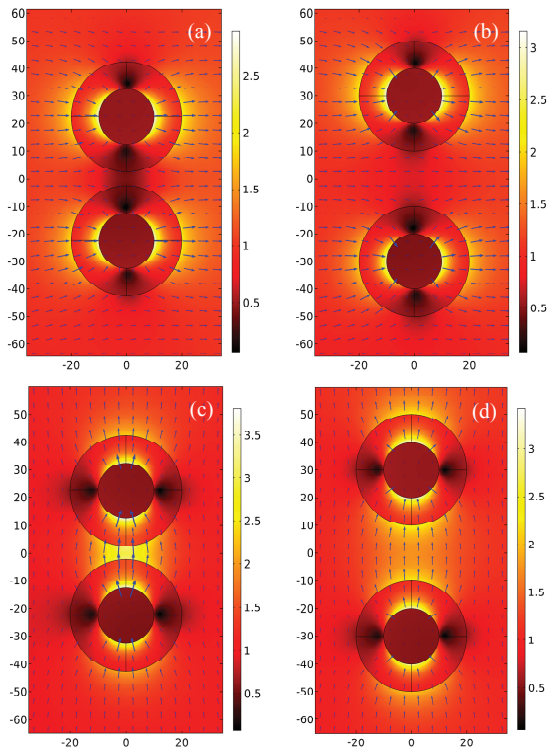


Fig. 8. Modulo do Campo Elétrico no Acoplamento de duas Partículas de diâmetro interno 10nm e casca com espessura 10nm, distância entre elas z_{Δ} e Campo Elétrico na direção \hat{u} : (a) $z_{\Delta}=5nm$ e $\hat{u}=\hat{a}_x$, (b) $z_{\Delta}=20nm$ e $\hat{u}=\hat{a}_x$, (c) $z_{\Delta}=5nm$ e $\hat{u}=\hat{a}_z$, (d) $z_{\Delta}=20nm$ e $\hat{u}=\hat{a}_z$.

No limite em que z_{Δ} é muito grande, não há interação entre os campos das partículas, recaindo no problema quase estático convencional. À medida que diminuimos esta distância, há o início de uma superposição não linear em função de z_{Δ} dos campos. Analisando a Fig. 8, verificamos que quando o campo é incidido na direção de \hat{a}_x , há uma diminuição do campo na região do gap, e para a direção \hat{a}_z , há um efeito contrário, o mesmo é observado tanto internamente quanto externamente à partícula. Este realce no campo elétrico é proveniente do acoplamento capacitivo, e é originado a partir da indução de cargas entre as duas nanopartículas, que interagem mais fortemente à medida que se aproximam uma da outra.

V. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, constatou-se o comportamento do campo elétrico e a eficiência de extinção na variação dos parâmetros dimensionais das nanopartículas recobertas pela camada estabilizadora. Tais efeitos foram verificados para partículas isoladas, e de acordo com o comportamento do campo elétrico observado no acoplamento entre partículas, podemos concluir que uma análise do espectro de extinção neste caso torna-se necessária, principalmente para a caracterização de outros meios que possam interagir diretamente com elas. Com base no referencial teórico, foi verificada a importância da utilização do modelo adequado para a permissividade do ouro em nanopartículas com dimensões inferiores à 20nm.

REFERÊNCIAS

- [1] COSTA, K. Q., COSTA, J. S., DMITRIEV V., ROSSO, T. D., PANDOLI, O., AUCELIO, R. Q. Analysis of surface plasmon resonance sensor coupled to periodic array of gold nanoparticles, in Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC), 2015 SBMO/IEEE MTT-S International, Nov 2015, pp. 1–5.
- [2] PEREIRA, M. K. Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e Espalhamento Raman em Soluções Coloidais de Ouro. 2009. 108 f. Dissertação (Mestre em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [3] WILCOXON, J. P., ABRAMS, B. L. Chemical Society Reviews, Vol. 35, pág. 1162 (2006).
- [4] MULVANEY, P. Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. 1995. 12, 788-800 f. Advanced Mineral Products Research Centre, School of Chemistry, University of Melbourne.
- [5] SPERLING, R. A.; GIL, P. R.; ZHANG, F.; ZANELLA, M.; PARAK, W. J. Chemical Society Reviews, Vol. 37, pág. 1896 (2008).
- [6] BOHREN, C. F., HUFFMAN, D. R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley: New York, 1983.
- [7] COSTA, K. Q., DMITRIEV, V. “Simple and Efficient Computational Method to Analyze Cylindrical Plasmonic Nanoantennas”, In. J. of Antennas and Prop., v. 2014, 8 f. 2014.
- [8] G. R. FOWLES, Introduction to Modern Optics, Rinehart and Winston: New York, 1968.
- [9] NanoComposix. Disponível em: <http://nanocomposix.com/>. Acessado em: 07/03/2016.
- [10] RefractiveIndex.INFO, “Refractivity Index of Fused Silica”, 2016. Disponível em: <http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=SiO2&page=Malitson>. Acessado em: 13/02/2016.
- [11] HAISS, W. et al. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra. In: American Chemical Society. 2007. 79 f. Department of Chemistry, Center of Nanoscale Science.
- [12] RefractiveIndex.INFO, “Refractivity Index of Alcohol”, 2016. Acessado em: <http://whistlerstation.com/tag/refractive-index-of-a-mirror>. Acessado em: 13/02/2016.
- [13] COMSOL Multiphysics 5.2, Inc. Disponível em: <http://www.comsol.com/>. Acessado em: 19/01/2016.
- [14] MAIER, S. A. Plasmonics: Fundamentals and Applications, Springer: New York, 2007.
- [15] STRATTON, J. A. Electromagnetic Theory, McGraw-Hill: New York, 1941.
- [16] ARFKEN, G. B., WEBER, H. J. Mathematical Methods For Physicists. Elsevier: San Diego, 2005.