



Alexandre de Resende Camara

**Biossensor e Dispositivo Eletro-óptico
em Fibras Ópticas Especiais**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-
Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientadoras: Profa. Dra. Isabel Cristina dos Santos Carvalho
Dra. Paula Medeiros Proença de Gouvêa

Rio de Janeiro
Janeiro de 2015



Alexandre de Resende Camara

**Biossensor e Dispositivo Eletro-óptico
em Fibras Ópticas Especiais**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profa. Isabel Cristina dos Santos Carvaho

Orientadora

Departamento de Física, PUC-Rio

Prof. Renato Evangelista de Araujo

UFPE

Prof. Bernard Johannes Lesche

UFJF

Prof. Marcelo Martins Werneck

UFRJ

Prof. Tommaso del Rosso

Departamento de Física, PUC-Rio

Profa. Greice Kelly Bezerra da Costa

Departamento de Física, PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 09 de janeiro de 2015

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Alexandre de Resende Camara

Graduado em Licenciatura em Física pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (2007) e Mestre em Física pela Pontifícia Universidade do Rio de Janeiro (2010)

Ficha Catalográfica

Camara, Alexandre de Resende

Biossensor e dispositivo eletro-óptico
em fibras ópticas especiais / Alexandre de Resende
Camara ; orientadora: Isabel Cristina dos Santos Carvalho.
– 2015.

146 f. : il. (color.) ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do
Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2015.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Fibras Ópticas. 3. LSPR. 4.
Dengue. 5. Polarização óptica. 6. Polarização térmica. I.
Carvalho, Isabel Cristina dos Santos. II. Pontifícia
Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de
Física. III. Título.

CDD: 530

À minha família, com amor.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, primeiramente, às minhas orientadoras Dra. Isabel Carvalho e Dra. Paula Gouvêa pela excelente orientação ao longo dos últimos 4 anos de trabalho e por todas as oportunidades que me deram para desenvolver minhas habilidades como pesquisador. Acredito ter honrado todas elas, satisfazendo suas expectativas.

Em segundo lugar, à minha amada esposa Johanna, que me deu todo o apoio e toda a compreensão possíveis, principalmente no período em que estivemos separados por conta da minha ida à Suécia.

Aos meus pais, Augusto e Maristella, meus irmãos, Eduardo, Guilherme e Jaqueline, afilhados, tios, primos, cunhada, enfim, sem as suas presenças, tudo teria sido muito mais difícil.

Ao Dr. Walter Margulis, primeiramente, pela orientação no período de Doutorado-Sanduiche. Foi um enorme prazer trabalhar ao seu lado. Certamente sou um profissional muito melhor após esse período na Suécia. Em segundo, pela amizade construída. SRN.

Aos colaboradores Dr. Christiano Mattos, Dr. Renato de Araújo, Dra. Rosa Dutra por me darem a oportunidade de trabalharmos juntos. Foi um ótimo aprendizado para mim.

Jag vill tacka vänner från Sverige, Oleksandr (Sasha) Tarasenko, Leif Kjelberg, Patrik Rugelund, Bertrand Noharet, Åsa Claeson, Sebastian Echeverry och alla pernonner från ACREO för all hjälp i jobbet och kunskap förmedlas till mig. I synnerhet vill jag tacka min kära vän Aziza. Om mitt anpassning till Sverige var lätt, jag mycket hennes närvaro.

Aos meus amigos Fábio e Taiane, Alexander e Jasmin, Kelly, Vanessa, Mary, Eric, Rafael e Leila, Thiago, Elizandra, Harold, Rian, João Manoel, Dunieskys, Daniel e a todos os outros que estiveram comigo nessa caminhada.

Aos companheiros do LOpEl, Fernando, Leonardo, Greice e Larissa.

À todo o corpo docente do Departamento de Física pela bela formação que deram.

Aos funcionários Julinho, Giza, Eliane, Márcia, João por toda ajuda.

Finalmente, à CAPES, ao CNPq, à FAPERJ, à CAPES-STINT e à PUC-Rio pelo apoio financeiro.

Resumo

Camara, Alexandre de Resende; Carvalho, Isabel Cristina dos Santos. **Biossensor e Dispositivo Eletro-óptico em Fibras Ópticas Especiais**. Rio de Janeiro, 2015. 146p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O presente trabalho investiga a utilização de fibras ópticas em biossensoriamento e na indução de uma não-linearidade de segunda ordem para a construção de dispositivos sensores. O biossensor proposto tem por finalidade diagnosticar uma das doenças com maior incidência em países tropicais: a Dengue. Foi construído um sensor a fibra óptica que potencialmente é capaz de diagnosticar, num tempo curto, a presença do vírus da Dengue no sangue de um paciente infectado. Esse sensor usa nanopartículas de ouro, depositadas na extremidade de uma fibra óptica, que foram funcionalizadas com os anticorpos da Dengue (anti-NS1). O sensor é capaz de detectar o antígeno NS1 em diferentes concentrações com um limite de quantificação de $0.074 \mu\text{g/ml}$, podendo ser explorado para uso na fase aguda da infecção. Outra vertente do trabalho é a possibilidade de se realizar modificações estruturais nas fibras ópticas com o intuito de alterar as propriedades ópticas da fibra. Através da técnica de polarização térmica, é possível gravar campos elétricos da ordem de 10^8 V/m no núcleo da fibra óptica, sendo possível utilizar as fibras polarizadas como moduladores de fase e de amplitude, seletores de pulso, chaves ópticas, volímetros, entre outras. O trabalho de tese aqui descrito apresenta um estudo detalhado da polarização térmica em fibras ópticas através de simulações, utilizando o software COMSOL Multiphysics, considerando-se os diversos parâmetros envolvidos e geometrias diferentes de fibras, visando a obtenção de uma alta não-linearidade de segunda ordem. Além do mais, experimentos foram realizados a fim de se entender o mecanismo presente no processo de polarização térmica face aos resultados obtidos pela simulação. Buscou-se, também, entender o papel dos portadores de cargas presentes no material no processo de geração de não-linearidade de segunda ordem realizando-se experimentos de polarização óptica.

Palavras-chave

Fibras Ópticas; LSPR; Dengue; Polarização; Modulador Eletroóptico.

Abstract

Camara, Alexandre de Resende; Carvalho, Isabel Cristina dos Santos (Advisor). **Biosensor and Electrooptical Device with Special Fiber Optics**. Rio de Janeiro, 2015. 146p. DSc. Thesis - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The present work investigates the use of fiber optics in biosensing and the creation of a second order nonlinearity to be use in the development of sensor devices. The goal of the proposed biosensor is to diagnose one of the diseases with highest incidence in tropical countries: Dengue. Dengue is a dangerous disease that every year affects more and more people, despite the efforts made to deal with the transmitter, the mosquito *Aedes aegypti*. Furthermore, since Dengue symptoms resemble flu symptoms, wrong diagnoses are frequently made. As a consequence, wrong medicines may be prescribed, and that may lead the patient to death. Another problem in diagnosing Dengue is the long time is necessary for the laboratorial exams to give a result. In an attempt to offer a solution that could minimize these problems, an LSPR-based fiber optic sensor was adapted for antigen NS1 detection. This sensor is potentially able to perform a Dengue's virus diagnosis in a short period of time in an infected patient's blood. It uses gold nanoparticles that are functionalized with Dengue's antibodies. The antibody, anti-NS1, was immobilized in gold nanoparticles deposited at the endface of a multimode optical fiber. The LSPR sensor is able to detect different concentrations of the antigen NS1 with a limit of quantification equal to 0.074 $\mu\text{g/ml}$, and may be used in the acute phase of the infection.

Another part of the present work investigates the possibility of performing structural modifications in the optical fiber to change the optical properties of silica. Through the electro-thermal poling technique it is possible to record electric fields as high as 108 V/m in the core of the fiber, making possible the use of these modified fibers as phase and amplitude modulators, optical keys, pulse selectors, voltmeters, etc.

This work also shows a very detailed study of electro-thermal poling in optical fiber through simulations, using the software Comsol Multiphysics®, considering various parameters that are involved in the process in order to obtain high second order nonlinearity. Furthermore, experiments on eletro-optical poling

were performed to investigate the mechanism involved in this poling process, in order to understand the role of the carriers present in the material in the generation of the second order nonlinearity.

Keywords

Fiber Optics; LSPR; Electrooptical modulator; poling.

Sumário

1 Introdução	19
2 Sensor a Fibra Óptica para o Diagnóstico da Dengue	22
2.1. Introdução	22
2.2. Teoria	26
2.2.1. Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado	26
2.3. Materiais e Métodos	31
2.3.1. Preparação do Elemento Sensor	31
2.3.2. Detecção do Antígeno NS1	34
2.3.3. Esquema Experimental	34
2.4. Resultados e Discussões	35
2.4.1. Detecção do antígeno NS1	35
2.4.2. Sensoriamento do Antígeno NS1 em Diferentes Concentrações	37
2.4.3. Teste de Controle: Sem Antígenos NS1 (Branco)	40
2.5. Conclusões	41
3 Polarização de Fibras Ópticas	42
3.1. Introdução	42
3.2. Introdução à Óptica Não-Linear	43
3.2.1. Descrição da Equação da Onda Para as Interações Não-Lineares em Fibras Ópticas	45
3.2.2. Geração de Segundo Harmônico	52
3.2.3. O Efeito Kerr e Efeito Pockels	54
3.3. Fabricação dos Componentes	57
3.3.1. Preenchimento da Fibra Óptica com Metal	58
3.3.2. Como fazer os contatos elétricos nos eletrodos internos	62
3.3.3. Configuração Experimental do Processo de Polarização	64
3.3.4. Caracterização da Fibra Óptica Após o Processo de Polarização térmica	65
3.4. Polarização Térmica em Fibras Ópticas – Modelo Computacional	70

3.4.1. Descrição do modelo	70
3.4.2. Configuração Eletrônica	76
3.4.3. Dinâmica dos Íons no Processo de Polarização	77
3.4.4. Estudo Variacional	85
3.4.5. Validação Experimental do Modelo 2D	89
3.5. Polarização Óptica	91
3.5.1. Esquema Experimental	92
3.5.1.1. Escrita	94
3.5.1.2. Apagamento	98
3.5.2. Conclusões	102
4 Conclusões Gerais	105
5 Referências Bibliográficas	108
6 Anexos	118
6.1. Publicações em Periódicos Internacionais	118
6.2. Artigos Publicados em Congressos	140

Lista de figuras

Figura 1: Configuração de Kreitchmann	27
Figura 2: (a) Esquema experimental da excitação SPR. (b) Gráfico da reflectividade x ângulo de incidência da luz em diferentes filmes metálicos.	27
Figura 3: Comportamento da nuvem eletrônica de uma esfera metálica frente a um campo elétrico [44].	29
Figura 4: Imagem feita em MEV das AuNPs (pontos brancos) na ponta de uma fibra óptica (cortesia do Laboratório Van der Graaff, PUC-Rio).	32
Figura 5: Estrutura molecular da cisteamina (2-aminoetanotiol). O grupo SH (thiol) tem afinidade com o ouro e o grupo amina (NH_2) se ligará aos anticorpos anti-NS1.	33
Figura 6: Diagrama esquemático da ponta da fibra óptica após a funcionalização e adsorção do antígeno NS1.	34
Figura 7: Sensor LSPR totalmente a fibra óptica: fonte de luz branca, acoplador óptico (OFC) e analisador de espectros (detector). A amostra contendo o elemento sensor na ponta está emendada na fibra 2.	34
Figura 8: Sinais refletidos por uma amostra típica após (a) Etapas 1 até 5 com cisteamina na concentração de $1\mu\text{g/ml}$ (etapa 3) e anticorpo anti-NS1 na concentração de $1\mu\text{g/ml}$ (etapa 4), e (b) após o teste do sensor utilizando uma solução de antígenos NS1 na concentração de $1\mu\text{g/ml}$.	36
Figura 9: Variação do comprimento de onda LSPR ($\Delta\lambda$) para diferentes concentrações do antígeno NS1 (C_{NS1}) em solução PBS (quadrados pretos) ajustado pela Isoterma de Langmuir (curva vermelha).	38
Figura 10: Em destaque, vale LSPR após a etapa 5 (curva rosa) e após 60 minutos de imersão em uma solução PBS sem antígenos NS1 ($C_{\text{NS1}} = 0$, curva oliva). O gráfico menor mostra o espectro completo do sinal refletido.	40
Figura 11: Alguns modos de propagação da luz na fibra óptica. (a) LP_{01} , (b) LP_{11} e (c) LP_{02} .	49
Figura 12: Feixe de luz (vermelho) incidindo sobre um material não-linear	

e não centro-simétrico. Após esse feixe atravessar o material, detecta-se luz de mesma frequência que a luz incidente e seu segundo harmônico (verde).	53
Figura 13: Esquema experimental para a demonstração do efeito Kerr.	54
Figura 14: Foto da fibra F051007-1C feita em um microscópio óptico e mostrando as suas dimensões. Cortesia do Dr. Oleksandr Tarasenko, Grupo de Fibras Ópticas, ACREO, Suécia.	58
Figura 15: (a) Célula de pressurização e (b) recipiente contendo BiSn.	59
Figura 16: Diagrama esquemático do processo completo de preenchimento.	60
Figura 17: Diagrama esquemático do processo de deslocamento da coluna metálica no interior da fibra.	61
Figura 18: Foto da fibra F051007-1C com os dois buracos preenchidos com 58Bi42Sn (linhas pretas) feita em um microscópio óptico.	61
Figura 19: (a) Fibra posicionada para o processo de exposição dos contatos. Apenas um dos eletrodos deve estar visível. (b) Lixa usada para expor os eletrodos. Ao fundo, o gerador de voltagem que controla a lixa.	62
Figura 20: Fibra F051007-1C com o eletrodo exposto (parte escura, no centro da imagem).	62
Figura 21: Ferro de solda posicionado próximo à fibra óptica para derreter o metal visando a colocação de um fio de tungstênio revestido de Au para contato elétrico.	63
Figura 22: Fio de tungstênio revestido de Au inserido em um dos buracos da fibra óptica F051007-1C.	63
Figura 23: Fio de tungstênio e fio mais espesso (a) sem solda e (b) com a solda.	64
Figura 24: Componente com a Fibra F051007-1C para o processo de polarização térmica.	64
Figura 25: Fibra óptica com eletrodos internos colocada sobre uma placa metálica que será aquecida à 265°C.	65
Figura 26: (a) Esboço do interferômetro Mach-Zehnder utilizado para a caracterização da fibra óptica após o processo de polarização. (b) A montagem experimental no laboratório: (1) laser DFB em 1.5µm, (2) controlador de polarização, (3) acoplador 3dB, (4) braço de referência, (5) braço ativo, (6) acoplador 3dB, (7) fotodetector e (8) controlador de temperatura da placa metálica.	66

Figura 27: Gráfico da variação da fase da onda em função da tensão antes da polarização (azul) e depois da polarização (vermelho).	67
Figura 28: Resposta do componente quando uma rampa de voltagem variando de 0V – 2,3kV é aplicada (a) com a polaridade arbitrariamente adotada como positiva e (b) com a polaridade invertida.	68
Figura 29: Gráfico $\Delta\phi \times V_{app}$. Em vermelho o ajuste através de um polinômio de segundo grau.	69
Figura 30: Exemplos de malhas utilizadas no modelo computacional. (a) malha com tamanho entre 0.1 μm e 5 μm e (b) malha com tamanho entre 1 μm e 50 μm .	76
Figura 31: Mapa em 2D mostrando o campo elétrico (a) e o potencial elétrico (b) no início do processo de polarização quando os eletrodos estão na configuração +/- . Mapa em 2D mostrando o campo elétrico (c) e o potencial elétrico (d) no início do processo de polarização quando os eletrodos estão na configuração +/+ . As setas indicam a direção e intensidade do campo elétrico.	76
Figura 32: Mapas da evolução da distribuição dos cátions envolvidos no processo de polarização, a soma de suas concentrações e o potencial elétrico em quatro diferentes instantes, utilizando a geometria F1, com eletrodos na configuração +/+ (5 kV).	77
Figura 33: Mapas em 2D do campo elétrico (a) e do potencial elétrico (b) ao longo da fibra óptica polarizada, na configuração +/+, quando o campo elétrico gravado no centro da fibra óptica alcança seu maior valor (8800s). Mapas em 2D do campo elétrico (c) e do potencial elétrico (d) ao longo da fibra óptica polarizada quando a alta voltagem é desligada.	79
Figura 34: Mapas em 2D do campo elétrico (a) e do potencial elétrico (b) ao longo da fibra óptica polarizada, na configuração +/-, quando o campo elétrico gravado no centro da fibra óptica alcança seu maior valor (8800s). Mapas em 2D do campo elétrico (c) e do potencial elétrico (d) ao longo da fibra óptica polarizada quando a alta voltagem é desligada.	80
Figura 35: Simulação da dinâmica do processo de polarização para seis diferentes combinações de cátions. A escala do tempo é logarítmica para melhor visualização do que ocorre nos primeiros instantes do processo.	81

Figura 36: Simulação da dinâmica do processo de polarização para seis diferentes combinações de cátions. A escala do tempo é logarítmica para melhor visualização do que ocorre nos primeiros instantes do processo.	84
Figura 37: Evolução temporal do campo elétrico gravado no centro do núcleo para a geometria F1, à esquerda, e F2, à direita. Em ambos os casos, assume-se que a voltagem é desligada quando a fibra está à temperatura ambiente. Neste ponto, o campo elétrico residual é constante.	84
Figura 38: Simulação da evolução da não-linearidade efetiva no tempo para diferentes voltagens aplicadas à fibra na configuração (a) +/+, (b) +/-, (c) Dependência do valor da não-linearidade gravada com a voltagem aplicada.	86
Figura 39: Simulação da evolução da não-linearidade efetiva no tempo para diferentes voltagens aplicadas à fibra quando as concentrações utilizadas são a metade das concentrações utilizadas para obter os resultados mostrados na figura 37.	87
Figura 40: Simulação da evolução da não-linearidade efetiva no tempo para diferentes concentrações de íons.	88
Figura 41: Simulação da evolução da não-linearidade efetiva no tempo para diferentes temperaturas.	88
Figura 42: Identificação qualitativa dos anéis associados aos três íons tratados no modelo proposto. Após o processo de polarização, a amostra foi clivada e imersa por 45 minutos em uma solução de HF, 40% (v:v). A fotografia foi feita utilizando-se um microscópio de contraste de fase com magnificação igual à 500x. As setas vermelhas indicam a fronteira da zona de depleção de Na^+ , as setas azuis correspondem à zona de acúmulo dos íons Li^+ e as setas amarelas indicam a extensão do movimento dos íons H_3O^+ .	90
Figura 43: Comparação entre o resultado experimental (quadrados pretos) com o resultado simulado (curva laranja).	90
Figura 44: Esquema experimental completo. (1) Fonte de radiação com curto comprimento de coerência, (2) amplificadores ASE, (3) acoplador 3dB, (4) objetivas de microscópio 10x, (5) laser Nd:YAG, (6) Cristal KTP, (7) espelhos, (8) filtro KG5,	

(9) espelho dicróico, (10) controlador de polarização,	
(11) 20 metros de fibra óptica SMF, (12) fonte de alta voltagem,	
(13) fibra óptica com eletrodos internos e (14) osciloscópio	93
Figura 45: Esquema experimental do processo de escrita. Na escrita, a fonte de alta voltagem, identificada com o número 12, é dc e tem intensidade igual a 3 kV.	94
Figura 46: Esquema experimental da leitura da polarização no componente. A fonte de alta voltagem é pulsada, com pulsos de 100 ns de duração, 1.5 kV.	95
Figura 47: Gráfico que mostra o aumento da amplitude do pulso lido no osciloscópio pelo tempo de exposição do componente à luz verde ($P = 17\text{mW}$).	95
Figura 48: A amplitude do pulso em função da voltagem aplicada ao componente (quadrados pretos). Observa-se que $V_{\pi} = 1550\text{V}$. A curva vermelha é o ajuste feito usando a função $y = 0,5V_{\text{MAX}}1 - \cos(\pi x V_{\pi})$.	96
Figura 49: Variação da susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$ no tempo.	97
Figura 50: Variação de $\chi^{(2)}$ com o tempo de exposição do componente à luz verde em diferentes potências.	98
Figura 51: Demonstração do efeito Kerr no componente a fibra ótica, antes da exposição à luz verde, devido à aplicação de um pulso elétrico de 1,5 kV, 100 ns.	99
Figura 52: Efeito Kerr após aproximadamente 2 minutos de exposição da fibra à luz verde. Os pulsos mostrados na figura 51 deixaram de existir.	99
Figura 53: Dinâmica do processo de apagamento. Intensidade do pulso lida no osciloscópio em diferentes instantes.	101
Figura 54: Gráfico que mostra a variação da não-linearidade versus tempo de exposição do componente à luz verde.	102

Lista de tabelas

Tabela 1: Parâmetros das fibras utilizadas na simulação e na validação do modelo.

73

1

Introdução

O trabalho apresentado a seguir está dividido em duas partes. A primeira delas, apresentada no capítulo 2 investiga a utilização de fibras ópticas em biossensoriamento, mais especificamente com o objetivo de propor uma ferramenta para diagnosticar uma das doenças com maior incidência em países tropicais: a Dengue. Além de ser uma doença de alta gravidade, a Dengue a cada ano afeta mais pessoas apesar dos esforços feitos para combater seu transmissor, o mosquito *Aedes aegypti*. De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), 40% da população mundial está em risco [1].

Como a maioria dos sintomas da Dengue são comuns à gripe, é alto o número de erros no diagnóstico e, consequentemente, na medicação oferecida aos pacientes infectados. Isto é um problema sério que pode levá-los ao óbito. Além disso, o tempo necessário para que exames laboratoriais forneçam um diagnóstico é longo (24 horas aproximadamente [2]), o que pode agravar os sintomas apresentados pela demora no tratamento. Na tentativa de minimizar os problemas no diagnóstico dessa enfermidade, foi construído um sensor a fibra óptica que demonstrou grande potencialidade em diagnosticar, num tempo curto, a presença do vírus da Dengue no sangue de um paciente infectado. Esse sensor usa nanopartículas de ouro, depositadas na extremidade de uma fibra óptica, que foram funcionalizadas com os anticorpos da Dengue (anti-NS1). O sensor é capaz de detectar o antígeno NS1 em diferentes concentrações com um limite de quantificação de 0,074 µg/ml, podendo ser explorado para uso na fase aguda da infecção, sabendo que um paciente infectado possui concentração de NS1 no sangue variando entre 0,04 µg/ml e 2,00 µg/ml.

O capítulo 2 faz um levantamento sobre a Dengue e os atuais métodos de detecção e mostra em detalhes da construção do dispositivo sensor, os testes realizados, a análise dos dados obtidos e a conclusão do experimento.

A segunda parte do trabalho, apresentada no capítulo 3, é a possibilidade de se realizar modificações estruturais nas fibras ópticas com o intuito de alterar as

propriedades ópticas da sílica com o objetivo de encontrar uma alternativa aos materiais disponíveis no mercado. Esses materiais, além de serem muito sensíveis a temperatura, não suportarem luz de alta potência e serem muito instáveis, têm um grande problema que é a perda por inserção. Este capítulo apresenta uma via alternativa: a geração de não-linearidade em fibras ópticas, já que estas têm muitas vantagens, tais como baixo custo, fácil manuseio, imune à radiação eletromagnética e aos meios ácidos (exceto HF), além de permitir sensoriamento remoto, dentre outras. Essas vantagens são bastante atrativas para usá-las como substitutas à tecnologia atual.

Através da técnica de polarização térmica, é possível gravar campos elétricos da ordem de 10^8 V/m no núcleo da fibra óptica, sendo possível utilizar as fibras polarizadas como moduladores de fase e de amplitude, seletores de pulso, chaves ópticas, voltímetros, entre outras.

Para melhor compreensão do processo de polarização, este capítulo mostra um estudo detalhado da polarização térmica em fibras ópticas através de simulações, utilizando o software COMSOL Multiphysics. O modelo proposto considera os diversos parâmetros envolvidos, por exemplo a distribuição dos íons presentes como impureza na sílica, e diferentes geometrias de fibras visando a obtenção de uma alta não-linearidade de segunda ordem. A comprovação da eficácia do modelo foi obtida através de experimentos, cujos resultados são mostrados também.

Outra técnica utilizada para polarizar fibras ópticas, a polarização óptica é estudada de forma experimental. O objetivo é entender o papel dos portadores de cargas presentes no material no processo de geração de não-linearidade de segunda ordem quando, ao invés de íons como no caso anterior, elétrons são movidos de forma a criar o campo elétrico que passa pelo núcleo da fibra. Para este efeito, não existe, ainda, na literatura uma explicação completa sobre a dinâmica de escrita e apagamento da não-linearidade em fibras ópticas.

O capítulo 3 apresenta, além das questões citadas acima, os resultados dos experimentos, a fabricação dos componentes utilizados, a análise dos dados e as conclusões obtidas.

O Capítulo 4 apresenta as conclusões gerais do trabalho. Os capítulos 5 e 6 apresentam os trabalhos publicados em periódicos internacionais e em anais de congressos, respectivamente e, finalmente, o capítulo 7 contém todos os trabalhos

usados como referência para o desenvolvimento desta Tese. No fim do documento, estão anexados os artigos oriundos da pesquisa.

2

Sensor a Fibra Óptica para o Diagnóstico da Dengue

2.1.

Introdução

A Dengue é uma doença tropical causada por um vírus cujo maior vetor é a fêmea do mosquito *Aedes aegypti*[3]. Segundo estimativa da Organização Mundial da Saúde, cerca de 2,5 bilhões de pessoas em todo o mundo estão em risco, e são diagnosticados cerca de 100 milhões de novos casos anualmente. Dentre esses, cerca de 500 mil seriam da forma mais severa dessa doença, conhecida como Dengue hemorrágica [4], que na maioria das vezes leva o doente ao óbito. Entretanto, Samir Bahatt et al [5] estimam que existem atualmente cerca de 390 milhões de infecções por ano. No Brasil, por exemplo, a Dengue é um dos principais problemas de saúde pública, afetando milhares de pessoas todos os anos [6].

A Dengue pode ser fatal se evoluir para a fase hemorrágica, fato que ocorre em cerca de 5% dos casos. De fato, mesmo a Dengue na fase menos agressiva pode ser fatal se não tratada corretamente. Em alguns países da Ásia e América Latina, a dengue é a principal causa de mortes entre crianças [3]. As chances de sobrevivência de um doente crescem se a doença for diagnosticada precocemente e se o tratamento for adequado (a taxa de mortalidade pode cair de 20% para apenas 1%) [3]. Infelizmente, em alguns casos, o paciente não recebe o tratamento correto a tempo de salvar sua vida por conta de um diagnóstico equivocado da doença. Uma razão que explica porque isso ocorre é que os sintomas da Dengue podem ser confundidos facilmente com os de outras doenças como, por exemplo, gripe, gastroenterite ou outras infecções virais. Em muitos hospitais, pacientes com suspeita de ter dengue não são examinados para saber se estão de fato com essa doença.

Geralmente, quando um paciente chega ao hospital ou clínica com sintomas da dengue, o diagnóstico inicial feito baseia-se principalmente nos sintomas observados e relatados. O paciente pode ser submetido aos testes laboratoriais,

porém, na maioria das vezes, o único tipo de análise feita é a contagem de glóbulos brancos e de plaquetas no sangue. De fato, pacientes com dengue apresentam baixa contagem de glóbulos brancos e de plaquetas no sangue, mas isso não é um sintoma específico da Dengue. Apesar disso, testes específicos para a detecção do anticorpo da Dengue (anti-NS1), o antígeno da Dengue (NS1), RNA viral ou do vírus da Dengue são raramente realizados. De fato, mesmo nas raras ocasiões em que testes específicos comerciais estão disponíveis em hospitais e em clínicas, estes têm várias limitações. Como relatado por Blacksell [7], existem muitos desafios que ainda necessitam ser direcionados por pesquisadores, indústrias e legisladores, incluindo a falta de regulamentações, variações geográficas, diferenças entre as infecções primária e secundária, tipo de amostra, etc. Para piorar a situação, o desempenho de muitos testes comerciais não foi adequadamente avaliado [8]. A maioria dos métodos laboratoriais atualmente disponíveis para diagnósticos da Dengue são de cultura viral [9] e detecção de RNA viral por transcriptase reversa PCR (RT-PCR) [10], que necessita pessoal altamente qualificado, tem um processo complicado e demanda muito tempo [11]. Testes sorológicos, assim como o frequentemente usado MAC-ELISA, têm baixa sensibilidade durante os primeiros quatro dias da doença [12]. De fato, pacientes que ficam doentes pela primeira vez não têm anticorpos contra a Dengue até o quinto dia de infecção [7, 13] o que em alguns casos pode ser muito tarde para se tomar os devidos cuidados. O vírus da Dengue está presente desde o primeiro dia da infecção, mas os testes para sua detecção são caros e podem levar cerca de 1 semana para produzir um resultado, além de necessitar treinamento do operador, equipamentos caros e infraestrutura apropriada [7]. Por outro lado, os métodos de detecção do antígeno NS1 são geralmente mais rápidos e baratos, além de serem ideais para a detecção precoce. Em termos de diagnóstico e tratamento precoce, fornecer testes para a detecção do antígeno NS1 para profissionais da saúde em regiões com alta incidência da dengue ou durante epidemias poderia salvar vidas e ajudar a controlar a doença como um problema de saúde pública [7]. No entanto, se os níveis de antígenos NS1 caem para níveis indetectáveis após 5 ou 6 dias (infecção secundária) ou 8 ou 9 dias (infecção primária) após o começo da doença, estes podem fornecer resultados positivos corretos durante os primeiros dias da infecção [6].

O diagnóstico da dengue é complexo e requer diferentes soluções para diferentes situações. Como as soluções comerciais disponíveis não são completamente satisfatórias, novas ferramentas para diagnóstico têm sido propostas na literatura recentemente. Como exemplo de desenvolvimento de ferramentas alternativas para o diagnóstico dessa doença, Dias et al [14] desenvolveram um elemento sensor para o antígeno NS1 composto de um eletrodo com a ponta revestida de uma tela de nanotubos de carbono. A ponta do eletrodo contendo o elemento sensor foi mergulhada em soluções tampão fosfato salina (PBS, em inglês) do antígeno NS1 em diferentes concentrações e, através da mudança do valor do pico de corrente observado em voltamogramas cíclicos, foi obtida uma relação linear entre a variação da corrente de pico e a concentração do antígeno NS1. De forma similar, Oliveira et al [15] modificaram eletrodos de ouro usando nanopartículas de Fe_3O_4 , onde essas NPs foram funcionalizadas com duas moléculas distintas, para estudar suas interações com o antígeno NS1, caracterizando sua detecção. Recentemente, Figueiredo et al [16] publicaram um trabalho no qual um eletrodo de ouro é, pela primeira vez, funcionalizado com Imunoglobina Yolk (IgY) extraída de ovos de galinha. De forma análoga aos trabalhos citados anteriormente, um voltamograma cíclico foi feito para investigar a interação entre o anticorpo (IgY) e o antígeno NS1. O limite de quantificação obtido pelos autores foi de 0,09 $\mu\text{g/ml}$. O uso de técnicas de modificação de eletrodos para a detecção do antígeno NS1 é largamente utilizada atualmente [17, 18] mas não são os únicos. Existem outras tecnologias mais simples, rápidas e confiáveis que podem ser investigadas para a realização deste tipo de teste: entre elas pode-se citar os sensores feitos a fibra óptica [19, 20, 21]. Dependendo do método e do esquema utilizado, sensores a fibra óptica oferecem diversas características que podem ser vantajosas se aplicadas para o sensoriamento da dengue: baixo custo, portabilidade, robustez, fácil manuseamento e a possibilidade de se utilizar uma amostra tão pequena quanto uma gota [22]. O sensor proposto neste trabalho, quando comparado aos sensores apresentados no parágrafo anterior, possui menor limite de quantificação e não depende de medições de condutividade elétrica das amostras, resultando em um esquema experimental mais simples e robusto, o que facilita o transporte e a utilização do sistema de detecção. O fenômeno físico no qual o sensor proposto se baseia é a Ressonância de Plasmon de Superfície Localizada (sigla em inglês, LSPR).

A LSPR é um fenômeno que pode ser utilizado com sensores a fibra óptica com o intuito de se obter um diagnóstico rápido, direto, barato e preciso via sensoriamento do antígeno NS1. LSPR ocorre quando luz em um determinado comprimento de onda interage com nanopartículas metálicas (NPs) dispersas em um material dielétrico. Devido à LSPR, mudanças espectrais na absorção ressonante (existe também espalhamento da luz, cuja importância no problema depende do tamanho das nanopartículas) das NPs ocorrerão quando houver mudanças no índice de refração do meio que as envolve. Este fenômeno pode ser empregado em biossensoriamento e sensoriamento de líquidos e gases [23]. A fim de conferir seletividade para um sensor LSPR, um material com afinidade para a substância alvo desejada pode ser ligado às NPs.

Neste capítulo, apresento um sensor a fibra óptica para o antígeno NS1 obtido imobilizando-se o anticorpo anti-NS1 em nanopartículas de ouro (AuNPs) de um sensor LSPR totalmente a fibra óptica [24]. O processo de LSPR utilizado para o funcionamento do sensor será inicialmente descrito neste capítulo. A seguir, será discutido o sensor LSPR para detecção do vírus da dengue. Este sensor apresentou boa correlação entre mudanças no comprimento de onda e a concentração de antígenos NS1, assim como mostrou mudanças em comprimento de onda dentro da margem de erro para a concentração de antígenos NS1 igual a zero. Os resultados que serão discutidos neste capítulo indicam que o sensor proposto pode ser uma poderosa ferramenta para o sensoriamento do antígeno NS1 em amostras retiradas de pacientes que exibam sintomas que coincidam com os da dengue.

2.2. Teoria

2.2.1. Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado

A Ressonância de Plasmon de Superfície (SPR, *Surface Plasmon Resonance*) [25, 26] pode ser entendida como uma oscilação da densidade de carga que pode existir na interface de dois meios com constantes dielétricas de sinais opostos, nesse caso, um metal e um dielétrico. Na interação entre luz e metal, o campo evanescente, que é gerado quando a luz incidente sofre reflexão interna total na interface metal-dielétrico e é perpendicular ao filme metálico, irá excitar os plasmons de superfície. Em determinados comprimentos de onda, ocorre a ressonância, onde parte do sinal é absorvida pelo metal.

A SPR está associada à mudança do valor do comprimento de onda para o qual existe um pico de absorção da luz por um filme metálico, conforme variamos o ângulo em que a luz incide nesse filme. Além disso, a mudança do índice de refração do ambiente onde o filme metálico está inserido causa uma variação no comprimento de onda para o qual o pico de absorção da luz acontece. A figura 1 mostra a configuração de Kretschmann [27,28]. Luz policromática incide sobre um prisma que possui um filme metálico em uma das faces em um ângulo de incidência que permita a condição de reflexão interna total. O campo evanescente criado nessa reflexão irá excitar os plasmons de superfície que se propagam na direção paralela ao filme metálico.

As primeiras observações deste efeito foram feitas por Robert Wood em 1902. Quando fazia medições da reflexão da luz em redes metálicas [29], ele observou algumas alternâncias de claro e escuro em imagens obtidas que não puderam ser explicadas. Depois, Maxwell Garnett [30, 31] e Mie [32], entre outros, estudaram o espalhamento da luz em partículas esféricas. Entretanto, apenas em 1956, David Pines [33] fez a descrição matemática dos Plasmons de superfície. Desde então, muitos estudos foram feitos e as aplicações da SPR tiveram um grande avanço [34, 35, 36].

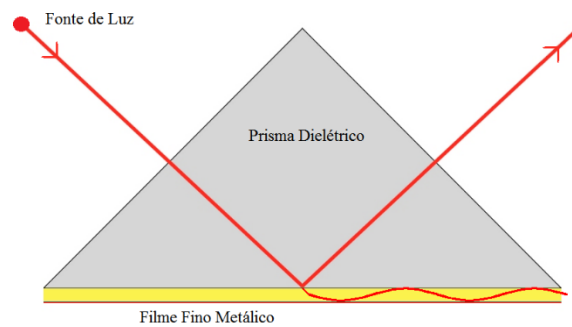


Figura 1: Configuração de Kreitchmann

O ângulo de incidência da luz onde ocorre a máxima perda de sinal da luz refletida é conhecido como *Ângulo SPR*. A figura 2a mostra como se pode usar a SPR para sensoriamento. Um filme metálico é colocado em um prisma dielétrico. A luz incide no filme e é refletida na direção do detector. Em um certo ângulo de incidência Φ a excitação SPR ocorre, resultando em um valor mínimo da intensidade da luz medida. Se mudarmos o índice de refração do meio onde a interface dielétrico-filme metálico está inserida e/ou o tipo de metal que constitui o filme, o valor do ângulo de excitação SPR muda (figura 2b), como observado por Del Rosso et al [37] em filmes de ouro/ Alq_3 e prata/ Alq_3 . O Alq_3 (Tris (8-hydroxyquinolinato) aluminium) é um semiconductor muito utilizado na fabricação de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e células solares orgânicas (OPVs) que tem a função de transportar elétrons. Quando excitado, produz luminescência no verde.

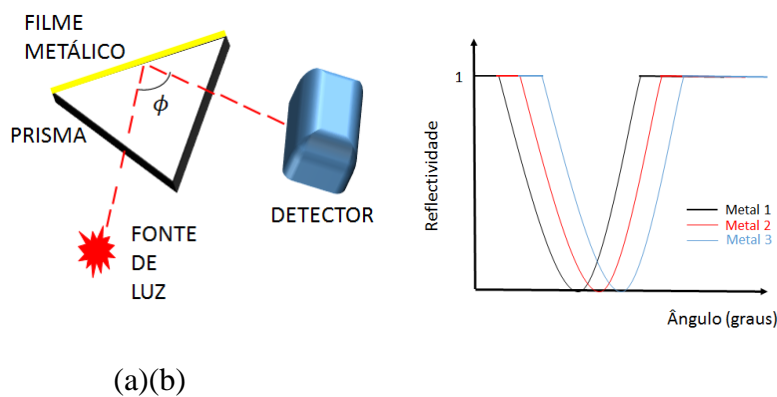


Figura 2: (a) Esquema experimental da excitação SPR. (b) Gráfico da reflectividade x ângulo de incidência da luz em diferentes filmes metálicos.

A interação entre as cargas da superfície metálica e a onda eletromagnética incidente, que produzem os campos evanescentes geradores dos Plasmons de superfície, tem duas importantes consequências [38, 39]. A primeira é que, resolvendo as equações de Maxwell para as condições onde ocorre SPR, tem-se que a constante de propagação na interface entre o dielétrico e o metal é dada por [40]:

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

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

Outro trabalho relevante foi feito por Baiad et al [41]. O grupo desenvolveu um sensor SPR de índices de refração que funciona por interferometria e possui uma Rede de Bragg em um dos braços do interferômetro, obtendo sensibilidade igual a 510,5 nm/RIU, em uma faixa de operação que vai de $n = 1,335$ até $n = 1,432$.

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

Pode-se estender o estudo e as aplicações da SPR utilizando-se nanopartículas metálicas ao invés de um filme fino. Como resultado, tem-se um fenômeno semelhante, conhecido por Ressonância de Plasmon de Superfície Localizada (LSPR, *Localized Surface Plasmon Resonance*) [42, 43]. Este fenômeno possui uma significativa vantagem em relação ao anterior: o fato de *não depender do ângulo de incidência da luz* nas nanopartículas. Esse fenômeno baseia-se na oscilação coletiva e local da nuvem eletrônica das nanopartículas.

As propriedades ópticas das nanopartículas metálicas são objetos de estudo de muitas áreas científicas [44, 45, 46]. Nesse caso, a luz interage com partículas

muito menores que o comprimento de onda incidente (partículas com tamanho igual a poucas dezenas de nanômetros e comprimentos de luz com algumas centenas de nanômetros) e o que se tem é a oscilação local da nuvem eletrônica em torno da nanopartícula, chamadas ondas de plasmons de superfície. A figura 3 ilustra como a nuvem eletrônica de uma partícula metálica se comporta na presença de um campo elétrico. Como consequência disso, de forma análoga ao caso de SPR, quando a frequência da luz incidente coincide com a frequência da onda de plasmon de superfície, a intensidade do sinal detectado após a interação entre a luz e as NPs é mínima. Neste instante ocorre a ressonância, conhecida por Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado, LSPR. O fato de que a LSPR independe do ângulo de incidência da luz nas nanopartículas metálicas, nos dá uma grande liberdade para a utilização deste fenômeno na fabricação de dispositivos sensores.

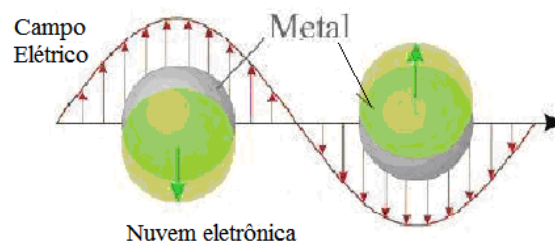


Figura 3: Comportamento da nuvem eletrônica de uma esfera metálica frente a um campo elétrico [44].

A LSPR pode ser usada como base de um sensor pelo fato de que, ao mudar-se o meio externo onde as nanopartículas estão inseridas, o comprimento de onda para o qual a ressonância de plasmon ocorre também muda[26]. Considera-se, em uma primeira aproximação, que as nanopartículas metálicas depositadas na ponta da fibra óptica (o processo de deposição será mostrado adiante) são esféricas e estão distantes umas das outras de maneira que possam ser tratadas individualmente, ou seja, quaisquer efeitos causados pela interação entre uma nanopartícula e as partículas vizinhas serão desconsiderados. Além disso, como mencionado, a nanopartícula tem tamanho muito menor que o comprimento de onda da luz incidente, representada por um campo elétrico \mathbf{E}_0 que se propaga na direção do eixo z.

Considerando a aproximação quase-estática ($d \ll \lambda$) e resolvendo as equações de Laplace para o sistema, obtem-se a expressão para o potencial elétrico (Φ_{FORA}) resultante na região fora da nanopartícula [26]:

$$\Phi_{FORA} = -E_0 r \cos(\theta) + \frac{\varepsilon_i(\omega) - \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon_i(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)} E_0 a^3 \frac{\cos(\theta)}{r^2} \quad (1)$$

onde r é o módulo do vetor de posição, θ é o ângulo entre o vetor r e o eixo z , $\varepsilon_i(\omega)$ é constante dielétrica da nanopartícula metálica, $\varepsilon_m(\omega)$ é a constante dielétrica do meio externo e a é o raio da nanopartícula. Reescrevendo a equação (1) em termos do momento de dipolo \mathbf{p} tem-se:

$$\Phi_{FORA} = -E_0 r \cos(\theta) + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \quad (2)$$

onde ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo.

A equação (2) mostra que o potencial elétrico em uma região fora da nanopartícula é uma superposição do próprio campo elétrico aplicado \mathbf{E}_0 e o dipolo induzido na nanopartícula pelo campo \mathbf{E}_0 . O momento de dipolo \mathbf{p} é dado por:

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m(\omega) \alpha \mathbf{E}_0 \quad (3)$$

onde a polarizabilidade α é dada por:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_i(\omega) - \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon_i(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)} \quad (4)$$

onde a constante dielétrica do metal $\varepsilon_i(\omega)$ é dada pelo modelo de Drude:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_b + 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\tau} \quad (5)$$

onde τ , ε_b e ω_p são, respectivamente, o tempo de colisão associado a oscilação coletiva dos elétrons, constante dielétrica do metal devido à contribuição dos elétrons mais próximos do núcleo e a frequência angular de plasma dos elétrons livres

A equação (4) mostra de forma explícita como a LSPR ocorre. Quando $\varepsilon_i(\omega) = -2\varepsilon_m(\omega)$ o denominador é igual a zero e $\alpha \rightarrow \infty$, caracterizando a condição de ressonância. Caso o meio externo mude, o valor da frequência da luz que para o qual ocorre essa condição irá mudar. Sendo assim, é possível construir um sensor baseado na LSPR.

Dentre as áreas que utilizam LSPR como ferramenta de sensoriamento pode-se citar como exemplo a área Biomédica [47, 48]. Um exemplo da aplicação foi descrita por von Maltzann et al [49]. Este grupo propôs o uso de terapia

fototérmica guiada por computador, usando nanobastões de ouro como antena, para o combate à tumores em ratos. Outro trabalho a ser destacado foi feito por Haes et. al. [50]. O grupo em questão propôs um sensor para o estudo de uma substância que poderia estar diretamente ligada ao Mal de Alzheimer. Nesse trabalho os autores utilizam o sensor para monitorar a interação antígeno-anticorpo relacionando os espectros obtidos a características do Mal de Alzheimer. O sensor proposto no presente trabalho funciona de maneira semelhante. As etapas da preparação do elemento sensor na ponta da fibra óptica são mostradas a seguir.

2.3.

Materiais e Métodos

2.3.1.

Preparação do Elemento Sensor

O elemento sensor está localizado na ponta de cada amostra de fibra e foi preparado seguindo as etapas descritas abaixo [18,24], que envolvem a formação e limpeza das AuNPs na ponta da fibra óptica e a imobilização do anticorpo anti-NS1 nestas AuNPs.

1ª etapa: Preparação das nanopartículas de ouro.

AuNPs foram criadas na ponta da fibra óptica pela deposição de um filme fino de ouro (6 nm de espessura) seguido por um aquecimento a 600°C por 4 minutos. A figura 6 mostra uma imagem feita em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) das AuNPs na ponta de uma fibra óptica após o aquecimento do filme fino. Todos os pontos brancos na figura 4 são as nanopartículas de ouro (nanoilhas), com forma aproximadamente esférica, dispostas em uma seção de 1µm x 1µm da ponta da fibra óptica. No esboço da extremidade do elemento sensor, que será apresentado posteriormente, as AuNPs estão representadas pelas esferas rosas.

Um estudo completo sobre a formação dessas nanopartículas foi feito por Romani et al [51]. Através de imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM, em inglês) os autores verificaram a dependência entre o tamanho das

nanopartículas produzidas com a espessura do filme fino de ouro que é aquecido. Por exemplo, os filmes finos de espessura igual a 6 nm geram nanopartículas de diâmetro igual a $(15,10 \pm 9,65)$ nm enquanto que filmes finos de espessura igual a 15 nm produzem nanopartículas de diâmetro igual a $(48,31 \pm 8,18)$ nm.

As fibras usadas neste experimento são fibras multimodo padrão com dimensões de núcleo e casca iguais a 62,5 μm e 125 μm respectivamente.

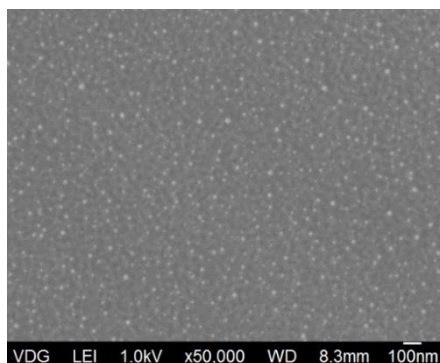


Figura 4: Imagem feita em MEV das AuNPs (pontos brancos) na ponta de uma fibra óptica (cortesia do Laboratório Van der Graaff, PUC-Rio).

2ª etapa: Limpeza das AuNPs.

A ponta da fibra foi imersa em uma solução de HNO_3 (ácido nítrico) 0,5M em água destilada para limpar as AuNPs para que microorganismos não afetassem as reações químicas das etapas subsequentes.

3ª etapa: Deposição do Ligante – Funcionalização.

A ponta da fibra foi mergulhada por pelo menos 2 horas em uma solução de cisteamina (ligante, figura 5) em etanol. O ligante permitiu a adsorção do anticorpo anti-NS1 às AuNPs e foi representada pelas barras cor amarelo-escura na figura 8. O ligante consiste de uma solução 50mM de cisteamina (2-aminoetanol) em etanol.

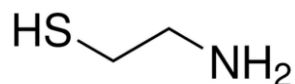


Figura 5: Estrutura molecular da cisteamina (2-aminoetanotiol). O grupo SH (thiol) tem afinidade com o ouro e o grupo amina (NH₂) se ligará aos anticorpos anti-NS1.

4ª etapa: Imobilização dos anticorpos anti-NS1.

A ponta da fibra foi mergulhada por 1 hora em uma solução de anticorpos anti-NS1 (imunoglobina G, IgG) em solução PBS (pH = 7,4, 10mM). Os anticorpos estão representados em verde na figura 6. A solução PBS foi preparada dissolvendo-se 0,2g de KCl, 8,0g de NaCl, 0,24g de KH₂PO₄ e 1,44g de Na₂HPO₄ em 1000ml de água ultra pura. O anticorpo anti-NS1 se ligará à cisteamina via ligação amida; os grupos amina da cisteamina formam ligações amida com os grupos carboxílicos dos anticorpos anti-NS1.

5ª etapa: Bloqueio usando glicina.

A ponta da fibra óptica foi mergulhada por 1 hora em uma solução aquosa de Glicina 50mM, representada na figura 6 por cruzeiras pretas. Isso se faz necessário para prevenir que os antígenos NS1 se liguem à cisteamina que ficou livre de anticorpos na etapa anterior. Sendo assim, após o bloqueio, garante-se que os antígenos NS1 interagirão apenas com os anticorpos anti-NS1.

O antígeno NS1 usado foi a proteína não-estrutural do antígeno da dengue NS1 (1mg/ml, >90% de pureza) adquirido na empresa AbCAM (www.abcam.com). Todos os outros reagentes usados neste experimento foram comprados da Sigma-Aldrich Chemical.

A 5ª etapa foi a última envolvendo a preparação do elemento sensor, que agora está pronto para ser utilizado.

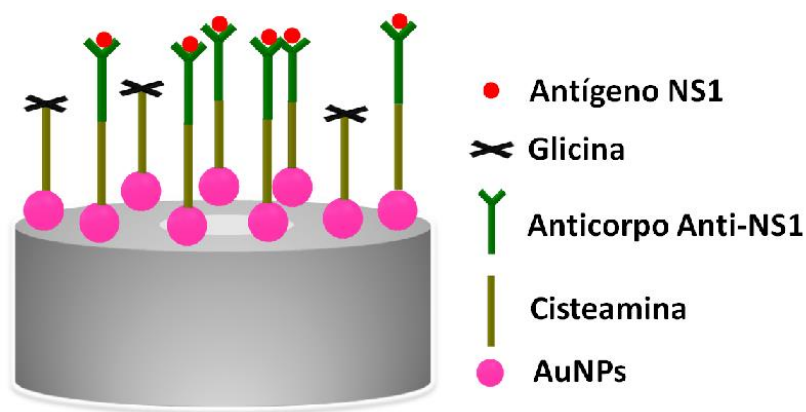


Figura 6: Diagrama esquemático da ponta da fibra óptica após a funcionalização e adsorção do antígeno NS1.

2.3.2. Detecção do Antígeno NS1

Após a imobilização do anticorpo anti-NS1 e isolamento dos grupos ligantes não-ligados, o elemento sensor está pronto para ser usado para sensoriamento do antígeno NS1. Com o objetivo de testar se o sensor poderia detectar a presença do antígeno NS1, a ponta da fibra óptica foi incubada mergulhando-a por 30 minutos em uma solução de antígenos NS1 (esferas vermelhas na figura 6) em PBS.

2.3.3. Esquema Experimental

A fibra contendo o elemento sensor foi emendada no esquema mostrado na figura 7, o sensor LSPR totalmente a fibra óptica [24].

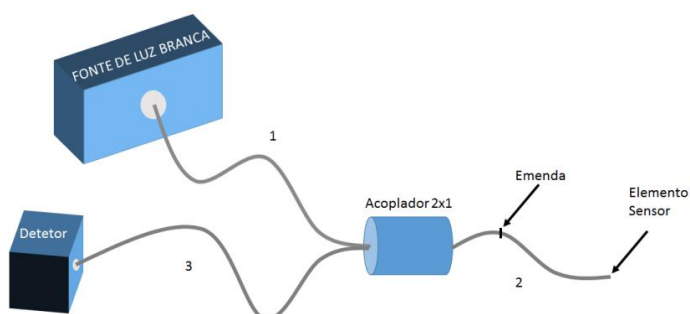


Figura 7: Sensor LSPR totalmente a fibra óptica: fonte de luz branca, acoplador óptico (OFC) e analisador de espectros (detector). A amostra contendo o elemento sensor na ponta está emendada na fibra 2.

O sistema consiste de uma fonte de luz branca (*Ando AQ-4303B*, largura de banda de 400 nm até 1800 nm, CW), um analisador de espectro óptico (*OceanOptics® USB2000*, faixa de operação de 300 nm até 1000 nm, conector SMA 905, abertura numérica = 0,22) e um acoplador de fibras ópticas 2x1 (em inglês, OFC), com fibras ópticas multimodo padrão (62,5µm/125µm), fabricado pela *OptoLink Ind. E Com. Ltda.* A fibra óptica contendo o elemento sensor foi emendada na fibra 2 do acoplador de tal modo que o elemento sensor estivesse livre (não emendado). Luz acoplada na fibra 1 se propaga pelo acoplador, passa pela fibra 2 e alcança a amostra. A luz refletida pela ponta da fibra, onde está o elemento sensor, é propagada de volta através do acoplador e, posteriormente, através da fibra 3, conectada ao detector/analisador de espectros. A luz detectada contém o sinal LSPR com informações provenientes do elemento sensor.

2.4. Resultados e Discussões

2.4.1. Detecção do antígeno NS1

A fim de testar se o sensor proposto é capaz de detectar o antígeno NS1, 15 (quinze) amostras (fibras com o elemento sensor na ponta) foram preparadas. Após cada uma das etapas descritas na seção 2.3.1, as amostras foram retiradas das soluções e emendadas no esquema (figura 7) pela ponta que não continha o elemento sensor. O sinal refletido foi então adquirido com o elemento sensor no ar. Figura 8(a) mostra os sinais refletidos obtidos por uma amostra típica ao longo da preparação do elemento sensor. O mesmo procedimento foi utilizado para o teste em soluções contendo o antígeno NS1. A figura 8(b) mostra o sinal refletido adquirido quando a ponta da fibra óptica foi inserida em soluções com diferentes concentrações de NS1 e, para efeitos de comparação, mostra também o sinal refletido referente a etapa anterior (5ª etapa do processo de funcionalização das AuNPs).

Observe que todas as curvas apresentam um vale nos comprimentos de onda menores. Estes vales estão presentes em curvas obtidas em reflexão com o sensor LSPR a fibra óptica, quando o meio externo às AuNPs tem índice de refração entre 1,0 e 1,4 e o comprimento de onda de ressonância exibe um deslocamento

na direção do azul do espectro visível (em inglês, blue-shift) quando o valor do índice de refração do meio externo aumenta [24].

Nas figuras 8(a) e 8(b), os deslocamentos nos comprimentos de onda de ressonância após cada uma das etapas descritas nas seções 2.3.1e 2.3.2 ocorreram porque novos componentes foram adicionados na ponta da fibra, modificando o meio externo às AuNPs, consequentemente mudando o chamado índice de refração efetivo. Observe que essas variações nos comprimentos de onda de ressonância não ocorreram na mesma direção, já que cada uma das camadas de biomoléculas adicionadas na ponta da fibra aumentou (blue-shift) ou diminuiu (red-shift) o índice de refração efetivo. Não foram realizadas tentativas de determinação do valor exato do índice de refração efetivo após cada etapa por não ser um dos objetivos deste experimento. Entretanto, o modelo apresentado por Gouvêa et al pode ser utilizado para tal fim.

Todas as curvas apresentadas na figura 8 foram suavizadas e deslocadas verticalmente para facilitar a visualização e compreensão da informação.

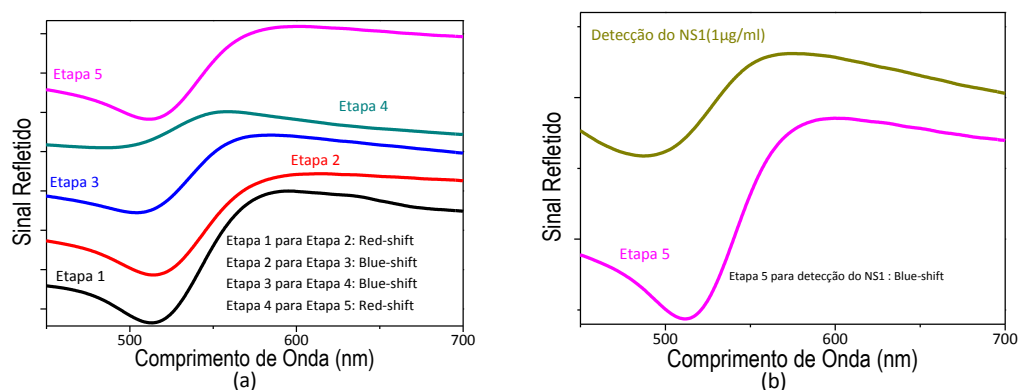


Figura 8: Sinais refletidos por uma amostra típica após (a) Etapas 1 até 5 com cisteamina na concentração de 1 µg/ml (etapa 3) e anticorpo anti-NS1 na concentração de 1 µg/ml (etapa 4), e (b) após o teste do sensor utilizando uma solução de antígenos NS1 na concentração de 1 µg/ml.

Durante a preparação do elemento sensor, 11 entre as 15 amostras apresentaram o padrão de deslocamento do comprimento de onda de ressonância mostrado na figura 8(a): red-shift após a limpeza das AuNPs (etapa 1 para a etapa 2); blue-shift após a deposição do ligante (etapa 2 para etapa 3); outra vez blue-shift após a imobilização do anticorpo anti-NS1 (etapa 3 para etapa 4); red-shift após o bloqueio usando glicina (etapa 4 para etapa 5). Como as outras 4 fibras

apresentaram comportamento completamente aleatório neste processo, elas foram descartadas.

Todas as 11 fibras que seguiram o padrão de deslocamento do comprimento de onda de ressonância descrito acima apresentaram um blue-shift quando testadas com antígeno NS1, como mostrado na figura 8(b).

Estes resultados mostram que o sensor proposto é confiável para detectar a presença do antígeno NS1 desde que as mudanças no valor do comprimento de onda de ressonância sigam o padrão apresentado na figura 8.

2.4.2.

Sensoriamento do Antígeno NS1 em Diferentes Concentrações

Para investigar se o sensor pode ser usado para quantificar a concentração do antígeno NS1, soluções com diferentes concentrações deste antígeno foram preparadas usando o procedimento descrito na seção 2.3.1. Um gráfico similar ao mostrado na figura 8(b) foi obtido para cada medição e o comprimento de onda central do vale LSPR foi identificado. A mudança no comprimento de onda foi então calculada como sendo a diferença ($\lambda_{\text{NS1}} - \lambda_{\text{ETAPA 5}}$).

Os quadrados pretos na figura 9 representam os dados referentes à variação do comprimento de onda central ($\Delta\lambda$) em função da concentração de antígeno NS1 (C_{NS1}) para três diferentes amostras. Cada uma das amostras foi utilizada uma única vez para cada concentração. Foi possível utilizar a mesma amostra em diferentes concentrações, pois as medições foram feitas da solução de concentração mais baixa para a de concentração mais alta.

As soluções utilizadas continham as seguintes concentrações: 0,05 $\mu\text{g/ml}$, 0,10 $\mu\text{g/ml}$, 0,30 $\mu\text{g/ml}$, 0,50 $\mu\text{g/ml}$, 0,70 $\mu\text{g/ml}$ e 1,00 $\mu\text{g/ml}$. O ponto (0,0) foi adicionado para facilitar o ajuste de uma curva e isto é consistente com os resultados obtidos na seção 2.3.3. Vale comentar que o valor de $\Delta\lambda$ é negativo porque as variações no valor do comprimento de onda central são em direção ao azul (blue-shift), como discutido na seção 2.3.1.

A incerteza da medição ($U_{\lambda} = \pm 0.5\text{nm}$), na figura 9, é representada pelas barras pretas em cada ponto da curva e foi estimada usando métodos de incerteza do tipo B, levando-se em conta a incerteza do detector e a incerteza da determinação do valor do comprimento de onda central.

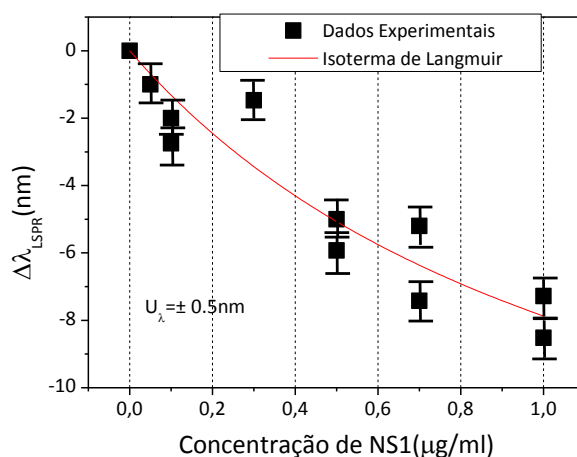


Figura 9:Variação do comprimento de onda LSPR ($\Delta\lambda$) para diferentes concentrações do antígeno NS1 (C_{NS1}) em solução PBS (quadrados pretos) ajustado pela Isoterma de Langmuir (curva vermelha).

A equação da Isoterma de Langmuir pode ser aplicada para este sensor para ajustar os dados experimentais mostrados na figura 9. O modelo de adsorção de Langmuir é frequentemente usado para ajustar dados de adsorção em função da concentração ou pressão parcial a temperaturas fixas [52]. Entre muitas outras aplicações, este modelo pode ser usado para descrever a interação anticorpo-antígeno para caracterizar um biossensor. O modelo de Lagmuir pode ser aplicado para o sensor proposto neste trabalho para caracterizar a interação anti-NS1/NS1 considerando que esta atenda aos seguintes requisitos: todos os sítios de adsorção são equivalentes, a adsorção é limitada a uma monocamada e que a probabilidade de uma molécula ser adsorvida por um sítio seja independente dos sítios vizinhos. Neste caso, a variação no comprimento de onda LSPR medida pelo sensor proposto em função da concentração de antígenos NS1 pode ser aproximada pela equação da Isoterma de Langmuir, dada por [52]:

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_{MAX} \left(\frac{K C_{NS1}}{1 + K C_{NS1}} \right) \quad (43)$$

onde $\Delta\lambda$ é a variação no valor do comprimento de onda LSPR devido à ligação do antígeno NS1 à camada de anticorpos anti-NS1; $\Delta\lambda_{MAX}$ é a máxima variação do comprimento de onda (em nível de saturação); K é a constante de afinidade entre o anticorpo anti-NS1 e o antígeno NS1, dada pela razão entre os sítios ligados e não ligados quando na situação de equilíbrio, e C_{NS1} é a concentração de antígenos NS1 em solução PBS. Lembre-se que $\Delta\lambda$ e $\Delta\lambda_{MAX}$ são negativos porque as

variações no comprimento de onda LSPR são blue-shift, como mostrado na figura (b).

A curva vermelha na figura 10 mostra o ajuste dos dados experimentais obtidos usando-se a equação (43). A partir dela foram obtidos os valores de $\Delta\lambda_{MAX}$ ($\Delta\lambda_{MAX} = -17,6\text{nm}$) e da constante de afinidade ($K = 0,81\mu\text{g/ml} = 0,039\text{nM}^{-1}$) para o antígeno NS1. Este valor de K está em concordância, em termos de ordem de grandeza, com os valores de K obtidos por Chen et al, na detecção da molécula anti-IgG, ($K = 0,029\text{nM}^{-1}$ utilizando o interferômetro Mach-Zehnder e $K = 0,063\text{nM}^{-1}$ utilizando o interferômetro de Michelson). O valor de K depende das moléculas utilizadas.

A sensibilidade do sensor para a detecção do antígeno NS1 é dada por [52]:

$$S = \frac{|\Delta\lambda_{MAX}|}{\sigma_{MAX}} \quad (44)$$

onde σ_{MAX} é a densidade superficial de antígenos NS1 após todos os sítios com anticorpos anti-NS1 estarem ocupados, e é dada por [53].

$$\sigma_{MAX} = \frac{M_{NS1}}{N_A P_{NS1}^2} \quad (45)$$

onde $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ é o número de Avogadro e M_{NS1} e P_{NS1} são a massa molar e o comprimento molecular médio do antígeno NS1 respectivamente. Usando $M_{NS1} \approx 48 \text{ kg/mol}$ [54] e $P_{NS1} \approx 14\text{nm}$ [18, 55] na equação (45), a densidade superficial é $\sigma_{MAX} \approx 0,41\text{ng/mm}^2$. Usando-se esses valores na equação (44), chega-se a conclusão de que a sensibilidade é $S \approx 43\text{nm}/(\text{ng/mm}^2)$.

Um procedimento importante para estabelecer a viabilidade do sensor é a determinação da mais baixa concentração que pode ser quantitativamente analisada com nível de confiança razoável, conhecido por limite de quantificação. Reescrevendo a equação 43, o limite de quantificação ($C_{NS1} \rightarrow C_{lim}$) é dado por [18, 56]:

$$C_{lim} = \frac{\Delta\lambda_{RES}}{K(\Delta\lambda_{MAX} - \Delta\lambda_{RES})} \quad (46)$$

onde $\Delta\lambda_{RES}$ é a resolução do espectrômetro ($\Delta\lambda_{RES} \approx 1\text{nm}$). Usando $\Delta\lambda_{MAX}$ e K (constante de afinidade) obtidos do ajuste dos dados experimentais, pode-se estimar que $C_{lim} = 0,074\mu\text{g/ml} = 1,54\text{nM}$. Este limite de quantificação está na faixa de concentração de antígenos NS1 de amostras sorológicas de pacientes durante a fase aguda da infecção (até 7 dias) [11], que varia de 0,04 até $2\mu\text{g/ml}$.

Estes resultados indicam que o sensor apresentado neste trabalho possui um grande potencial na realização do diagnóstico da dengue.

2.4.3.

Teste de Controle: Sem Antígenos NS1 (Branco)

Para mostrar que eventuais mudanças no valor do comprimento de onda LSPR são negligenciáveis na ausência de antígenos NS1, a amostra foi mergulhada em uma solução PBS que não continha antígenos NS1 ($C_{NS1} = 0$). Figura 10 mostra, de forma destacada, a região de ressonância LSPR do espectro adquirido com a fibra no ar após a etapa 5 (descrita na seção 2.3.1) e após a imersão na solução sem antígenos NS1. Em segundo plano na figura 10, o gráfico mostra o espectro completo.

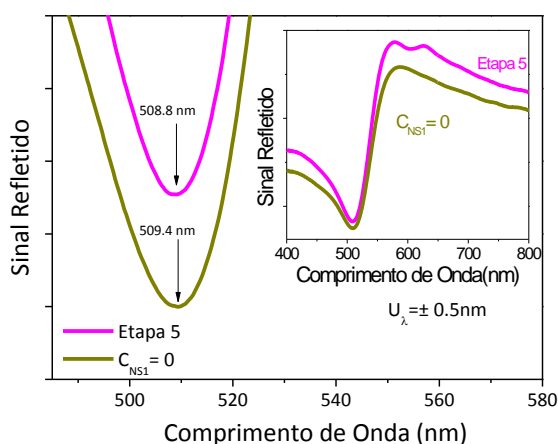


Figura 10: Em destaque, vale LSPR após a etapa 5 (curva rosa) e após 60 minutos de imersão em uma solução PBS sem antígenos NS1 ($C_{NS1} = 0$, curva oliva). O gráfico inserido na figura mostra o espectro completo do sinal refletido.

A incerteza na medição ($U_{\lambda} = \pm 0,5 \text{ nm}$) deve ser levada em conta quando calcula-se a variação no valor do comprimento de onda LSPR na figura 11. Após a etapa 5, o comprimento de onda central é $\lambda_{ETAPA\ 5} = (508,8 \pm 0,5) \text{ nm}$, estando dentro de uma faixa que varia de 508,3nm a 509,3nm. Após a imersão na solução sem antígenos NS1, o comprimento de onda central é $\lambda_{NS1=0} = (509,4 \pm 0,5) \text{ nm}$ compreendendo uma faixa que varia de 508,9nm a 509,9nm. Como há uma considerável interseção entre esses intervalos (40%), pode-se afirmar que a

variação no comprimento de onda LSPR para $C_{NS1} = 0$ é desprezível ou, ao menos, abaixo do limite de detecção do sensor proposto.

2.5. Conclusões

Anticorpos anti-NS1 foram imobilizados nas AuNPs para obter-se um sensor LSPR a fibra óptica para antígenos NS1 para ser utilizado na fase aguda da infecção do vírus da dengue. O sensor mostrou boa correlação entre as variações nos comprimentos de onda LSPR e a concentração de antígenos NS1 assim como variação desprezível do mesmo quando imerso em uma solução com $C_{NS1} = 0$. O elemento sensor é de baixo custo, descartável e foi preparado em 5 etapas bastante simples. A detecção do antígeno NS1 produz resultados precisos em 1 hora apenas, com possibilidade de que este tempo seja ainda menor.

Foi mostrado que o sensor é capaz de detectar e quantificar a presença do antígeno NS1 com sensibilidade de $43\text{nm}/(\text{ng}/\text{mm}^2)$. O limite de quantificação do antígeno NS1 foi estimado em $0,074\mu\text{g}/\text{ml} = 1,54\text{nM}$. Considerando que o nível de proteínas do vírus da dengue secretadas no sangue de uma pessoa infectada na fase aguda da doença está entre $0,04$ e $2\mu\text{g}/\text{ml}$, o sensor proposto pode ser uma valiosa ferramenta para diagnóstico precoce da dengue.

Estes resultados indicam que o sensor pode ser uma poderosa ferramenta para sensoramento do antígeno NS1 em amostras vindas de pacientes que clinicamente exibem os sintomas relacionados à dengue. O próximo passo do trabalho é testar se o sensor detecta a presença do antígeno NS1 em amostras sorológicas.

Esta pesquisa produziu um artigo, publicado na revista Optics Express [57] e foi tema de uma reportagem na Revista Pesquisa FAPESP [58] (em anexo).

3

Polarização de Fibras Ópticas

3.1.

Introdução

Existem alguns tipos de materiais, tais como a sílica, que apresentam simetria de inversão. Como consequência, esses materiais não apresentam quaisquer efeitos não-lineares de segunda ordem [59].

Entretanto, existe uma técnica que permite que materiais centro-simétricos apresentem efeitos não-lineares de segunda ordem, através da quebra da simetria de inversão, chamada *polarização*. Este processo pode ser realizado de duas formas: *óptica* e *térmica*, que serão discutidas adiante.

A *polarização óptica* foi descoberta por Nadjakov [60], em 1937. Ele observou que alguns dielétricos adquirem uma polarização elétrica permanente quando expostos à luz estando sob a ação de um campo elétrico. Os primeiros estudos mostraram que eletretos podem ser liberados em vidros sob a ação de um campo elétrico da ordem de 10^5V/m . Posteriormente, Nabiev [61] mostrou que esses eletretos poderiam ser criados devido à mobilidade de elétrons e buracos e Andreichin [62] criou eletretos em materiais semicondutores altamente resistivos por um campo fotovoltaico interno. A polarização óptica em fibras ópticas é o efeito estudado neste capítulo, de forma bastante profunda, através de simulações e experimentos.

Os materiais não-lineares atualmente disponíveis no mercado, tais como o niobato de lítio, têm como principais pontos negativos, além da instabilidade, a limitação da potência da luz utilizada e grande perda por inserção. Este capítulo apresenta uma via alternativa: a geração de não-linearidade em fibras ópticas, já que estas têm muitas vantagens, tais como baixo custo, fácil manuseio, imune à radiação eletromagnética e aos meios ácidos (os revestimentos podem ser afetados por alguns tipos de ácido mas as fibras ópticas não são imunes apenas ao ácido fluorídrico (HF), além de permitir sensoriamento remoto, dentre outras. Essas vantagens são bastante atrativas para usá-las como substitutas à tecnologia atual.

Devido à polarização da fibra óptica, alguns efeitos não lineares ocorrem. Em particular, um dos efeitos não-lineares mais importantes neste trabalho foi observado e descrito por Österberg e Margulis [63] é a Geração de Segundo Harmônico (SHG, em inglês). Para realizar essa observação, os autores acoplaram radiação de frequência $1,06\mu\text{m}$ em uma fibra óptica e após algum tempo de exposição, uma rede de quase-casamento de fase foi formada. Com isso, dois fótons de $1,06\mu\text{m}$ são absorvidos gerando um fóton de 532 nm . Ao longo do tempo de exposição da fibra ao comprimento de onda fundamental, a produção de fótons em segundo harmônico aumentou e a potência média gerada após 14 horas de processo foi de $0,7\text{ mW}$. Como prova da grande eficiência do processo, o verde gerado foi usado como bombeio para um laser de corante Rh6G.

Voltando à questão da polarização, faz-se necessária uma breve revisão dos conceitos de óptica não-linear para descrever fisicamente a polarização de materiais amorfos e introduzir os efeitos não-lineares decorrentes dessa polarização.

3.2. **Introdução à Óptica Não-Linear**

Em nosso cotidiano observa-se que a interação entre luz e matéria acontece por processos lineares, ou seja, não existem quaisquer misturas entre radiações de diferentes comprimentos de onda incidentes em um material e nenhum desses processos é dependente da intensidade da luz que incide nesse material. Entretanto, se a intensidade da luz é muito alta, algumas modificações nas propriedades ópticas do material podem acontecer. A teoria desenvolvida para tentar explicar o que acontece nessa situação é chamada de Óptica Não-Linear [64].

O começo dos estudos no campo da óptica não-linear foi a da observação experimental da geração de segundo harmônico (em inglês, SHG) por Franken et al [65] a partir da previsão teórica feita por Göppert-Mayer em 1931 [66]. Como veremos a seguir, a polarização de um material amorfo quando a luz incidente é intensa leva em conta termos de ordem superior, desprezados quando a intensidade da luz é baixa. A SHG ocorre devido ao termo não linear da susceptibilidade de segunda ordem como resultado da resposta do material à

presença de um campo óptico intenso. Consequentemente, a intensidade da luz gerada no processo tende a aumentar com o quadrado da intensidade do campo óptico aplicado no material.

Na óptica linear, a *polarização induzida* (que pode ser compreendida como a resposta que um material dá quando é perturbado por um campo elétrico), é definida como a média de momento de dipolo por unidade de volume e tem dependência linear com a intensidade do campo elétrico incidente. Essa relação é expressa por:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (1)$$

onde $\chi^{(1)}$ é conhecida como a susceptibilidade linear de primeira ordem e ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo. Já no caso da óptica não-linear, a resposta óptica do material pode ser descrita através de uma expansão de Taylor da equação (1):

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}(t) + \chi^{(2)} : \mathbf{E}(t)\mathbf{E}(t) + \chi^{(3)} : \mathbf{E}(t)\mathbf{E}(t)\mathbf{E}(t) + \dots] \quad (2)$$

onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são conhecidas como as susceptibilidades de segunda e terceira ordem, respectivamente.

Sendo assim, a polarização \mathbf{P} pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL} \quad (3)$$

onde \mathbf{P}_L é dada pela equação (1) e \mathbf{P}_{NL} corresponde aos termos de $\chi^{(N)}$, com $N > 1$, na equação (2).

Vários fenômenos interessantes podem ser gerados através dos termos de ordem superior da polarização. Como efeitos referentes a $\chi^{(2)}$ podem ser citados a Geração de segundo harmônico, Soma e diferença de frequências, Retificação óptica, Efeito eletro-óptico linear (Pockels). Já com relação a $\chi^{(3)}$ podem ser citados a Geração de terceiro harmônico, a Auto-modulação de fase, a Mistura de quatro ondas (amplificação paramétrica), Efeito Kerr, Geração de segundo harmônico induzido por campo elétrico (EFISH), Espalhamento Raman estimulado (SRS), Espalhamento Brillouin estimulado (SBS). A fim de compreender a óptica não linear, a seguir, na seção 3.2.1, será abordada a teoria eletromagnética de propagação de onda em um meio.

3.2.1.

Descrição da Equação da Onda Para as Interações Não-Lineares em Fibras Ópticas

Assim como em qualquer outro material, a descrição matemática dos efeitos não-lineares em fibras ópticas começa a partir das equações de Maxwell [67]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (5)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (6)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}_f \quad (7)$$

onde \mathbf{E} é o campo elétrico, \mathbf{H} é o campo magnético, \mathbf{D} é o deslocamento elétrico, \mathbf{B} é a densidade de fluxo magnética, \mathbf{J}_f é a densidade de corrente livre, ρ é a densidade de cargas livres. No caso das fibras ópticas, não existem cargas livres. Portanto, $\mathbf{J}_f = \mathbf{0}$ e $\rho = 0$. Relembrando, também, as relações constitutivas:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (8)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M} \quad (9)$$

onde ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo, μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo, \mathbf{P} é a polarização e \mathbf{M} é a magnetização. Como a fibra óptica é um meio não-magnético, $\mathbf{M} = \mathbf{0}$.

Utilizando as equações (4) – (9), chega-se a equação de onda:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} \quad (10).$$

onde $\mu_0 \varepsilon_0 = c^{-2}$. Substituindo (3) em (10):

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}_L}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2} \quad (11)$$

O índice de refração $n(\omega)$ é independente das coordenadas espaciais. Considerando a seguinte identidade vetorial na equação 11:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} \quad (12)$$

Ao substituir-se (4) em (12) tem-se:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\nabla^2 \mathbf{E} \quad (13)$$

Finalmente, igualando-se (13) e (10) chega-se à:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}_L}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2} \quad (14)$$

A equação (14) é a equação que descreve o que ocorre quando um campo elétrico muito intenso incide em uma fibra óptica. Para resolvê-la se fazem necessárias algumas considerações. A primeira delas é considerar \mathbf{P}_{NL} apenas uma perturbação na \mathbf{P}_L , uma vez que a diferença de índice de refração causada por ela é da ordem de 10^{-6} . A segunda consideração a ser feita é a de que a polarização da luz que se propaga na fibra óptica não muda, para que o problema seja tratado de forma escalar. A terceira consideração é tratar a luz como sendo quase monocromática. Sendo assim podemos escrever o campo elétrico da seguinte forma, utilizando a aproximação de envoltória lentamente variável:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \hat{x} [E(\mathbf{r}, t) e^{-i\omega_0 t} + c. c.] \quad (15)$$

onde \hat{x} é o vetor unitário do eixo x, ω_0 é a frequência central do pulso e $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ é a função lentamente variável no tempo em relação ao período óptico. De forma análoga podemos escrever as polarizações linear e não-linear:

$$\mathbf{P}_L(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \hat{x} [P_L(\mathbf{r}, t) e^{-i\omega_0 t} + c. c.] \quad (16)$$

$$\mathbf{P}_{NL}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \hat{x} [P_{NL}(\mathbf{r}, t) e^{-i\omega_0 t} + c. c.] \quad (17)$$

As polarizações linear e não-linear se relacionam com o campo elétrico da seguinte maneira, considerando a aproximação dipolo elétrico:

$$\mathbf{P}_L(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(1)}(t - t') E(\mathbf{r}, t') dt' \quad (18)$$

$$\mathbf{P}_{NL}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \iiint_{-\infty}^{+\infty} \chi_{xxxx}^{(3)}(t - t_1, t - t_2, t - t_3) : E(\mathbf{r}, t_1) dt_1 E(\mathbf{r}, t_2) dt_2 E(\mathbf{r}, t_3) dt_3 \quad (19)$$

Substituindo (15) em (18) temos:

$$\mathbf{P}_L(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(1)}(t - t') E(\mathbf{r}, t) e^{-i\omega_0(t-t')} dt' \quad (20)$$

Fazendo a Transformada de Fourier em (20)

$$\mathbf{P}_L(\mathbf{r}, t) = \frac{\varepsilon_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\chi}^{(1)}(\omega) \tilde{E}(\mathbf{r}, \omega - \omega_0) e^{-i(\omega - \omega_0)t} d\omega \quad (21)$$

Tratando agora da parte não-linear, a equação (19) pode ser reduzida caso algumas simplificações sejam adotadas. Supondo que a resposta no tempo seja instantânea, ou seja, $t \sim t'$, a dependência de $\chi^{(3)}$ passa a ser um produto de três funções delta, $\delta(t-t')$. Essa consideração faz com que a contribuição das vibrações moleculares quando da presença do campo elétrico seja desconsiderada. Sendo assim, temos:

$$\mathbf{P}_{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} : \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (22)$$

Substituindo (15) em (22) teremos:

$$\mathbf{P}_{NL}(\mathbf{r}, t) = \frac{\varepsilon_0 \chi^{(3)}}{8} \hat{\chi} [E^3(\mathbf{r}, t) e^{-i3\omega_0 t} + 3E^3(\mathbf{r}, t) e^{-i\omega_0 t} + c. c.] \quad (23)$$

A equação (23) apresenta um termo que oscila com frequência $3\omega_0$ que poderá ser descartado. A ocorrência deste tipo de oscilação é muito baixa porque exige que exista um casamento de fase na fibra óptica, efeito que dificilmente acontece na gerção de terceiro harmônico. Como consequência teremos, então:

$$P_{NL}(\mathbf{r}, t) \approx \varepsilon_0 \varepsilon_{NL} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (24)$$

$$\text{onde } \varepsilon_{NL} = \frac{3}{4} \chi^{(3)} |E(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (25)$$

Substituindo (15) - (17) em (14), a transformada de Fourier definida por

$$\tilde{E}(\mathbf{r}, \omega - \omega_0) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\mathbf{r}, t) e^{i(\omega - \omega_0)t} dt \quad (26)$$

deve ser uma função que satisfaça a equação de Helmholtz

$$\nabla^2 \tilde{E} + \varepsilon(\omega) k_0^2 \tilde{E} = 0 \quad (27)$$

onde k_0 e $\varepsilon(\omega)$ são dados por:

$$k_0 = \omega/c \quad (28)$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \tilde{\chi}^{(1)}(\omega) + \varepsilon_{NL} \quad (29)$$

No caso em que a constante dielétrica $\varepsilon(\omega)$ não depende da intensidade do campo elétrico incidente, ela está relacionada com o índice de refração da seguinte maneira:

$$\varepsilon = \left(n + \frac{i\alpha c}{2\omega} \right)^2 \quad (30)$$

Como, em geral, a susceptibilidade de primeira ordem $\tilde{\chi}^{(1)}(\omega)$, bem como a permissividade ε , é um número complexo, temos:

$$n(\omega) = 1 + \frac{1}{2} \text{Re}[\tilde{\chi}^{(1)}(\omega)] \quad (31)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{nc} \text{Im}[\tilde{\chi}^{(1)}(\omega)] \quad (32)$$

onde $n(\omega)$ e $\alpha(\omega)$ são o índice de refração e o coeficiente de absorção. Entretanto, os efeitos em que estamos interessados são dependentes da intensidade do campo elétrico. Então, podemos escrever relações similares às equações (30)-(32) para este caso:

$$\tilde{n} = n + n_2 |E|^2 \quad (33)$$

$$\tilde{\alpha} = \alpha + \alpha_2 |E|^2 \quad (34)$$

onde n_2 e α_2 são, respectivamente o índice de refração não linear e o coeficiente de absorção de dois fótons. Levando em conta que:

$$\varepsilon = \left(\tilde{n} + i\tilde{\alpha}/2k_0 \right)^2 \quad (35)$$

e utilizando as equações (25) e (29), os valores de n_2 e α_2 são:

$$n_2 = \frac{3}{8n} \text{Re}(\chi^{(3)}) \quad (36)$$

$$\alpha_2 = \frac{3\omega_0}{4nc} \text{Im}(\chi^{(3)}) \quad (37)$$

O coeficiente α_2 possui um valor extremamente baixo (3×10^{-4} cm/MW em 480nm, de acordo com Mizunami et al [68]) em fibras ópticas e, por isso, na maioria das vezes é ignorado. A resolução da equação (27) pode ser feita através da separação de variáveis, supondo que:

$$\tilde{E}(r, \omega - \omega_0) = F(x, y) \tilde{A}(z, \omega - \omega_0) e^{i\beta_0 z} \quad (38)$$

Substituindo (38) em (27) chegaremos à duas equações, uma para $F(x, y)$, que é a distribuição modal da luz, e outra para $\tilde{A}(z, \omega - \omega_0)$, que é uma função que varia lentamente em função de z :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + [\varepsilon(\omega)k_0^2 - \tilde{\beta}^2]F = 0 \quad (39)$$

$$2i\beta_0 \frac{\partial \tilde{A}}{\partial z} + (\tilde{\beta}^2 - \beta_0^2)\tilde{A} = 0 \quad (40)$$

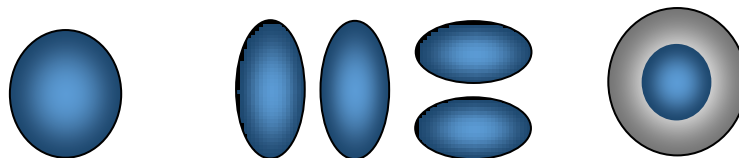
onde β_0 e $\tilde{\beta}$ são números de onda. A segunda derivada na equação (40) foi omitida pois, sendo uma função que varia muito lentamente em função de z , seu valor é praticamente nulo. O valor da constante dielétrica na equação (39) pode ser aproximado, como veremos adiante, por:

$$\varepsilon = (n + \Delta n)^2 \approx n^2 + 2n\Delta n \quad (41)$$

onde Δn é uma pequena variação no índice de refração, cujo valor elevado ao quadrado é muito pequeno quando comparado com os dois termos apresentados na equação (41) sendo então, omitido.

$$\Delta n = n_2 |E|^2 + \frac{i\tilde{\alpha}}{2k_0} \quad (42)$$

A equação (39) pode ser resolvida utilizando a teoria de perturbação de primeira ordem. As condições de contorno deste problema levam ao aparecimento dos modos de propagação da luz na fibra óptica. Alguns destes modos são mostrados na figura 11:



(a) (b) (c)

Figura 11: Alguns modos de propagação da luz na fibra óptica. (a) LP₀₁, (b) LP₁₁ e (c) LP₀₂.

Na teoria de perturbação de primeira ordem, a variação do índice de refração Δn é tão pequena que não modifica em nada a função $F(x,y)$ mas o valor do número de onda $\tilde{\beta}$ é afetado e seu valor é dado por:

$$\tilde{\beta}(\omega) = \beta(\omega) + \Delta\beta \quad (43)$$

onde a perturbação $\Delta\beta$ é dada por:

$$\Delta\beta = \frac{k_0 \iint_{-\infty}^{\infty} \Delta n |F(x,y)|^2 dx dy}{\iint_{-\infty}^{\infty} |F(x,y)|^2 dx dy} \quad (44)$$

Agora temos todas as ferramentas para chegar a uma solução completa da equação (14). Substituindo (15), (36) e (37) em (14), o campo elétrico será escrito da seguinte maneira:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \hat{x} [F(x, y) A(z, t) e^{i(\beta_0 z - \omega_0 t)}] \quad (45)$$

Reescrevendo a equação (40):

$$\frac{\partial \tilde{A}}{\partial z} = -\frac{(\tilde{\beta}^2 - \beta_0^2)}{2i\beta_0} \tilde{A} = \frac{i(\tilde{\beta}^2 - \beta_0^2)}{2\beta_0} \tilde{A} \quad (46)$$

A seguinte aproximação pode ser feita na equação (46):

$$(\tilde{\beta}^2 - \beta_0^2) \approx 2\beta_0(\tilde{\beta} - \beta_0) \quad (47)$$

Substituindo (47) e (43) em (46):

$$\frac{\partial \tilde{A}}{\partial z} = i(\beta(\omega) + \Delta\beta - \beta_0) \tilde{A} \quad (48)$$

A equação (48) mostra que cada envelope de pulso adquire, ao se propagar ao longo da fibra óptica, uma mudança de fase que é dependente tanto da frequência quanto da amplitude. Fazendo a transformada de Fourier inversa na equação (48), voltaremos ao domínio do tempo, obtendo a equação de propagação para $A(z, t)$. Relembrando a Transformada de Fourier inversa:

$$A(z, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{A}(z, \omega - \omega_0) e^{i(\omega - \omega_0)t} d\omega \quad (49)$$

Além disso, é preciso ressaltar que o valor de $\beta(\omega)$ dificilmente é conhecido de forma exata. Para a resolução da equação (48) é mais útil o uso da expansão em Taylor para $\omega = \omega_0$ da função $\beta(\omega)$:

$$\beta(\omega) = \beta_0 + (\omega - \omega_0)\beta_1 + \frac{1}{2}(\omega - \omega_0)^2\beta_2 + \frac{1}{6}(\omega - \omega_0)^3\beta_3 + \dots \quad (50)$$

onde:

$$\beta_m = \left(\frac{d^m \beta(\omega)}{d\omega^m} \right)_{\omega=\omega_0} \quad (51)$$

Substituindo, então (50) e (49) em (48) teremos:

$$\frac{\partial A}{\partial z} = -\beta_1 \frac{\partial A}{\partial t} - \frac{i\beta_2}{2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} + i\Delta\beta A \quad (52)$$

Para chegar na equação (52), os termos de ordem $m \geq 3$ na equação (50) foram desconsiderados porque seus valores são muito pequenos quando estamos trabalhando no regime quase-monocromático, caso adotado para chegarmos à equação (48). O termo $\Delta\beta$ é composto pelos valores de não-linearidade e de perdas na fibra óptica e o seu valor pode ser calculado substituindo a equação (42) na equação (44). Substituindo o resultado na equação (52):

$$i \frac{\partial A}{\partial z} = i\beta_1 \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\beta_2}{2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} + \frac{i\alpha}{2} A + i\gamma|A|^2 A \quad (53)$$

onde o fator não-linear γ é definido como:

$$\gamma = \frac{n_2 \omega_0}{c A_{eff}} \quad (54)$$

Para chegarmos à equação (53), assumiu-se que a amplitude de pulso A é normalizada e que a potência óptica é dada por $|A|^2$. O termo A_{eff} é conhecido como área efetiva do núcleo e seu valor depende do raio do núcleo da fibra e da diferença de índice de refração entre o revestimento e o núcleo da fibra. Se consideramos $F(x,y)$ como uma Gaussiana do tipo:

$$F(x,y) \approx e^{-\frac{(x^2+y^2)}{w^2}} \quad (55)$$

quando substituirmos (55) na expressão que define A_{eff} , dada por:

$$A_{eff} = \frac{\left(\iint_{-\infty}^{\infty} |F(x,y)|^2 dx dy \right)^2}{\iint_{-\infty}^{\infty} |F(x,y)|^4 dx dy} \quad (56)$$

obtem-se $A_{eff} = \pi w^2$, onde o parâmetro w é a largura do modo propagante e depende das dimensões da fibra. O parâmetro V diz se uma fibra é monomodo ou multimodo, cuja a expressão é:

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} a \sqrt{(n_{núcleo}^2 - n_{revestimento}^2)} \quad (57)$$

Tipicamente, para uma fibra óptica comum, se $V \leq 2.405$ a fibra óptica é monomodo. Para valores maiores que 2.405 a fibra é multimodo, para um

determinado comprimento de onda. Voltando ao valor de A_{eff} , ele pode variar de $20 \mu\text{m}^2$ até $100\mu\text{m}^2$, para $\lambda = 1.5\mu\text{m}$, dependendo da geometria da fibra óptica. Sendo assim, o valor de γ nessas condições está compreendido entre 1-10 W-1/km para $n^2 = 2.6 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$.

A equação (53), que descreve a propagação de pulsos ópticos em fibras monomodo, é conhecida como *Equação de Schrödinger Não-Linear*. Os dois primeiros termos desta equação, à direita da igualdade, se referem aos efeitos de dispersão enquanto que o terceiro e o quarto termos são relacionados à absorção da luz e à não-linearidade da fibra óptica respectivamente.

Para entender o significado físico dos parâmetros β_1 e β_2 é preciso explicar o que acontece quando um campo eletromagnético se propaga ao longo da fibra. Quando um campo eletromagnético interage com os elétrons de um material dielétrico, como é a fibra óptica, a resposta do meio depende da frequência ω desse campo. Este processo, conhecido como *dispersão cromática*, aparece na dependência do índice de refração do meio ($n = n(\omega)$). A dispersão cromática aparece porque em determinadas frequências, o meio absorve a radiação eletromagnética através da oscilação dos elétrons de ligação de forma ressonante. Se a frequência do campo magnético estiver longe do valor onde ocorre a ressonância, o índice de refração é dado da seguinte forma:

$$n^2(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^m \frac{B_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2} \quad (58)$$

onde ω_j é a frequência de ressonância e B_j é a intensidade da j-ésima ressonância. No caso das fibras ópticas, os valores de ω_j e B_j são obtidos experimentalmente através do ajuste da curva de dispersão utilizando a equação (58), utilizando $m = 3$ no somatório. Os parâmetros β_1 e β_2 na equação (53) estão relacionados à *velocidade de grupo* e à *dispersão da velocidade de grupo*, respectivamente, da seguinte forma:

$$\beta_1 = \frac{1}{v_g} = \frac{n_g}{c} = \frac{1}{c} \left(n + \omega \frac{dn}{d\omega} \right) \quad (59)$$

$$\beta_2 = \frac{1}{c} \left(2 \frac{dn(\omega)}{d\omega} + \omega \frac{d^2 n(\omega)}{d\omega^2} \right) \quad (60)$$

onde n_g e v_g são o índice de refração de grupo e a velocidade de grupo respectivamente.

De forma resumida, o envelope do pulso se move com velocidade de grupo v_g e durante a propagação do campo eletromagnético pelo material, ocorre a

dispersão do pulso, devido à diferença de velocidade entre os diferentes comprimentos de onda que compõem o pulso. O parâmetro β_2 pode ser positivo ou negativo. O sinal de β_2 vai depender do comprimento de onda do campo propagante. Se estiver abaixo do valor do comprimento de onda onde a dispersão é nula ($\lambda < \lambda_D$) dizemos que o regime de dispersão normal, ou seja, os campos de comprimentos de onda menores viajam com menor velocidade que os de comprimento de onda maiores e β_2 é positivo. Se $\lambda > \lambda_D$, temos o regime de dispersão anômala, onde os campos de comprimento de onda maiores viajam na fibra óptica com velocidades maiores que os de comprimentos de onda menores, $\beta_2 < 0$ e é possível o surgimento de sólitons (ondas que mantêm sua forma original durante toda a propagação na fibra óptica, sem qualquer dispersão) na fibra óptica.

Em fibras ópticas comuns, o valor de β_2 varia de 50 ps²/km na região do visível até 20 ps²/km próximo à $\lambda = 1.5\mu m$. O comprimento de onda onde ocorre dispersão nula, neste caso, é $\lambda_D \approx 1.3\mu m$.

3.2.2.

Geração de Segundo Harmônico

Os efeitos não-lineares de segunda ordem são aqueles gerados a partir da susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$. Supondo que o campo elétrico incidente em um material não-linear e que não possui simetria de inversão tem a seguinte forma:

$$E_T = E^*(z)e^{i\omega\theta} + E(z)e^{-i\omega\theta} \quad (61)$$

Retomando a equação (1), descartando os termos de $\chi^{(N)}$, $N > 2$, tem-se:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}(z) + \chi^{(2)} : \mathbf{E}(z)\mathbf{E}(z)] \quad (62)$$

Definindo $\mathbf{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} : \mathbf{E}(z)\mathbf{E}(z)$ e calculando-se o termo não-linear chega-se a:

$$\mathbf{E}(z)\mathbf{E}(z) = E(z)E^*(z) + E^*(z)E(z) + E^{*2}(z)e^{2i\omega\theta} + E^2(z)e^{-2i\omega\theta} \quad (63)$$

$$\mathbf{P}^{(2)} = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E(z)E^*(z) + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(z)e^{-2i\omega\theta} + c.c \quad (64)$$

Portanto, a polarização de segunda ordem consiste de uma contribuição de frequência zero e de uma em uma frequência $\omega_2 = 2\omega$. De acordo com a equação (63), esta contribuição pode levar à geração de radiação na frequência de segundo harmônico (Figura 12). Note que o primeiro termo após a igualdade em (64) não gera radiação eletromagnética (o produto EE^* não depende de ω), mas sim a um

processo conhecido como **retificação óptica**, no qual um campo elétrico estático é criado ao longo do cristal não-linear.

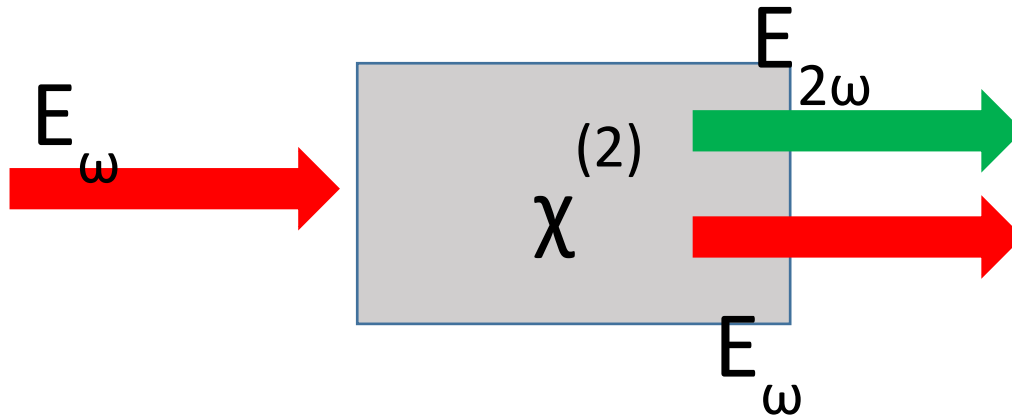


Figura 12: Feixe de luz (vermelho) incidindo sobre um material não-linear e não centro-simétrico. Após esse feixe atravessar o material, detecta-se luz de mesma frequência que a luz incidente e seu segundo harmônico (verde).

A figura 12 mostra um campo elétrico, de frequência ω , se propagando com velocidade de fase $v_f = c/n_\omega$, incidindo sobre um material não-linear e não centro-simétrico

A descrição apresentada da geração de segundo harmônico feita até agora é válida para materiais que não possuem simetria de inversão. No caso de vidros, dentre outros materiais, a geração de efeitos não-lineares de segunda ordem não é possível, pois $\chi^{(2)}$ é nulo. Na prática, existem outros efeitos, muito fracos, que podem levar a geração de segundo harmônico [69]. Além disso, a simetria de inversão pode ser quebrada se um campo elétrico muito intenso for aplicado no material. Esse campo induzirá uma polarização no material, quebrando sua simetria e permitindo a geração de efeitos de segunda ordem. Esta técnica é conhecida como *Geração de Segundo Harmônico por Campo Elétrico Induzido* [70] (em inglês, EFISH).

3.2.3. O Efeito Kerr e Efeito Pockels

O Efeito Kerr é a variação de índice de refração em um material (birrefringência) devido à um campo externo intenso que interage com esse material. Se o campo intenso em questão é óptico, ou seja, luz, temos o chamado Efeito Kerr Óptico, reportado experimentalmente pela primeira vez em 1973 por Stolen e Ashkin [71]. Se, além do campo óptico, um campo elétrico for aplicado ao material, tem-se o chamado Efeito Kerr Eletro-Óptico, descoberto por Kerr há mais de 100 anos. Para melhor compreensão deste efeito, adaptando-o ao uso de fibras ópticas como material eletro-óptico, observe a figura 13.

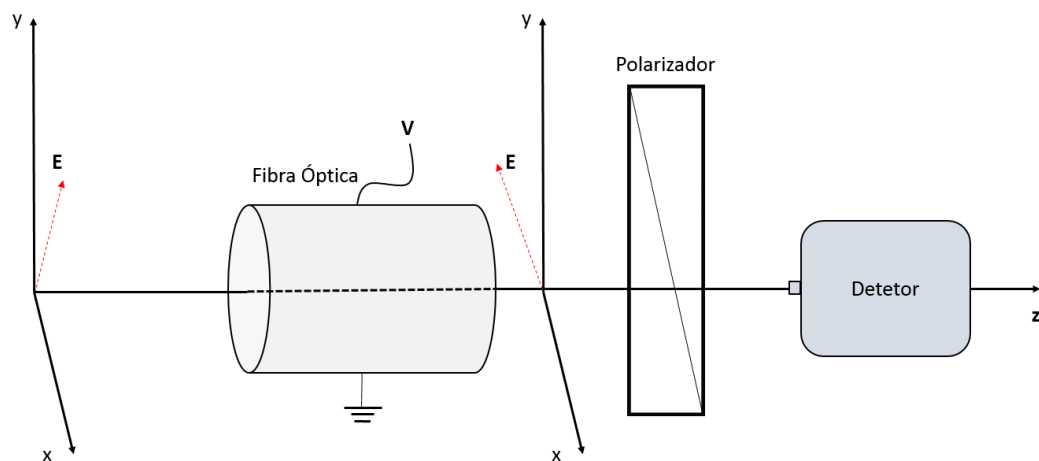


Figura 13: Esquema experimental para a demonstração do efeito Kerr.

Inicialmente, coloca-se um polarizador cruzado com a polarização da luz incidente. Nessas condições, nenhuma luz alcançará o detector se a voltagem aplicada na fibra óptica for nula. Quando a voltagem for aplicada, a diferença entre os índices de refração dos eixos perpendicular e paralelo. Consequentemente a polarização da luz vai girar quando ela atravessar a célula sendo então sentida pelo detector. A fase da luz que chega ao detector varia com o quadrado do campo elétrico aplicado na célula. A diferença de fase após a luz passar na fibra óptica é dada por

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n L \quad (65)$$

Para calcular a variação do índice de refração em função do campo elétrico é preciso relembrar (2) e (8):

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}(t) + \chi^{(2)} : \mathbf{E}(t)\mathbf{E}(t) + \chi^{(3)} : \mathbf{E}(t)\mathbf{E}(t)\mathbf{E}(t) + \dots] \quad (2)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (8)$$

Substituindo (2) em (8):

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}(t) + \chi^{(2)} : \mathbf{E}(t)\mathbf{E}(t) + \chi^{(3)} : \mathbf{E}(t)\mathbf{E}(t)\mathbf{E}(t) + \dots] \quad (66)$$

Definindo a permissividade elétrica da seguinte maneira:

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{D}}{\varepsilon_0 \mathbf{E}} \quad (67)$$

e substituindo (66) em (67):

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots]}{\varepsilon_0 \mathbf{E}} \quad (68)$$

$$\varepsilon = 1 + \chi^{(1)} + \chi^{(2)} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E}^2 + \dots \quad (69)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \chi^{(2)} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E}^2 + \dots \quad (70)$$

onde o termo $\varepsilon_0 = 1 + \chi^{(1)}$ é a permissividade elétrica linear, $\chi^{(2)}$ é o primeiro termo na susceptibilidade não-linear, nulo em materiais com simetria de inversão, e $\chi^{(3)}$ é a susceptibilidade de terceira ordem, existente em materiais centrossimétricos, como mencionado em capítulos anteriores. Como os termos não-lineares têm valores pequenos, o efeito deles é causar uma pequena perturbação no valor da permissividade linear quando um campo elétrico intenso é aplicado, ou seja:

$$\varepsilon = \varepsilon_L + \Delta\varepsilon \quad (71)$$

A permissividade elétrica se relaciona da seguinte forma:

$$\varepsilon = n^2 \quad (72)$$

$$\varepsilon = (n_0 + \Delta n)^2 \quad (73)$$

$$\varepsilon = n_0^2 + 2n_0\Delta n + \Delta n^2 \quad (74)$$

Como $\Delta n \ll n_0$, a equação (74) será reduzida à equação (41):

$$\varepsilon \approx n_0^2 + 2n_0\Delta n \quad (41)$$

Reescrevendo a equação (41):

$$\Delta n = \frac{\varepsilon - n_0^2}{2n_0} \quad (75)$$

$$\Delta n = \frac{1}{2n_0} [\chi^{(2)} E + \chi^{(3)} E^2 + \dots] \quad (76)$$

Como em fibras ópticas a susceptibilidade de segunda ordem é nula e os termos de ordem superior à terceira são desprezíveis, a equação (76) é reduzida à:

$$\Delta n = \frac{1}{2n_0} \chi^{(3)} E^2 \quad (77)$$

Tipicamente, o valor de Δn em uma fibra óptica é da ordem de 10^{-6} , podendo chegar à 10^{-4} dependendo da geometria da fibra óptica.

Caso o material não possua simetria de inversão, como por exemplo os cristais niobato de lítio e arseneto de gálio, a dependência de Δn é linear com o campo elétrico porque a susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$ é diferente de zero. Quando isto acontece temos o *Efeito Pockels*, estudado por Friedrich Carl Alwin Pockels em 1893.

Substituindo a equação (77) em (65) temos:

$$\Delta \phi = \frac{\pi}{\lambda n_0} \chi^{(3)} E^2 L \quad (78)$$

A equação (78) mostra de forma explícita a dependência da mudança de fase da luz no interior de uma fibra óptica em função da intensidade do campo elétrico.

Voltando à situação proposta na figura 3, inicialmente nenhuma luz chega ao detector até que alguma voltagem seja aplicada. Para que a intensidade da luz que chega ao detector seja máxima, é necessário que apliquemos uma voltagem na fibra que cause uma variação de π rad na fase da luz. Essa voltagem é conhecida por V_π . Para se ter uma noção do valor de V_π , vamos supor que a fibra óptica tenha um comprimento $L = 0.5m$, a luz incidente tem $\lambda = 1\mu m$, o índice de refração seja $n_0 = 1.444$ e que os eletrodos onde será aplicado V_π estão distantes $25\mu m$. Além disso, tipicamente $\chi^{(3)} = 2.0 \times 10^{-22} m^2/V^2$. Pela equação (78) temos:

$$\pi = \frac{\pi}{1.444 * 10^{-6}} * 2 * 10^{-22} * \left(\frac{V_\pi}{25 * 10^{-6}} \right)^2 * 0.5$$

$$V_\pi = 3 kV$$

Sendo assim, para que ocorra uma mudança de π rad na fase da luz que atravessa a fibra óptica nas condições acima é necessária a aplicação de aproximadamente 3000V.

A intensidade da luz que chega ao detector é dada pela Lei de Malus:

$$I = I_0 [1 + \cos(\Delta \phi - \Delta \phi_0)] \quad (79)$$

que pode ser reescrita da seguinte forma, substituindo a equação (78) em (79):

$$I = I_0 [1 + \cos\left(\frac{\pi}{\lambda n_0} \chi^{(3)} E^2 L - \Delta \phi_0\right)] \quad (80)$$

Pensando em possíveis aplicações, esta não é a melhor técnica existente. Trabalhar com voltagens tão altas não é seguro e tampouco prático, além de exigir

uma eletrônica que nem sempre é simples. Além disto, a dependência quadrática da fase à voltagem aplicada dificulta o relacionamento do sinal óptico ao elétrico. Entretanto, existe uma maneira de diminuirmos bastante o valor da voltagem necessária para a fase da onda variar π rad. A técnica, conhecida como Polarização (poling, em inglês) consiste de gravar um campo elétrico quase permanente no interior da fibra óptica através do deslocamento de íons (impurezas) na matriz vítrea. De uma maneira bem simples, como visto anteriormente, para se conseguir π rad de mudança de fase necessita-se aplicar $(3 \text{ kV})^2 = 9 \text{ (kV)}^2$ à fibra. Se, após o processo de polarização, um campo elétrico equivalente à uma voltagem de 2500 V for gravado no interior da fibra óptica, o ponto inicial da mudança de fase é dado por $(2.5 \text{ kV})^2 = 6.25 \text{ (kV)}^2$. Portanto, para se chegar à π rad de mudança de fase, será necessária agora a adição de 15.25 (kV)^2 . Ou seja, deverão ser aplicados nos eletrodos da fibra óptica uma voltagem igual à 1.4 kV, já que $(2.5 \text{ kV} + 1.4 \text{ kV})^2 = 15.25 \text{ (kV)}^2$, o que tornaria o trabalho muito mais prático, seguro e barato.

Além dos motivos citados acima, um outro fator deve ser destacado: ao gravarmos um campo elétrico no interior da fibra óptica, a simetria de inversão que ela possui inicialmente é quebrada. Com isso, é possível criar uma susceptibilidade de segunda ordem efetiva $\chi_{eff}^{(2)}$, fazendo com que efeitos não-lineares de segunda ordem, antes inexistentes, passem a acontecer. O valor de $\chi_{eff}^{(2)}$ [78] é dado por:

$$\chi_{eff}^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{rec} \quad (81)$$

onde E_{rec} é o campo elétrico gravado no interior da fibra óptica.

Os procedimentos para a fabricação dos componentes que passaram pelo processo de polarização serão descritos na próxima seção.

3.3. Fabricação dos Componentes

Nesta seção será descrito o processo de inserção de eletrodos em fibras especiais que serão utilizadas para a polarização e caracterização de fibras ópticas. A técnica de polarização destes componentes a fibra e a caracterização da fibra polarizada também serão apresentados.

3.3.1. Preenchimento da Fibra Óptica com Metal

As fibras utilizadas para a fabricação dos componentes são utilizadas fibras especiais de sílica fundida fabricadas na Acreo-Suécia. Estas fibras possuem um núcleo central e dois buracos laterais para a inserção de eletrodos. A figura 14 mostra os detalhes dessa fibra através de uma foto tirada em um microscópio óptico.

O processo de fabricação dos componentes começa com o preenchimento dos buracos da fibra (F051007-1C, feita pela Acreo) com metal (neste caso, 58Bi42Sn), que servirão de eletrodos durante o processo de fabricação. As dimensões dessa fibra estão na Tabela 1, identificada como F1.

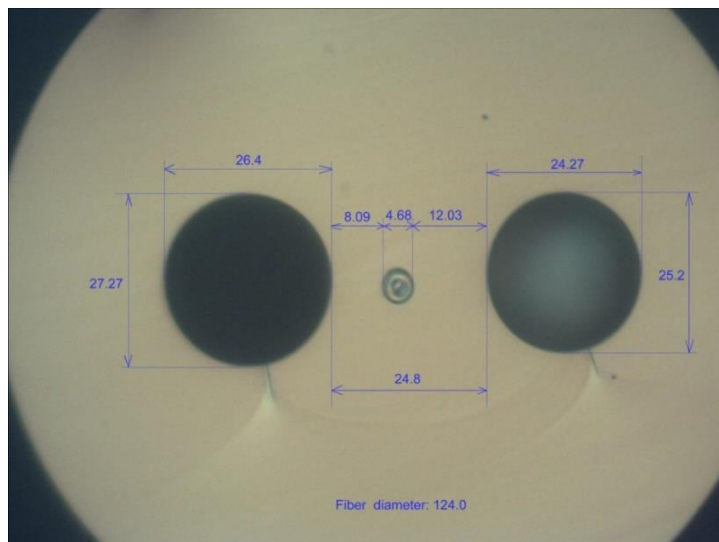


Figura 14: Foto da fibra F051007-1C feita em um microscópio óptico e mostrando as suas dimensões. Cortesia do Dr. Oleksandr Tarasenko, Grupo de Fibras Ópticas, ACREO, Suécia.

Para realizar o preenchimento dos buracos da fibra especial com o metal, coloca-se a fibra em uma célula de pressurização (figura 15a) que contém um recipiente com metal previamente derretido (figura 15b). Esta célula possui uma válvula que permite a entrada de ar comprimido.

Este conjunto é posicionado dentro de um forno à 170°C (ponto de fusão da liga BiSn) por aproximadamente 15 minutos para que o sistema esteja em equilíbrio térmico. O passo seguinte é abrir a válvula para que entre ar na célula,

aumentando a pressão interna e fazendo com que o metal entre nos buracos da fibra.

O tempo necessário para o preenchimento dos buracos depende do comprimento da fibra e da pressão aplicada e é calculado através da Lei de Hagen-Poiseuille [73]:

$$t(L, P) = \frac{8\mu L^2}{(P + P_{cap} - P_{grav})r^2} \quad (85)$$

onde L é o comprimento da coluna de metal, μ é a constante de viscosidade dinâmica, P é a pressão aplicada na célula, P_{cap} é a pressão de capilaridade, P_{grav} é a pressão fora da célula de pressurização e r é o raio dos buracos. Como exemplo, o tempo necessário para preencher 1 metro de fibra com 58Bi42Sn é de aproximadamente 2 minutos, para uma pressão aplicada igual a 4 bar. A figura 16 mostra um diagrama esquemático do processo completo de preenchimento.



(a)



(b)

Figura 15: (a) Célula de pressurização e (b) recipiente contendo BiSn.

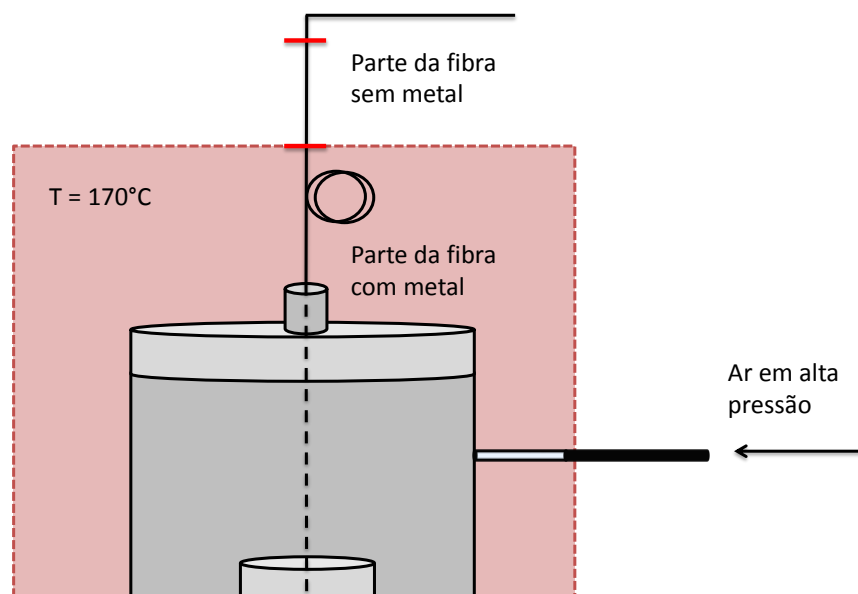


Figura 16: Diagrama esquemático do processo completo de preenchimento.

É importante deixar as extremidades da fibra sem metal, de forma que seja possível realizaremendas desta fibra com outras. Isso é possível movendo a coluna de metal dentro da fibra. Observando a figura 16, é possível ver que a fibra será preenchida desde a extremidade que está dentro do recipiente com metal até onde está submetida à temperatura de 170°C. Imediatamente fora do forno, o metal solidifica, limitando o comprimento da coluna. Sendo assim, para mover as colunas de metal dentro da fibra é preciso retirar a fibra de dentro do recipiente com metal e colocar uma parte da fibra que estava fora do forno para dentro do mesmo, conforme mostra a figura 16. Inicia-se o processo de preenchimento com a ponta da fibra sem ter contato com o metal. Sob a ação da alta pressão de ar a coluna de metal se desloca dentro da fibra. As marcas vermelhas na figura 17representam o início da coluna após mover o metal (inferior), ou seja, abaixo dessa marca não haverá nenhum metal, a marca central é o ponto onde as colunas de metal terminavam após o preenchimento da fibra com metal e a marca superior mostra o ponto onde as colunas de metal terminam após serem deslocada no interior da fibra.

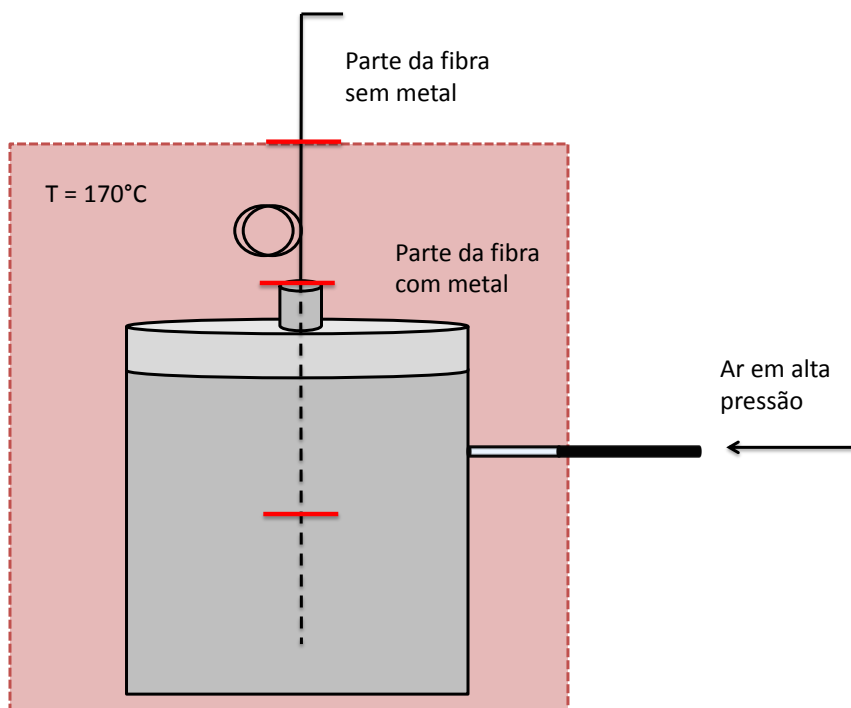


Figura 17: Diagrama esquemático do processo de deslocamento da coluna metálica no interior da fibra.

A figura 18 mostra uma imagem da fibra após o preenchimento com metal nos buracos.

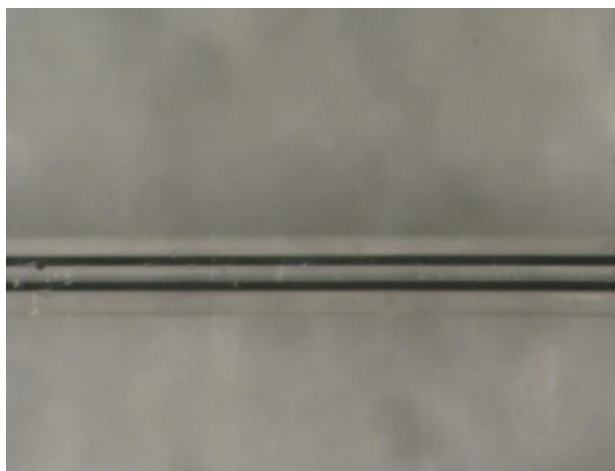


Figura 18: Foto da fibra F051007-1C com os dois buracos preenchidos com 58Bi42Sn (linhas pretas) feita em um microscópio óptico.

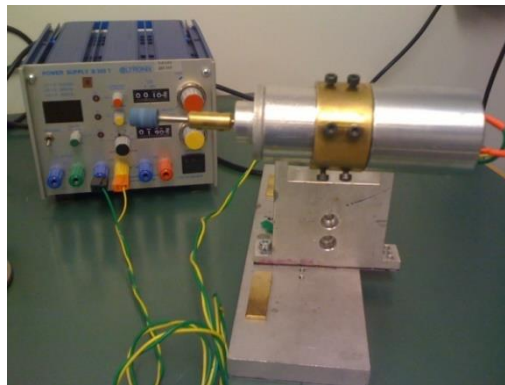
3.3.2.

Como fazer os contatos elétricos nos eletrodos internos

A próxima etapa do processo é acessar os eletrodos e fazer os contatos elétricos para que seja possível a aplicação de alta voltagem à fibra. Está é a etapa mais delicada do processo pois a fibra fica extremamente frágil a tensões mecânicas. A exposição dos eletrodos é feita lixando-se a fibra de forma bastante sensível. Para tal, deve-se girar a fibra de forma que apenas um dos eletrodos esteja visível no microscópio, como mostra a figura 19a. A lixa, mostrada na figura 19b, é controlada eletricamente por um gerador de voltagem. Para essa atividade, a voltagem utilizada foi de 1,7V.



(a)



(b)

Figura 19: (a) Fibra posicionada para o processo de exposição dos contatos. Apenas um dos eletrodos deve estar visível. (b) Lixa usada para expor os eletrodos. Ao fundo, o gerador de voltagem que controla a lixa.

A figura 20 mostra uma imagem da fibra após o eletrodo ter sido exposto. O processo é então repetido para o outro eletrodo.



Figura 20: Fibra F051007-1C com o eletrodo exposto (parte escura, no centro da imagem).

A fim de se realizar o contato externo com os eletrodos, um fio de tungstênio revestido com ouro, de diâmetro igual a $23\mu\text{m}$, foi introduzido nos buracos contendo a liga de metal, acessando pela lateral polida da fibra. Para isso, é necessário derreter o eletrodo no ponto onde a fibra foi lixada e isso é feito utilizando-se um ferro de solda, como mostrado na figura 21.



Figura 21: Ferro de solda posicionado próximo à fibra óptica para derreter o metal visando a colocação de um fio de tungstênio revestido de Au para contato elétrico.

A colocação do fio de tungstênio é a parte que exige grande habilidade manual pois a possibilidade de quebrar a fibra é bastante grande. A figura 22 mostra como o contato elétrico é feito.

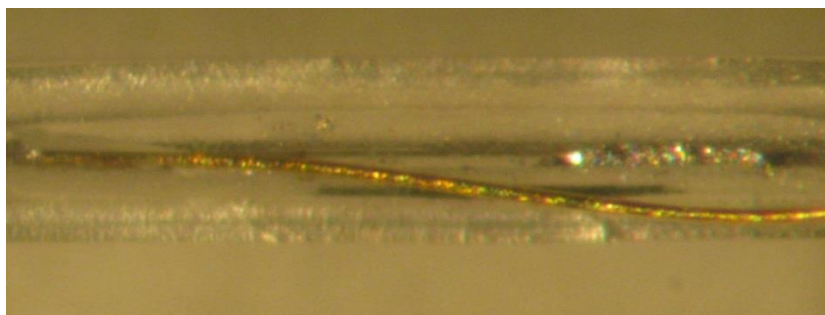


Figura 22: Fio de tungstênio revestido de Au inserido em um dos buracos da fibra óptica F051007-1C.

O processo de inserção de eletrodo é repetido para o outro eletrodo.

Uma vez colocados os fios de tungstênio revestido de Au, deve-se agora colocar fios mais espessos para a aplicação da voltagem por conta da dificuldade em se trabalhar com um fio tão fino. Utilizando-se uma pequena base feita de um pedaço de placa de circuito impresso (PCB, em inglês) para sustentar o fio espesso, posiciona-se a fibra próxima ao centro da base e coloca-se o novo fio perpendicularmente à fibra. Isso permite que se faça um contato cruzado entre o fio de tungstênio e o fio mais espesso, como mostrado na figura 23a. Entretanto, o

contato entre os dois fios é ruim. Então, para que a voltagem que será aplicada nos eletrodos de fato seja a mesma nas colunas metálicas no interior da fibra óptica, sem perdas, faz-se uma pequena solda (figura 23b)



Figura 23: Fio de tungstênio e fio mais espesso (a) sem solda e (b) com a solda.

Após essa etapa, o componente está pronto para o processo de polarização (figura 24).

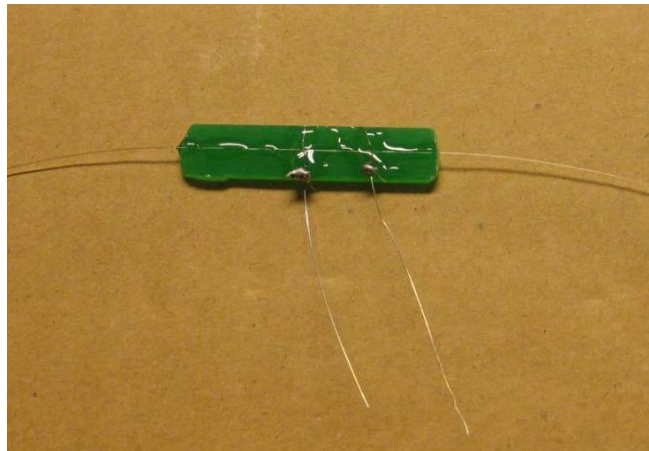


Figura 24: Componente com a Fibra F051007-1C para o processo de polarização térmica.

3.3.3.

Configuração Experimental do Processo de Polarização

Terminado o processo de fabricação do componente, passa-se a etapa de polarização. O componente será instalado no sistema mostrado na figura 25. A fibra óptica com eletrodos internos é colocada sobre uma placa metálica que será

aquecida à 265°C. Durante a polarização, serão aplicados 5 kV aos contatos elétricos. O processo de polarização dura 3:15 h.

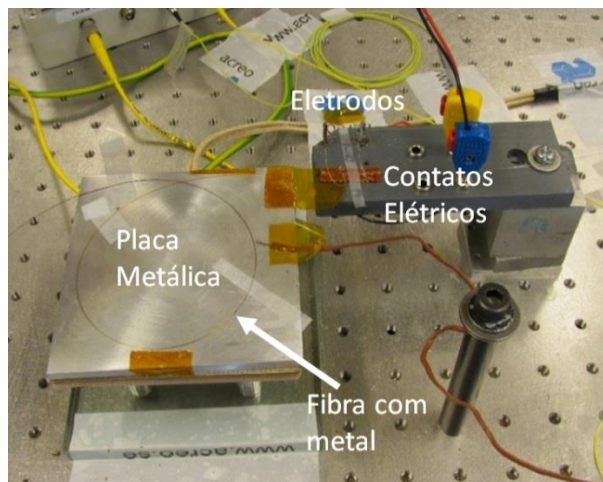


Figura 25: Fibra óptica com eletrodos internos colocada sobre uma placa metálica que será aquecida à 265°C.

3.3.4.

Caracterização da Fibra Óptica Após o Processo de Polarização térmica

Uma vez terminado o processo de polarização, é necessário caracterizar a fibra polarizada para determinar o coeficiente não-linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$ gerado. A caracterização é feita utilizando-se um interferômetro Mach-Zehnder, onde o braço ativo é a fibra polarizada, como mostra a figura 26. A radiação de um laser DFB em $\lambda = 1550\text{nm}$ (1) passou por um controlador de polarização (2) e incidiu em um primeiro acoplador óptico 3dB (3). Neste ponto, a luz foi dividida em duas partes iguais, nas portas 1 e 2. Uma parte passou pelo braço de referência do interferômetro, porta 3 (4), composto de uma fibra comum (SMF28, Corning) e a outra parte passou pelo braço ativo do interferômetro, porta 4 (5), composto pela fibra polarizada. As fibras referentes às portas 3 e 4 foram emendadas a duas entradas de um outro acoplador de 3dB (6) onde ocorreu o processo de interferência. O sinal de interferência resultante foi monitorado em um fotodetector (7) colocado em uma das fibras do segundo acoplador. O elemento (8) na figura é o controlador de temperatura da placa metálica.

A resposta do interferômetro Mach-Zehnder é obtida através da mudança de índice de refração quando um campo elétrico é aplicado à fibra óptica. A magnitude do campo necessário para causar essa mudança é obtida a partir da equação (78).

A voltagem aplicada na fibra polarizada para a caracterização é uma rampa que varia de 0V até 2.3kV (24Hz). A não-linearidade da fibra polarizada será determinada pela mudança de fase da interferência causada pela aplicação da rampa de voltagem no braço ativo do interferômetro. Essa mudança de fase é um múltiplo de π e a relação entre eles é dada pela equação (78):

$$\Delta\varphi = \frac{\pi}{\lambda n_0} \chi^{(3)} E^2 L \quad (78)$$

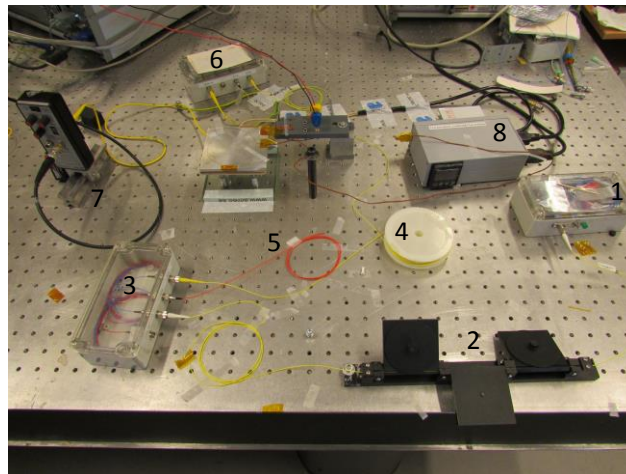
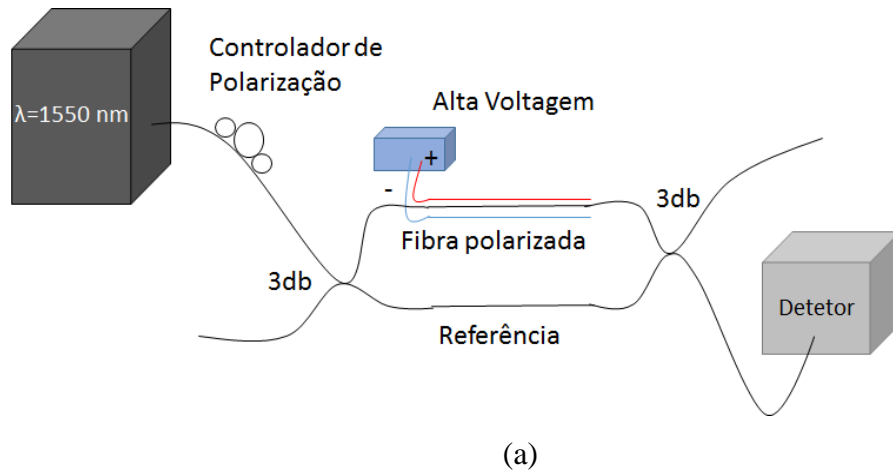


Figura 26: (a) Esboço do interferômetro Mach-Zehnder utilizado para a caracterização da fibra óptica após o processo de polarização. (b) A

montagem experimental no laboratório: (1) laser DFB em 1.5μm, (2) controlador de polarização, (3) acoplador 3dB, (4) braço de referência, (5) braço ativo, (6) acoplador 3dB, (7) fotodetector e (8) controlador de temperatura da placa metálica.

Após o processo de polarização, o campo elétrico na equação acima pode ser reescrito da seguinte maneira:

$$E = \frac{V_{app}}{d} + \frac{V_{rec}}{d} \quad (86)$$

onde V_{app} é a voltagem aplicada na fibra (na etapa de caracterização do componente é a rampa de voltagem descrita anteriormente) e V_{rec} é a voltagem gravada no interior da fibra óptica após o processo de polarização. Em outras palavras, o processo de polarização desloca a parábola da resposta da fase com a voltagemdo efeito Kerr para que se possa trabalhar na região linear da curva, que agora estará em torno de $V_{app} = 0$, como mostra a figura 27.

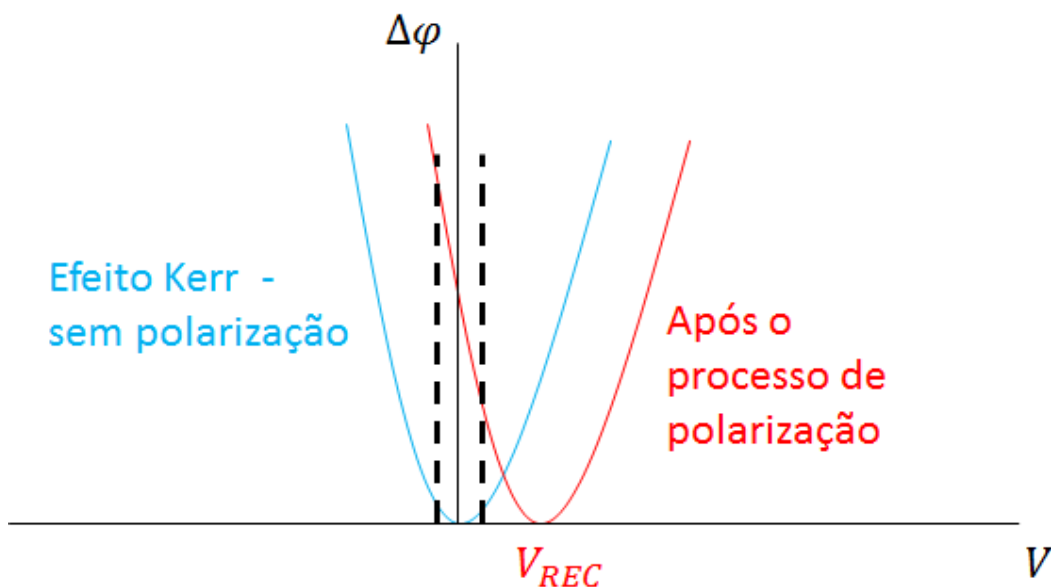


Figura 27: Gráfico da variação da fase da onda em função da tensão antes da polarização (azul) e depois da polarização (vermelho).

Substituindo (86) em (78) temos:

$$\Delta\phi = \frac{\pi}{\lambda d^2 n_0} \chi^{(3)} (V_{app} + V_{rec})^2 L \quad (87)$$

A figura 28 mostra a resposta de um componente polarizado quando a rampa de voltagem é aplicada. A figura 28a mostra a resposta quando os eletrodos

são ligados na polaridade +/-, onde adotamos que a mudança de fase é positiva e a figura 28b mostra a resposta na polaridade invertida (-/+), cuja mudança de fase foi considerada negativa.

Na figura 28a foi possível contabilizar aproximadamente 8π rad de variação na fase devido a aplicação da rampa de voltagem. Com a polaridade invertida, a variação foi de aproximadamente -6π rad. A diferença entre o número de mudanças de fase quando se aplica a voltagem de forma “positiva” ou “negativa”, lembrando que essa convenção é arbitrária, é explicada através da figura 27. Ao aplicar a voltagem positiva, a mudança de fase obtida é maior do que a mudança de fase obtida quando aplica-se a voltagem com a polaridade invertida. Cada máximo ou mínimo do sinal da amostra, correspondendo às variações de π rad na fase da fibra, foi associada ao valor de voltagem aplicada. Dessa forma, foi produzido um gráfico, mostrado na figura 29, relacionando $\Delta\phi \times V_{app}$ que fornecerá o valor da não-linearidade conseguida no componente.

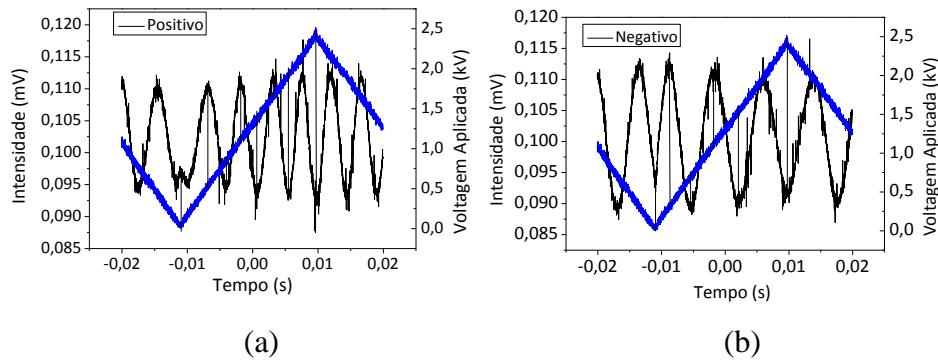


Figura 28: Resposta do componente quando uma rampa de voltagem variando de 0V – 2,3kV é aplicada (a) com a polaridade arbitrariamente adotada como positiva e (b) com a polaridade invertida.

Para o ajuste da curva foi usada a equação (87), reescrita da seguinte forma:

$$\Delta\phi = \frac{\pi L}{d^2 \lambda n_0} \chi^{(3)} (V_{app}^2 + 2V_{app}V_{rec} + V_{rec}^2) \quad (88)$$

Relembrando a equação da parábola:

$$y = Ax^2 + Bx + C \quad (89)$$

Comparando (88) e (89), percebemos que os valores de A , B e C são:

$$A = \frac{\pi}{d^2 \lambda n_0} \chi^{(3)} L \quad (90)$$

$$B = \frac{2\pi}{d^2 \lambda n_0} \chi^{(3)} V_{rec} L \quad (91)$$

$$C = \frac{\pi}{d^2 \lambda n_0} \chi^{(3)} V_{rec}^2 L \quad (92)$$

O ajuste forneceu os seguintes valores: $A = 0.22717 \text{ kV}^{-2}$, $B = 2.85174 \text{ kV}^{-1}$ e $C = -0.27444$.

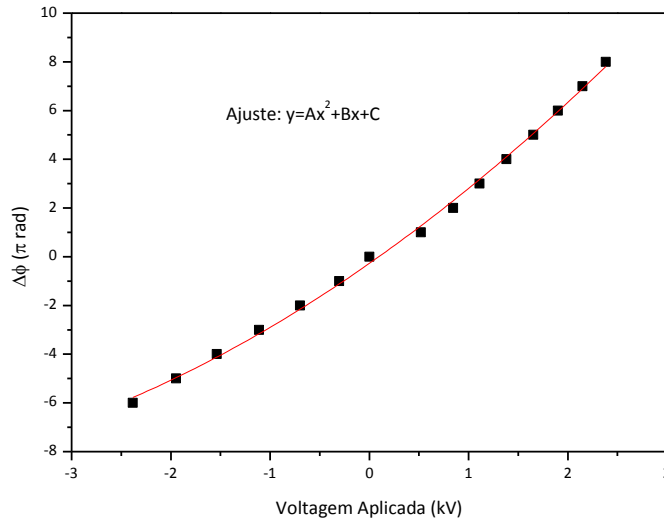


Figura 29: Gráfico $\Delta\phi$ x V_{app} . Em vermelho o ajuste através de um polinômio de segundo grau.

O valor da voltagem gravada V_{rec} é dado pelo mínimo da parábola:

$$V_{rec} = \frac{B}{2A} = 6276.27 \text{ V} \quad (93)$$

O campo elétrico gravado na fibra é dado por:

$$E_{rec} = \frac{V_{rec}}{d} = 2.51 \times 10^8 \text{ V/m} \quad (94)$$

Por simplicidade, o valor de $\chi^{(3)}$ foi obtido através da equação (90):

$$\chi^{(3)} = \frac{d^2 \lambda n_0 A}{\pi L} = 3.93 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2 \quad (95)$$

Finalmente, o valor de $\chi^{(2)}$, substituindo (95) em (81) é:

$$\chi^{(2)} = 0.296 \text{ pm/V}$$

onde $V_\pi \sim 250 \text{ V}$.

Diversas aplicações para este tipo de componente já foram dadas. Como exemplo, Malmström et al [74] usaram este componente como um modulador de

fase para fazer uma seleção de pulsos. O sinal de entrada do interferômetro Sagnac, utilizado no experimento, era um laser DFB pulsado com taxa de repetição de 7 MHz. A ideia dos autores foi selecionar os pulsos em 1 MHz. O modulador de fase foi ativado com pulsos curtos, sendo um pulso elétrico para cada 7 pulsos óticos incidentes. Assim, um pulso ótico a cada 7 incidentes foi selecionado.

Uma aplicação futura para este tipo de componente será usar fibras óticas polarizadas termicamente como sensores de campo elétrico, uma vez que a fibra polarizada é uma espécie de voltímetro. A ideia é que usando uma fibra como esta seja possível monitorar em tempo real a voltagem que atravessa cabos de alta tensão em linhas de transmissão de energia elétrica, por exemplo.

A próxima seção tratará do modelo computacional criado para explicar o mecanismo envolvido no processo de polarização térmica.

3.4.

Polarização Térmica em Fibras Óticas – Modelo Computacional

3.4.1.

Descrição do modelo

Apesar de ser bastante objetivo, o processo de polarização de vidros, no caso, em fibras óticas, é muito mais complicado do que aparenta inicialmente. Fatores como temperatura, voltagem aplicada, tempo de exposição da fibra à alta temperatura e à alta voltagem bem como se os eletrodos devem ser ligados de forma tradicional (um ânodo e um cátodo) ou ligados na mesma polaridade devem ser considerados. Além disso, é necessário também levar em conta a geometria da fibra (em particular quanto separados estão os buracos onde estão os eletrodos entre si e a distância deles para o núcleo da fibra), a quantidade de íons presentes na fibra (Na^+ , Li^+ , H_3O^+ dentre outros [75]) e o material com o qual é feito o revestimento da fibra. Sendo assim, é muito complicado fazer um estudo sobre o comportamento de $\chi^{(2)}$ na fibra.

Para tentar descrever o processo de polarização, alguns modelos foram propostos. Talvez o mais completo deles seja o modelo proposto por Quikempois et al [76] que trata de polarização em bulks, mostrando resultados com muito boa correspondência com os resultados experimentais. Entretanto, não existe na

literatura um modelo específico para fibras ópticas com geometrias complexas e buracos internos.

Visando suprir essa necessidade foi desenvolvido um modelo completo que descreve com bastante exatidão o processo de polarização em fibras ópticas usando o programa COMSOL Multiphysics®. Com esse modelo é possível ter uma excelente ideia de como é a dinâmica do processo de polarização em uma fibra óptica com buracos internos bem como mostrar quais as modificações que podem ser feitas na fibra óptica de modo a aumentar o valor de $\chi^{(2)}$ ao final do processo de polarização.

O processo de polarização [77] cria um campo elétrico no interior da fibra óptica através da quebra de simetria de inversão na fibra pelo deslocamento de cargas (íons), como dito anteriormente. As cargas surgem do deslocamento de cátions repelidos da região do ânodo em direção ao cátodo. Portanto, a presença de cátions é fundamental para o processo de polarização da fibra óptica. Em vidros que não possuem quantidades suficientes de contaminantes, o processo de polarização é ineficaz.

Um dos contaminantes mais importantes do processo de polarização é o sódio. O movimento dos íons Na^+ no interior do vidro deixa para trás elétrons, que são os responsáveis pelo campo elétrico gravado, conforme descrito na seção anterior. O valor da mobilidade é dependente da temperatura e no caso dos íons Na^+ , $\mu = 1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ à 280°C de acordo com Kudlinski et al [78] (porém é possível encontrar outros valores na literatura). O deslocamento dos íons Na^+ forma uma região de depleção de altíssima resistividade elétrica [79] após alguns minutos decorridos do processo de polarização. Se o processo for interrompido neste ponto, o campo elétrico gravado cresce linearmente através da região de depleção de íons, em direção ao ânodo. Neste ponto há uma discordância entre os resultados experimentais e os modelos que consideram apenas o movimento do sódio no interior do vidro [80]. Se a formação da região de depleção fosse dependente de apenas um tipo de íon, após um determinado tempo a camada de depleção chegaria a um tamanho máximo e o campo elétrico gravado passaria a ter um valor constante uma vez que os íons Na^+ não se deslocariam mais no interior do vidro [81].

Se o processo não for interrompido, o campo elétrico no interior do vidro fará com que cargas positivas, por exemplo H_3O^+ , que se movem com velocidade

bastante inferior à velocidade dos íons de sódio, sejam injetadas a fim de neutralizar os elétrons deixados para trás por conta do deslocamento dos íons Na^+ . A neutralização não é completa em todo o vidroporémé possível de ser alcançada em uma região próxima ao ânodo. Os elétrons restantes, que não foram neutralizados, ficarão distribuídos em uma região estreita situada após o núcleo da fibra (aproximadamente $1\mu\text{m}$ de espessura) [82].

Após desligar a fonte de alta voltagem, um campo elétrico gravado no vidro é estabelecido entre a superfície carregada positivamente (parede do buraco onde está o ânodo) e a camada de elétrons não-neutralizados, citada acima.

Em fibras ópticas, a distribuição geométrica dessa camada de elétrons não neutralizados tem o formato de um círculo ao redor do ânodo. Na região próxima ao núcleo da fibra, antes da neutralização, o tamanho da camada de elétrons e a distância do núcleo para o ânodo é praticamente a mesma. Quando se desliga a alta tensão, as cargas positivas ficam dispostas tanto no ânodo quanto no cátodo e as linhas de campo apontam de ambos os eletrodos para a camada de elétrons próxima do núcleo. Entretanto, apenas metade dessas linhas passam através do núcleo da fibra (as linhas de campo geradas no eletrodo mais próximo do núcleo) gerando a não-linearidade de segunda ordem. Isso ocorre porque ao se retirar a alta voltagem a integral de linha $\int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = 0$ saindo do ânodo para o cátodo [83].

A resolução do modelo numérico que será apresentado é baseada na solução do COMSOL Multiphysics® para o problema de transporte de espécies diluídas, assumindo que os íons estão em baixas concentrações (aproximadamente 1ppm) e se movem devido à presença de um campo elétrico [83, 84]. Além disso, para que o modelo fosse validado, as geometrias de duas fibras fabricadas (chamadas aqui de F1 e F2) especialmente para a realização do processo de polarização foram utilizadas (ver tabela 1), ambas feitas usando ILMASIL para que tenham contaminantes em número suficiente para o processo de polarização. Outra característica importante do modelo é assumir que os buracos da fibra óptica estão completamente preenchidos de metal formando uma equipotencial perfeita. O problema a ser resolvido para as coordenadas x , y e t para o j -ésimo íon (Na^+ , Li^+ e H_3O^+) é dado por:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i - z_i \mu F c_i \nabla V) = R_i \quad (82)$$

onde o primeiro termo dentro dos parêntesis é relacionado à difusão e o segundo termo é relacionado ao movimento dos íons devido ao campo elétrico aplicado.

Na equação (20) c é a concentração do íon, D é a difusividade, z é a carga elétrica, μ é a mobilidade iônica, F é a constante de Faraday, V é o potencial elétrico e R é a taxa de consumo ou de produção dos íons. Tanto o campo elétrico E quanto o potencial V são calculados através das Equações de Maxwell no regime eletrostático (campos magnéticos são omitidos).

Algumas condições de contorno foram adotadas neste modelo. A primeira delas é que antes do processo de polarização começar a fibra óptica é eletricamente neutra, ou seja, o número de cátions e ânions é a mesma e está uniformemente distribuída na fibra. Também foi adotado que o potencial elétrico na superfície dos buracos é igual à voltagem aplicada durante o processo de polarização e igual à zero após a alta voltagem deixar de ser aplicada na fibra, que o potencial elétrico na superfície externa da fibra é nulo [85] e também que os cátions que saem pela superfície externa devido ao campo elétrico aplicado não retornam ao ponto original após o processo de polarização [79].

Tabela 1: Parâmetros das fibras utilizadas na simulação e na validação do modelo.

Denominação	F1	F2
Tipo de Fibra	SM em 1.5 μ m	SM em 1 μ m
Diâmetro externo	125 μ m	160 μ m
Diâmetro do núcleo	5.0 μ m	4.0 μ m
Diâmetro dos buracos	27 μ m	25.6 μ m
Distância entre o núcleo e o centro do buraco 1	24.2 μ m	19.1 μ m
Distância entre o núcleo e o centro do buraco 2	29.2 μ m	27.5 μ m
Separação entre os buracos (bordas), D	24.8 μ m	21.4 μ m

Além disso, foi assumido que os cátions que se movem devido ao campo elétrico aplicado [75], mencionados acima, são os íons Na^+ e Li^+ e que os compostos hidrogenados (H_3O^+) são injetados na fibra a partir da superfície dos buracos movendo-se com baixa velocidade na direção do campo elétrico aplicado. Com relação à injeção dos compostos hidrogenados na fibra, duas hipóteses foram testadas no modelo. A primeira é que a taxa de injeção dos íons H_3O^+ é constante,

o que significa dizer que esses íons já estariam distribuídos ao longo da superfície dos buracos e a segunda é que a taxa de injeção dos íons H_3O^+ é proporcional ao campo elétrico na superfície dos buracos [84]. Outra característica importante do modelo é a possibilidade da inclusão de outros tipos de íons, tais como K^+ e Ca^{2+} para aumentar a precisão do cálculo do valor do campo elétrico gravado na fibra óptica. Entretanto, como o modelo utilizando apenas três íons descreveu com bastante precisão o processo de gravação do campo elétrico para as fibras utilizadas nesse estudo, considerou-se desnecessário o aumento do número de graus de liberdade do modelo.

Sendo assim, a dinâmica do processo de gravação de um campo elétrico em fibras ópticas foi inicialmente simulado utilizando a geometria da fibra F1. É necessário que além das condições de contorno sejam especificadas também algumas condições iniciais, tais como concentrações e mobilidade dos íons e a temperatura na qual o processo irá acontecer. As concentrações (c) dos íons foram definidas por valores típicos – em $t = 0\text{s}$, $c(\text{Na}^+) = c(\text{Li}^+) = 1\text{ppm}$ (no programa essa quantidade é dada em mol/m^3) ambos distribuídos uniformemente no vidro; $c(\text{H}_3\text{O}^+) =$ até 2ppm injetados a partir dos buracos, como mencionado mas igual a zero inicialmente e injetados nas duas hipóteses mencionadas (ou em uma taxa constante ou decaindo exponencialmente com o campo elétrico); $c(\text{íons de oxigênio não-ligados } \text{O}^-) = 2\text{ppm}$ uniformemente distribuídos em $t = 0\text{s}$ para que a fibra esteja inicialmente neutra. Na prática, os valores exatos das concentrações, tanto para F1 quanto para F2, são desconhecidos. Os valores que foram utilizados são consistentes com os valores apresentados pelo vidro ILMASIL PN [86] usado na fabricação da preforma porém, quaisquer ajustes nesses valores causam significativa mudança no valor máximo obtido para a susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$ gravada, sendo um ponto fraco tanto do modelo apresentado aqui quanto para todos os outros modelos disponíveis na literatura.

A mobilidade dos íons Na^+ é altamente dependente do tipo de amostra de sílica que está sendo utilizada e da quantidade de OH^- que essa amostra possui, o que faz com que exista uma vasta gama de valores disponíveis na literatura. Neste modelo, a mobilidade dos cátions, expressa em m^2/Vs é proporcional à difusividade usando a condição de estado estacionário quando a corrente é nula e é dada por:

$$\mu_{ion} = \frac{z F D_{ion}}{RT} \quad (83)$$

onde z é o número atômico, $F = 9.65 \times 10^4$ C/mol e $R = 8.31$ J/(mol \times K) é a constante universal dos gases. Além disso, a difusividade D_{ion} é calculada em função da difusividade dos íons Na^+ dada por:

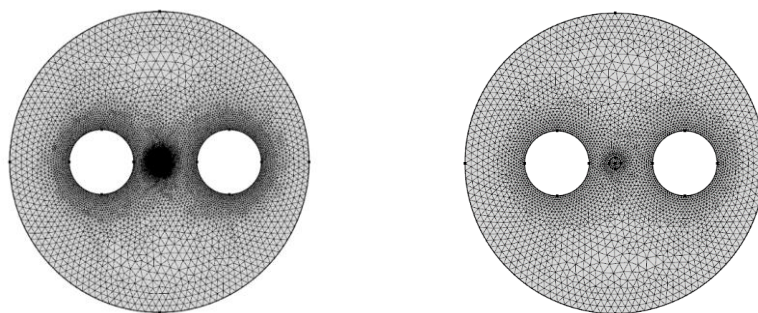
$$D_{Na} = D_0(Na)e^{-H/k_B T} \quad (84)$$

onde $H = 1.237$ eV é a energia de ativação do sódio e $T = 538$ K (265°C) é a temperatura. Os valores definidos para a mobilidade dos cátions são $\mu_{Na} = 2 \times 10^5$ m²/Vs, $\mu_{Li} = 0.15\mu_{Na}$ e $\mu_{H_2O} = 0.001\mu_{Na}$. Após colocar-se todos os valores apresentados no código do programa é possível começar o cálculo do campo elétrico gravado na fibra óptica.

O campo elétrico gravado na fibra é sentido pela luz que se propaga no núcleo é determinado no modelo pela média ponderada do valor do campo em cinco diferentes pontos ao longo do núcleo (uma integral discreta) e o valor da suscetibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$ é calculada através da equação (81) [87].

Outro ponto importante do modelo é a escolha da malha utilizada. A função da malha é dividir a geometria utilizada em pequenas regiões, para que o programa resolva as equações contidas no modelo numérico utilizado. Quanto mais refinada ela é, mais preciso é o resultado e mais tempo o computador precisará para rodar o programa. Sendo assim, optou-se por buscar uma malha fina o suficiente para que o tempo necessário para o programa produzir resultados fosse o menor possível sem comprometer a qualidade do resultado. A figura 30 mostra dois exemplos de malhas testadas.

A malha utilizada na ilustração da esquerda é do tipo triangular, com tamanho variando entre 0,1 μ m até 5 μ m (a disposição das malhas é feita de forma automática pelo software). Já a malha mostrada à direita, tem tamanho variando entre 1 μ m e 50 μ m, também triangular. O tempo necessário para o programa produzir resultados utilizando a malha mais refinada (esquerda) é três vezes maior que utilizando a malha menos refinada (direita). Entretanto, como não houve perda de qualidade significativa ao utilizarmos a malha menos refinada, os resultados mostrados neste capítulo foram obtidos usando a malha cujo tamanho varia entre 1 μ m e 50 μ m.



(a) (b)

Figura 30: Exemplos de malhas utilizadas no modelo computacional. (a) malha com tamanho entre $0.1\ \mu\text{m}$ e $5\ \mu\text{m}$ e (b) malha com tamanho entre $1\ \mu\text{m}$ e $50\ \mu\text{m}$.

3.4.2. Configuração Eletrônica

Neste modelo foram testadas duas configurações diferentes para o processo de polarização: uma utilizando os eletrodos internos da fibra na configuração ânodo/cátodo (+/-, figuras 31a e 31b) e outra utilizando a configuração ânodo/ânodo (+/+, figuras 31c e 31d), ambas com um potencial aplicado igual à 5kV. É possível ver que existe uma ligeira não-uniformidade no campo no interior da fibra devido à curvatura dos buracos e às pequenas imperfeições nas superfícies dos mesmos. Além disso, para a configuração ânodo/ânodo, o valor do campo elétrico no ponto entre os buracos, indicado pela seta, é zero e no centro do núcleo é de $1,5 \times 10^7\ \text{V/m}$.

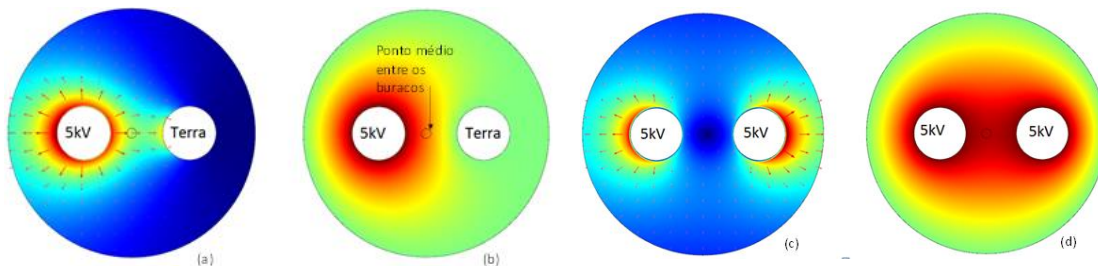


Figura 31: Mapa em 2D mostrando o campo elétrico (a) e o potencial elétrico (b) no início do processo de polarização quando os eletrodos estão na configuração +/-. Mapa em 2D mostrando o campo elétrico (c) e o potencial elétrico (d) no início do processo de polarização quando os eletrodos estão na configuração +/+. As setas indicam a direção e intensidade do campo elétrico.

3.4.3.

Dinâmica dos Íons no Processo de Polarização

A utilização deste modelo permitiu uma visualização detalhada do que acontece com cada um dos íons envolvidos durante o processo de polarização e o mapa da distribuição do potencial elétrico, novamente usando a geometria denominada F1 (figura 32). Para essa simulação, as concentrações de Na^+ e Li^+ (1 ppm para ambos) foram distribuídas uniformemente na fibra e os eletrodos foram ligados à alta voltagem na configuração +/+, a temperatura utilizada foi de 265 °C e a voltagem aplicada nos eletrodos foi de 5 kV.

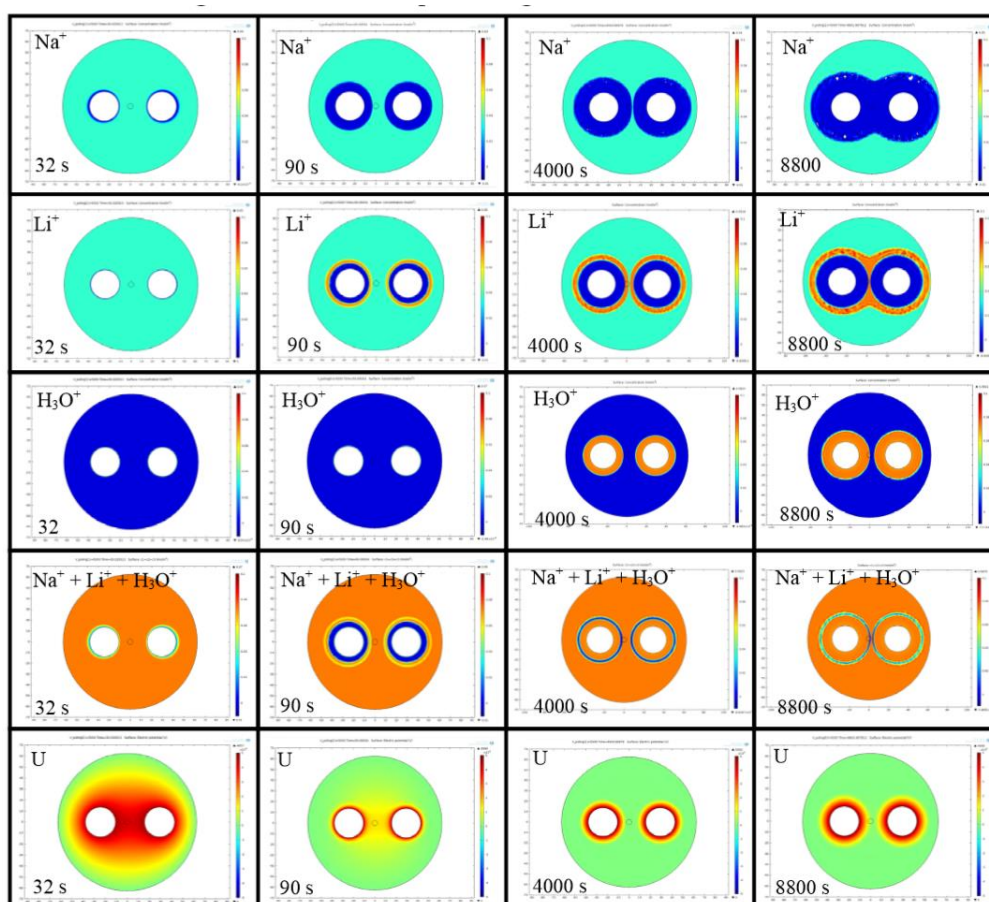


Figura 32: Mapas da evolução da distribuição dos cátions envolvidos no processo de polarização, a soma de suas concentrações e o potencial elétrico (U) em quatro diferentes instantes, utilizando a geometria F1, com eletrodos na configuração +/+ (5 kV).

A região de depleção criada pelo movimento dos íons de sódio (íons de maior mobilidade) começa a ser notada após 32 s, próximo da região onde o campo elétrico é mais forte. Quando $t = 90\text{s}$, as regiões de depleção referente aos

íons de sódio já estão próximas ao núcleo da fibra. Neste mesmo instante é possível perceber que o movimento dos íons H_3O^+ segue imperceptível e que os íons de lítio Li^+ já foram depletados da região próxima aos eletrodos, acumulando-se na fronteira externa da região onde o sódio já foi depletado (amarelo). O acúmulo de íons de lítio mostrado aqui já foi relatado em vários estudos, tanto teóricos quanto experimentais [75, 89, 90] em substratos de vidro, nunca em fibras ópticas. O mapa da concentração total de íons neste instante mostra que a região de depleção de cátions é mais estreita que a região de depleção dos íons de sódio por conta desse acúmulo de íons de lítio imediatamente antes da região onde os íons de sódio estão posicionados. Este comportamento está em acordo com o estudo feito por Alley et al [75].

No instante $t = 4000$ s, as regiões de depleção dos íons Na^+ estão muito próximas, quase tornando-se uma região de depleção única, a região de depleção dos íons Li^+ seguem se expandindo e a acumulação deles é facilmente notada no ponto onde os íons Na^+ estão posicionados e, agora, já é perceptível a injeção de íons H_3O^+ pela superfície dos buracos para ocupar os espaços livres deixados pelo deslocamento dos íons de sódio e lítio. Neste instante, quando observa-se o mapa contendo todos os íons simultaneamente, vê-se que a região de depleção, negativamente carregada, é um anel muito fino (em azul-escuro) ao redor dos buracos. Entretanto, devido à grande distância entre os eletrodos e o núcleo da fibra o campo elétrico sentido pelo núcleo da fibra ainda é pequeno (com potencial elétrico aproximadamente nulo, representado na cor verde).

Conforme o tempo passa, a região de depleção aumenta e, por consequência, o gradiente do potencial também, atingindo seu máximo valor no instante $t = 8800$ s. Neste instante, o valor do campo elétrico gravado na fibra tem seu valor mais alto. Aqui, a região de depleção formada pelos íons de sódio tem um formato que lembra o número 8, concordando com os experimentos realizados por An e Fleming [91]. Já os íons Li^+ se acumulam na periferia da região de depleção do sódio formando uma região circular completamente livre de cátions e os íons H_3O^+ ocupam os espaços deixados pelos íons Na^+ e Li^+ . Analisando o mapa da distribuição dos íons contendo todos os íons simultaneamente, o resultado mostra duas estreitas regiões de depleção, em forma de anel, circulando os eletrodos, passando pelo lado direito do núcleo. Nesta situação, as contribuições de ambos os anéis no campo elétrico gravado na fibra se somam ao contrário do que ocorre

quando a polarização é feita utilizando a configuração tradicional dos eletrodos, +/-, onde apenas uma região de depleção é formada. Na configuração tradicional, o campo elétrico gravado tem aproximadamente metade do valor do campo elétrico gravado na configuração +/+, quando a alta voltagem é removida dos eletrodos. Como a dinâmica da formação da região de depleção para o caso tradicional +/- é bastante próxima ao do caso +/+, os mapas de distribuição dos íons durante o processo de polarização serão omitidos.

A figura 33 mostra os mapas em 2D do campo elétrico gravado e do potencial elétrico para a configuração ++ quando a susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$ tem seu máximo valor.

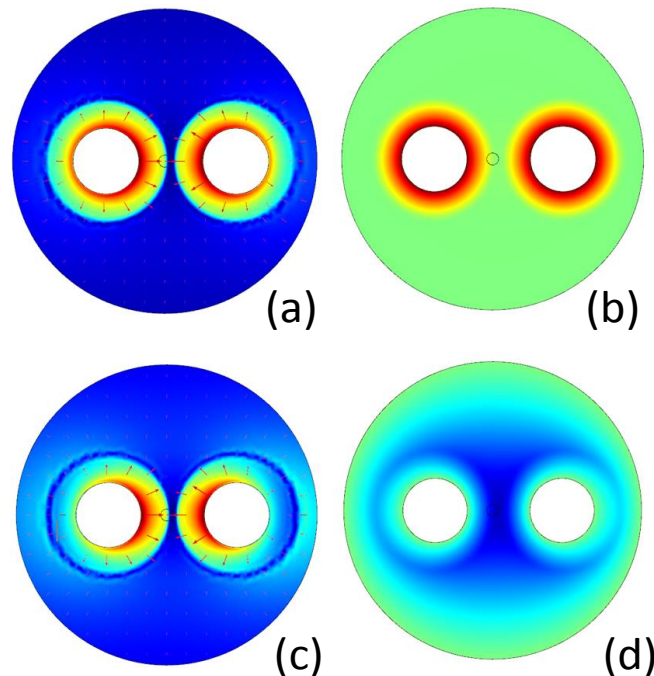


Figura 33: Mapas em 2D do campo elétrico (a) e do potencial elétrico (b) ao longo da fibra óptica polarizada, na configuração ++, quando o campo elétrico gravado no centro da fibra óptica alcança seu maior valor (8800s). Mapas em 2D do campo elétrico (c) e do potencial elétrico (d) ao longo da fibra óptica polarizada quando a alta voltagem é desligada.

As figuras 33a e 33b mostram o campo elétrico e o potencial elétrico ainda com a voltagem (5kV) aplicada nos eletrodos. É possível notar que há uma mudança significativa nos perfis do campo elétrico (figura 33c) e do potencial

elétrico (figura 33d) quando a alta voltagem é desligada. A magnitude do campo elétrico tem uma pequena redução mas, ainda assim, tem um valor elevado no centro do núcleo (aproximadamente $3,1 \times 10^8$ V/m) e aponta para a região de depleção criada enquanto que o potencial é nulo perto da extremidade da fibra e igual à -5kV na região central do núcleo. Como o processo é interrompido no momento em que a região de depleção criada ao redor do eletrodo da esquerda chega ao núcleo, a luz guiada na fibra óptica não interage com o campo elétrico gerado na região de depleção criada pelo eletrodo da direita. Devido a assimetria dos buracos em relação ao núcleo, a luz é afetada exclusivamente pela região de depleção criada pelo eletrodo da esquerda.

A figura 34 mostra os mapas em 2D do campo elétrico e do potencial elétrico após o processo de polarização, agora na configuração tradicional ânodo-cátodo (+/-) para efeito de comparação com o caso anterior

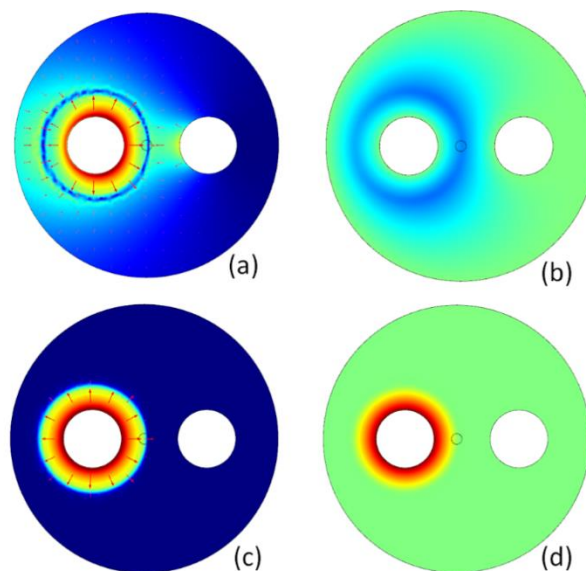


Figura 34: Mapas em 2D do campo elétrico (a) e do potencial elétrico (b) ao longo da fibra óptica polarizada, na configuração +/-, quando o campo elétrico gravado no centro da fibra óptica alcança seu maior valor (8800s). Mapas em 2D do campo elétrico (c) e do potencial elétrico (d) ao longo da fibra óptica polarizada quando a alta voltagem é desligada.

As figuras 34a e 34b mostram que o campo elétrico e o potencial estão concentrados exclusivamente ao redor do ânodo. Quando a voltagem é removida, novamente percebe-se uma grande mudança nos perfis, tanto do campo elétrico quando do potencial, mostrados nas figuras 34c e 34d. Assim como no caso

anterior, o campo elétrico aponta para a região de depleção. Porém, diferentemente do caso onde os dois eletrodos são ligados à alta voltagem, existe uma contribuição negativa no campo elétrico devido ao eletrodo que estava aterrado, fazendo com que, ao final do processo o campo elétrico gravado tenha uma drástica redução no seu valor (o campo elétrico gravado é aproximadamente igual à $1,6 \times 10^8$ V/m). O mapa do potencial (para ambas as configurações) apresenta um valor negativo no centro do núcleo garantindo que a integral de linha do campo elétrico seja nula na região entre os eletrodos [76].

Outra possibilidade interessante que este modelo proporciona é a de estudar qual é a contribuição de cada um dos íons envolvidos, bem como da combinação entre eles, na evolução temporal do campo elétrico gravado no núcleo da fibra óptica. Este estudo ajuda a entender melhor o que é responsável pelo aumento do campo elétrico gravado e, por consequência, da susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$. Neste caso, algumas considerações devem ser feitas: a geometria utilizada é a denominada F2 (consultar a tabela 1), o valor da susceptibilidade elétrica foi considerado constante e igual à $2,0 \times 10^{-22}$ m²/V² e que seis diferentes combinações entre os íons presentes na fibra foram estudadas. Além disso, as concentrações de cátions foram reduzidas para 0,35 ppm, cada. O resultado deste teste, utilizando a configuração +/-, é mostrado na figura 35.

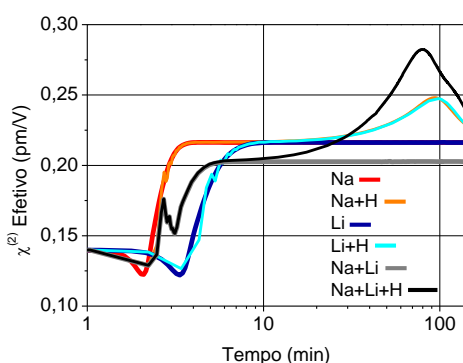


Figura 35: Simulação da dinâmica do processo de polarização para seis diferentes combinações de cátions. A escala do tempo é logarítmica para melhor visualização do que ocorre nos primeiros instantes do processo.

A primeira observação a ser feita é a de que o valor da não-linearidade de segunda ordem no tempo inicial ($t=0$) é sempre diferente de zero. Isso ocorre por

conta da alta voltagem aplicada aos eletrodos, que através do efeito Kerr quadrático dá origem a um coeficiente eletro-óptico efetivo.

A curva vermelha, que representa a hipótese de que somente exista sódio na fibra, mostra uma leve redução do valor da não-linearidade aparente no intervalo de tempo entre 1min e 2 min por conta da criação de uma zona de alta resistividade gerada pela remoção dos íons de sódio em volta do ânodo. Isso reduz inicialmente o campo aplicado no núcleo da fibra. Após mais 1 minuto, a região de depleção se expande até atingir 15 μ m e o valor da não-linearidade atinge seu máximo. Deste instante em diante o valor se mantém constante ($\sim 0,22$ pm/V). Nesta situação, toda a voltagem é aplicada ao longo da região de depleção. Como a maioria dos elétrons que são deixados para trás pelos íons de sódio estão no lado direito do núcleo, quando a alta voltagem é desligada, o campo elétrico que cruza o núcleo da fibra é positivo, ou seja, aponta do ânodo para o cátodo.

Quando adicionam-se os íons H_3O^+ (curva na cor laranja) a não-linearidade tem um ligeiro aumento, ficando maior que o valor obtido quando só existe sódio (curva vermelha) ou só existe lítio (curva azul-escura). Após 50 minutos aproximadamente é possível notar o aumento.

No caso em que a fibra tem apenas os íons Li^+ , na mesma concentração de 0,35ppm, a não-linearidade começa a aparecer tardiamente, como esperado, uma vez que a mobilidade do lítio é menor. O aumento na não-linearidade ocorre entre 3,5 minutos e 7 minutos, quando fica estável no valor aproximado de 0,22 pm/V.

Se há Na^+ e Li^+ , ainda sem a presença de H_3O^+ (curva cinza), com concentração total de 0,7ppm, o crescimento da não-linearidade não se comporta exatamente como os casos vistos para os íons individualmente. Ao adicionar-se o segundo íon, com menor mobilidade, o valor final da não-linearidade, para essas concentrações e voltagem aplicada, é menor do que nos casos individuais, ao contrário do que sugeriria uma análise intuitiva da questão. Isso ocorre porque o acúmulo dos íons de lítio (que pode ser observado na figura 35) acaba por neutralizar grande parte dos elétrons que estabelecem o campo elétrico ao longo do núcleo da fibra. A passagem dessa região de acúmulo pelo núcleo da fibra causa uma pequena redução da não-linearidade (entre 2,5 minutos e 3 minutos) mas, após mais 2 minutos, a não-linearidade atinge o valor máximo de 0,20 pm/V, mantendo-se constante até o fim do processo de polarização.

Por fim, o caso onde os três íons estão envolvidos (curva preta). A adição dos íons H_3O^+ faz com que a partir de 20 minutos a não-linearidade cresça até atingir o máximo valor após 70 minutos. Depois disso, começa a ocorrer a diminuição do valor da não-linearidade porque os íons H_3O^+ começam a neutralizar os elétrons que estão à direita do núcleo da fibra óptica.

Resumindo, o crescimento da não-linearidade é dominado pelo movimento dos íons Na^+ nos dois primeiros minutos do processo, entre 2 minutos e 4 minutos pelo movimento dos íons de Li^+ e após 4 minutos, pelo movimento dos íons H_3O^+ .

O mesmo estudo, mostrado na figura 36, foi realizado utilizando a configuração $+/+$. Basicamente a dinâmica é a mesma, com a diferença que no começo do processo, o campo elétrico aplicado é bastante fraco, quase nulo. Como consequência, a formação da região de depleção acontece com atraso, quando comparado ao caso tradicional $+/-$.

Complementando o estudo apresentado até aqui, a dinâmica apresentada nas curvas vermelhas, figuras 35 e 36, foram simuladas utilizando diferentes concentrações de sódio. Para a situação apresentada anteriormente, utilizando concentração igual à 0,35ppm, o campo elétrico gravado no fim do processo de polarização é positivo, ou seja, apontando do ânodo para o cátodo. Se a concentração de sódio é igual à 0,50ppm, a região de depleção diminui um pouco, ficando com tamanho igual à $13.0\mu\text{m}$. A quantidade de elétrons livres à esquerda e à direita do núcleo ao fim do processo de polarização é praticamente a mesma. Sendo assim, o campo elétrico gravado é praticamente nulo. Se a concentração utilizada é igual à 2,0ppm, a região de depleção formada tem apenas $6,5\mu\text{m}$ de tamanho, menos da metade do tamanho da região de depleção formada usando a concentração igual à 0,35ppm ($15\mu\text{m}$). Neste caso, como a maior parte dos elétrons livres se encontra no lado esquerdo do núcleo, o campo elétrico gravado é negativo, apontando do cátodo para o ânodo. Este breve estudo foi feito com o intuito de mostrar o quanto o processo de polarização de fibras ópticas é dependente de uma enorme gama de parâmetros em comparação ao que acontece no processo de polarização de substratos. O resultado final pode variar bastante mesmo se a mudança nas condições experimentais seja pequena.

Para efeitos de comparação entre os resultados obtidos utilizando as duas geometrias simuladas no modelo proposto, as simulações da evolução temporal do campo elétrico gravado, nas configurações $+/+$ e $+/-$, são mostradas na figura 37.

Assim que o valor do campo atinge o máximo, a voltagem é desligada e ocorre uma redução no valor obtido que logo se estabiliza. Este é o valor do campo elétrico obtido ao final do processo de polarização. Além disso, é possível notar quanto a dinâmica iônica é dependente da distância entre os buracos e da distância dos buracos até o núcleo da fibra (consultar a tabela 1).

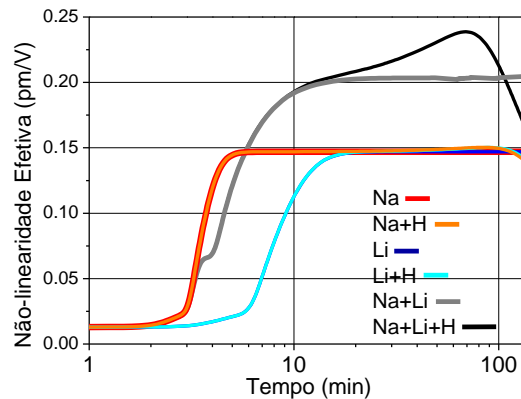


Figura 36: Simulação da dinâmica do processo de polarização para seis diferentes combinações de cátions. A escala do tempo é logarítmica para melhor visualização do que ocorre nos primeiros instantes do processo.

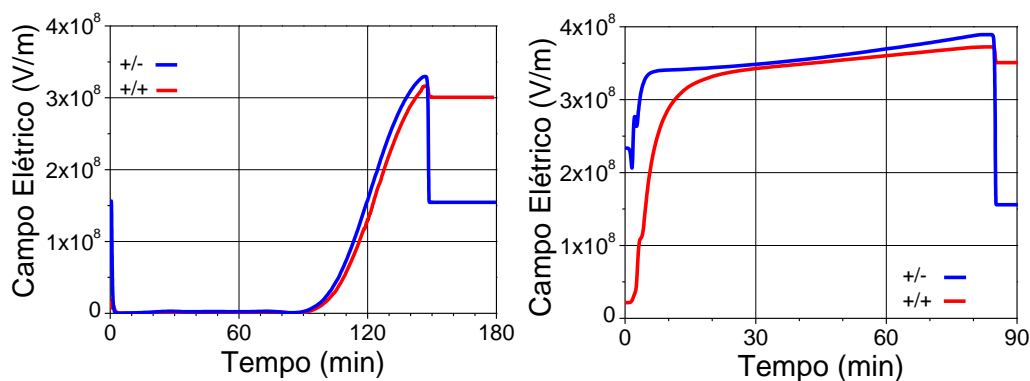


Figura 37: Evolução temporal do campo elétrico gravado no centro do núcleo para a geometria F1, à esquerda, e F2, à direita. Em ambos os casos, assume-se que a voltagem é desligada quando a fibra está à temperatura ambiente. Neste ponto, o campo elétrico residual é constante.

Em ambos os casos mostrados na figura 37, bem como em todos os outros resultados mostrados até aqui, a temperatura utilizada foi de 265°C e a voltagem aplicada foi de 5kV. Mais uma vez, fica evidenciado o quanto é importante para a dinâmica do processo de polarização a distância entre os buracos e o núcleo da

fibra. Enquanto para a fibra F1, que possui maior distância buraco-núcleo, o crescimento do campo elétrico gravado ocorre aproximadamente 90 minutos após o início do processo, para a fibra F2 o campo elétrico gravado começa a ser mensurável em menos de 5 minutos, chegando próximo ao valor máximo em aproximadamente 15 minutos. Para ambas as geometrias, ao interromper-se o processo de polarização, desligando-se a alta voltagem, o campo elétrico gravado tem uma pequena queda em sua intensidade na configuração ++ (cujo valor final é $|E_{\text{rec}}| \sim 2V_{\text{apl}}/d$) e uma queda acentuada, caindo à metade de seu valor máximo, na configuração +/- (cujo valor final é $|E_{\text{rec}}| \sim V_{\text{apl}}/d$).

3.4.4. Estudo Variacional

Até o presente momento uma completa descrição do modelo foi feita com o intuito de entender melhor como é possível gravar um campo elétrico quase-permanente em fibras ópticas uma vez que a sílica não possui a susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$ quando se encontra em seu estado natural. Uma vez implementado o modelo em 2D, utilizando três diferentes íons como espécies móveis (H_3O^+ , Na^+ e Li^+), para entender como tal processo é possível, é hora de investigar como a não-linearidade obtida depende de três importantes fatores: voltagem aplicada, temperatura e da concentração iônica (a geometria utilizada é a denominada F1).

O primeiro ponto a ser tratado é a dependência da não-linearidade obtida com a voltagem aplicada na fibra durante o processo de polarização. Encontram-se poucos trabalhos na literatura que mostram em detalhes como isso acontece e estes tratam do processo em substratos e não em fibras ópticas. Um exemplo é o trabalho feito por von Hippel et al [92], que mostra que o campo elétrico gravado em isolantes, contendo um único íon móvel, é proporcional à raiz quadrada da voltagem aplicada. Já o trabalho de Takebe et al [93] mostra que a intensidade do segundo harmônico gerado no processo de polarização é proporcional ao quadrado do valor da voltagem aplicada. O ponto em comum entre os trabalhos disponíveis na literatura sobre esse assunto é que eles utilizaram apenas a configuração +/- no processo de polarização. Nenhum deles trata do caso em que a configuração utilizada foi a de dois ânodos (+/+).

As simulações feitas nesse estudo foram realizadas utilizando as seguintes concentrações: 1ppm de Na^+ , 1ppm de Li^+ e até 2ppm de H_3O^+ . Além disso, a temperatura foi fixada em 265°C . A figura 38 mostra os resultados das simulações quando a voltagem aplicada varia de 2kV até 10kV.

É possível observar que existe uma dependência forte do valor da não-linearidade obtida ao final do processo de polarização com a voltagem aplicada à fibra óptica. Diferentemente do que foi mostrado no estudo feito por von Hippel et al, essa dependência se mostrou linear em ambas as configurações. Além disso, o tempo para que o valor da não-linearidade atingisse o máximo é inversamente proporcional à voltagem aplicada.

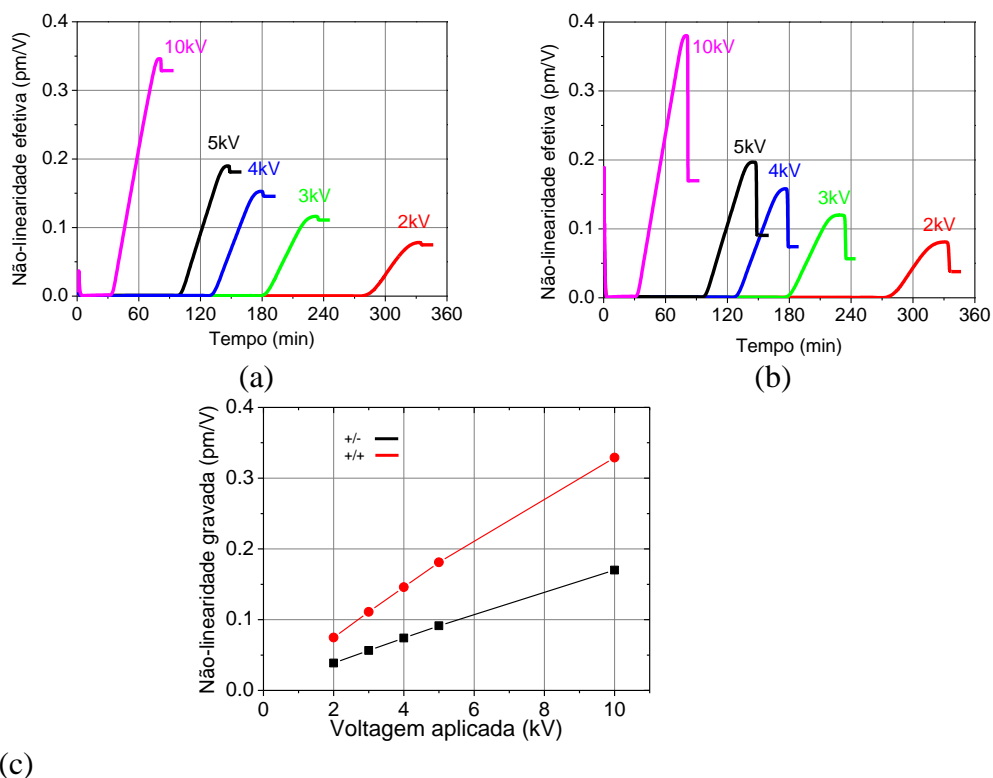


Figura 38: Simulação da evolução da não-linearidade efetiva no tempo para diferentes voltagens aplicadas à fibra na configuração (a) +/+, (b) +/- . (c) Dependência do valor da não-linearidade gravada com a voltagem aplicada.

Se as concentrações dos íons forem reduzidas à metade, é possível observar que o valor da não-linearidade obtida tende à saturação conforme aumenta-se a voltagem aplicada, como mostra a figura 39. Este resultado está em acordo com o resultado experimental obtido por Liu et al [94]. Com baixa concentração de íons,

o aumento da não-linearidade não acontece simplesmente por conta do aumento da voltagem aplicada. Existe um compromisso também com a concentração de íons.

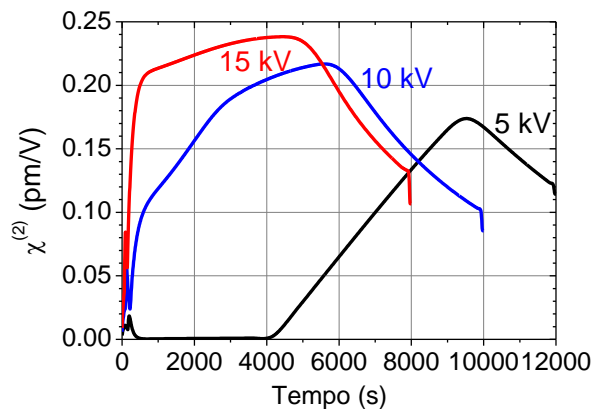


Figura 39: Simulação da evolução da não-linearidade efetiva no tempo para diferentes voltagens aplicadas à fibra quando as concentrações utilizadas são a metade das concentrações utilizadas para obter os resultados mostrados na figura 37.

Sendo assim, o próximo passo foi estudar a dependência da não-linearidade obtida com relação à concentração iônica. A figura 40 mostra o resultado obtido quando varia-se a concentração de íons mantendo a voltagem aplicada fixa em 5kV e a temperatura fixa em 265°C. Além disso, a razão entre as concentrações foi mantida como nos casos mostrados até agora ($N_{Na} = N_{Li} = 0,5 \times N_{H_3O}$). A partir das três curvas mostradas na figura 40a, observa-se que muito embora o aumento do valor de $\chi^{(2)}$ ocorra mais rapidamente quando usa-se concentrações mais altas, o valor final de $\chi^{(2)}$ após o processo de polarização satura, ratificando o resultado obtido por Myers et al [77] (a curva de saturação é mostrada na figura 40b). Ajustando a curva de saturação vê-se que para valores de concentração menores que 0,2ppm produzem um campo elétrico bastante fraco. Entretanto, para valores acima de 1ppm, o valor obtido para a não-linearidade praticamente não muda.

Por último, foi investigado, utilizando o modelo proposto, o que acontece no processo de polarização quando o parâmetro modificado é a temperatura. Foi observado que o aumento da temperatura gera dois efeitos: o aumento da mobilidade dos íons na fibra óptica e o aumento do número de espaços livres deixados pelos íons que se moveram. Com o aumento da mobilidade, os íons que se movem mais rápido (neste modelo são os íons de sódio) devem tornar o

processo de polarização mais rápido, algo que é facilmente observável experimentalmente. Além disso, o fato de que o campo elétrico gravado surge pelo deslocamento dos íons na fibra sugere que se mais cargas se movem no interior da fibra, maior é o campo gerado na mesma. Estudos experimentais feitos em substratos [95] e em fibras ópticas [96] mostraram que a não-linearidade gravada após o processo de polarização é menor se a temperatura utilizada é menor que 250°C e também se a temperatura é maior que 280°C.

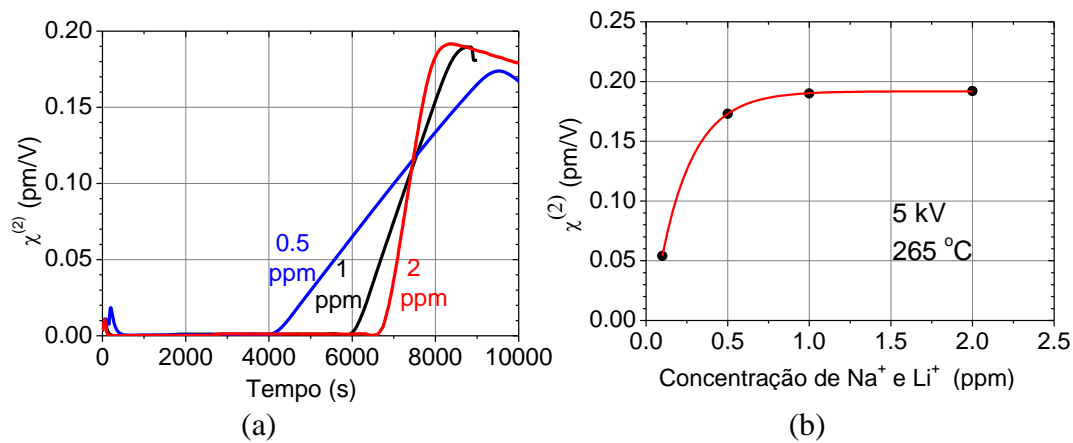


Figura 40: Simulação da evolução da não-linearidade efetiva no tempo para diferentes concentrações de íons.

A figura 41 mostra o resultado das simulações feitas com temperaturas iguais à 250°C, 265°C e 280°C, onde a voltagem aplicada foi de 5kV e as concentrações foram de 1ppm para os íons de sódio e lítio e até 2ppm para os íons H₃O⁺. Observa-se que não houve qualquer mudança no valor da não-linearidade obtida. Apenas o tempo para que a fibra esteja polarizada diminuiu.

Após todo o estudo feito até aqui, é necessário que a validação experimental seja feita para confirmar a eficácia do modelo proposto.

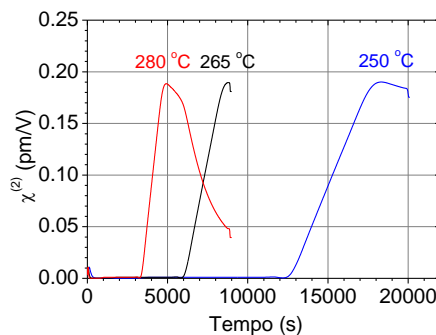


Figura 41: Simulação da evolução da não-linearidade efetiva no tempo para diferentes temperaturas.

3.4.5. Validação Experimental do Modelo 2D

Para validar o modelo foram realizados dois diferentes experimentos. O primeiro deles foi uma identificação visual dos anéis associados aos íons H_3O^+ , Na^+ e Li^+ em uma fibra óptica que passou pelo processo de polarização por 33 minutos sob voltagem igual à 4,3kV, na configuração ++ e temperatura igual à 255°C. A foto que será mostrada na figura 42 é uma das que motivaram a construção de um modelo com três íons por conta da identificação de três regiões distintas em forma de anel circundando os eletrodos.

O segundo experimento foi a comparação quantitativa entre os resultados das simulações do campo elétrico gravado para diferentes instantes e os resultados experimentais obtidos nestes mesmos instantes (figura 43). Para o procedimento experimental amostras da fibra F2 passaram pelo processo de polarização com durações distintas com voltagem aplicada de 5kV e sob temperatura igual à 265°C.

Para a simulação foram usadas as seguintes concentrações: 0,7ppm de Na^+ , 0,1ppm de Li^+ e os íons H_3O^+ foram injetados de forma finita em no máximo 0,8ppm.

Detalhando um pouco mais os parâmetros utilizados na simulação, os valores para a mobilidade dos íons são os seguintes: $\mu_{\text{Na}} = 2,0 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{Vs}$, $\mu_{\text{Li}} = 0,3 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{Vs}$ e $\mu_{\text{H}_3\text{O}} = 3,0 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{Vs}$. A figura 43 além de mostrar que o resultado da simulação está em acordo com o resultado experimental (curva laranja), ela mostra também a forte dependência dos resultados simulados com relação à energia de ativação quando esta tem uma variação de $\pm 5\%$ (curvas azul e preta, respectivamente). O valor da energia de ativação usado em todo o modelo foi $H = (1,237 \pm 0,01) \text{ eV}$.

Os resultados obtidos nas simulações foram fundamentais para um profundo entendimento do processo de criação do campo elétrico no interior da fibra óptica. Eles foram validados através de experimentos de caracterização em fibras ópticas polarizadas termicamente e mostraram excelente correspondência com os resultados experimentais. Com esse modelo, é possível saber qual o papel de cada íon envolvido no processo e ele permite que se altere a geometria da fibra e a

concentração dos íons envolvidos, dentre outros parâmetros, para que o valor da não-linearidade obtida na fibra óptica através da polarização térmica seja aumentado. Além disso, confirmou a hipótese de que a melhor configuração para realizar a polarização térmica é com dois ânodos (+/+) ao invés de utilizar a configuração tradicional +/- pois o campo elétrico que atravessa o núcleo é duas vezes mais intenso. O uso do modelo proposto gerou um artigo (em anexo) que foi publicado na revista Optics Express [97]. A polarização térmica não é a única forma de polarizar fibras ópticas. Uma outra possibilidade de criar um campo elétrico dentro da fibra óptica é arrancar elétrons da matriz vítrea ao invés de mover íons presentes como impurezas, como no caso da polarização térmica. Chamamos este processo de Polarização Óptica, que será mostrado na sessão 3.5.

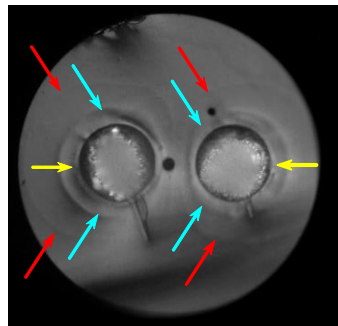


Figura 42: Identificação qualitativa dos anéis associados aos três íons tratados no modelo proposto. Após o processo de polarização, a amostra foi clivada e imersa por 45 minutos em uma solução de HF, 40% (v:v). A fotografia foi feita utilizando-se um microscópio de contraste de fase com magnificação igual à 500x. As setas vermelhas indicam a fronteira da zona de depleção de Na^+ , as setas azuis correspondem à zona de acúmulo dos íons Li^+ e as setas amarelas indicam a extensão do movimento dos íons H_3O^+ .

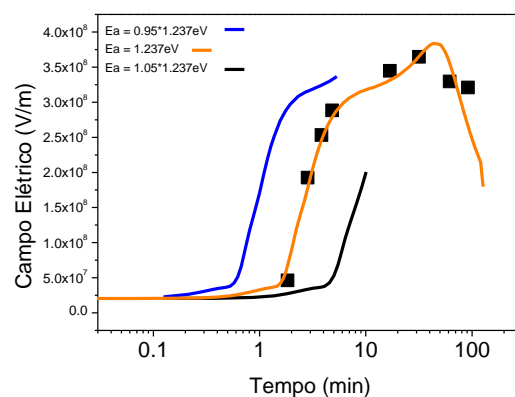


Figura 43: Comparação entre o resultado experimental (quadrados pretos) com o resultado simulado (curva laranja).

3.5. Polarização Óptica

Outra forma de se quebrar a simetria de inversão da fibra óptica é através do processo de polarização óptica. Neste caso, a gravação do campo elétrico E_{rec} não é feita pelo deslocamento de íons no interior do material mas pela liberação de elétrons do núcleo criada pela incidência de luz, na frequência visível (neste caso, $\lambda = 532 \text{ nm}$), com alta potência nessa fibra.

Os elétrons que serão responsáveis pela criação do campo elétrico no interior da fibra óptica são gerados de duas possíveis maneiras: a primeira é que existam moléculas defeituosas de SiO_2 em alguns pontos da fibra óptica. O silício é tetravalente, portanto precisa de quatro ligações químicas para ficar estável. Um defeito comum é que apenas três das quatro ligações estejam feitas e um elétron fique disponível. A luz que percorre a fibra dá energia suficiente a esse elétron e ele é arrancado da molécula. Este tipo de defeito é chamado de centro de deficiência de oxigênio (oxygen deficiency center). A segunda depende da intensidade da luz que percorre a fibra e independe da quantidade de defeitos da matriz. Caso a luz seja muito intensa, existe uma pequena possibilidade de que ocorra absorção de muitos fótons pela molécula, sendo a energia associada a este processo de múltipla absorção capaz de liberar cargas em diversos tipos de defeitos presentes no vidro. Somados estes dois efeitos, os elétrons ficam livres e, devido à ação do campo elétrico entre os eletrodos da fibra óptica (desta vez, apenas na configuração tradicional, com um cátodo e um ânodo), migram em direção ao eletrodo positivo da fibra óptica. O movimento (“arrasto”, isto é, “drift”) de elétrons no núcleo vítreo impulsionados pelo campo elétrico não é fácil porque o material é dielétrico. Em média, os elétrons livres são aprisionados e liberados novamente inúmeras vezes antes de chegarem à interface núcleo-casca. Os centros onde os elétrons são aprisionados podem ser de baixa energia (rasos) e de energia maior, onde a nova liberação é mais difícil (armadilhas profundas). Como o núcleo da fibra é dopado de germânio, essa migração é facilitada por conta da maior quantidade de defeitos no núcleo.

A polarização óptica, na realidade, não é bem descrita ainda na literatura. As situações descritas acima são hipóteses que, até hoje, explicam razoavelmente bem o processo, mas ainda longe de ser considerada uma explicação

definitiva. Até o momento, estudos afirmam que a não-linearidade de segunda ordem obtida através da polarização óptica é algumas ordens de magnitude menor que a não-linearidade obtida através da polarização térmica. Por conta disto, esta técnica não vem sendo utilizada com frequência [98]. Com o objetivo de aprofundar os conhecimentos acerca deste processo, foram feitos experimentos polarizando fibras ópticas opticamente e os resultados obtidos apontam em direção oposta aos previamente reportados na literatura. Além disso, a polarização óptica é feita em temperatura ambiente. Isso não compromete a resistência mecânica da fibra, os eletrodos não correm o risco de derreterem e partirem, causando interrupções ao longo da fibra e facilita muito trabalhar com componentes longos.

3.5.1. Esquema Experimental

Para o estudo da polarização óptica de uma fibra foi usada a configuração experimental mostrada na figura 44. A fonte de luz verde de alta potência usada para polarizar e apagar a polarização da fibra óptica é proveniente de um laser Nd:YAG, 1064 nm, Q-switched (1.2 kHz) e mode-locked (100 MHz), gerando pulsos com largura de 100 ps (5), cuja frequência é dobrada em um cristal KTP de 3 mm (6). A emissão em 1064 nm é removida do sistema utilizando um espelho dicróico (7) e um filtro KG5 (8) pois neste experimento estamos interessados apenas na luz verde.

Para a leitura dos pulsos de prova foi utilizado uma fonte de radiação com curto comprimento de coerência (1) operando em um comprimento de onda de 1.5 μm e amplificada por dois amplificadores a fibra dopada com Érbio (EDFA, em inglês) que fornecem, aproximadamente, 5 mW de emissão espontânea amplificada (ASE, em inglês) (2), conectados ao braço 1 de um acoplador 3 dB (3). Após entrar no acoplador, a luz é direcionada para o braço 2 e, com o auxílio de uma objetiva de microscópio 10x (4), é direcionada para o interferômetro Sagnac, que começa por um semi-espelho (9), em 1.5 μm , que divide o sinal em duas partes iguais. Este semi-espelho é capaz de transmitir 80% da luz verde gerada pelo laser Nd:YAG. Os elementos (7) na figura 46 são espelhos comuns.

O interferômetro Sagnac utilizado apresenta uma parte de fibra óptica e outra parte em espaço livre. Começando pela parte de fibra óptica, uma linha de atraso com uma fibra óptica monomodo (SMF28, Corning) de 20 m de comprimento (11) foi emendada em um componente, com 30 cm de comprimento, feito com a fibra com dois buracos (13), apresentado na seção 3.4.2. Um controlador de polarização mecânico (10) foi utilizado a fim de maximizar o sinal em $1.5\mu\text{m}$. A parte em espaço livre do interferômetro vai ser utilizada, também, para o acoplamento da luz verde no componente a fibra óptica, com a ajuda de duas objetivas de microscópio 10x.

O terceiro braço do acoplador está conectado à um fotodiodo InGaAs (resposta temporal de 1 ns) que por sua vez está ligado à um osciloscópio digital (14). Inicialmente, a resposta obtida no osciloscópio era muito ruidosa, mesmo com o uso de fibras ópticas com contatos angulados (FC/APC), por causa das reflexões nas lentes e na própria ponta de cada fibra óptica. Estas reflexões causavam ruído. Esse problema foi resolvido quando substituímos o diodo DFB usado no primeiro teste, em $1.5\mu\text{m}$ e com comprimento de coerência muito longo, pela fonte ASE.

A aplicação de voltagem no componente foi feita através de cabos com conexão BNC ligados a uma fonte de tensão contínua que varia de 0V até 3 kV durante o processo de polarização e, posteriormente, a um gerador de pulsos que variam de 0V até 1500V para a leitura da polarização (12).

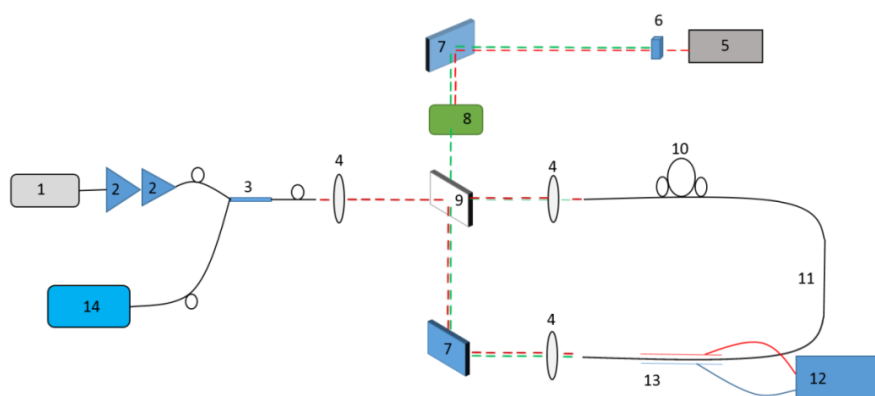


Figura 44: Esquema experimental completo. (1) Fonte de radiação com curto comprimento de coerência, (2) amplificadores ASE, (3) acoplador 3dB, (4) objetivas de microscópio 10x, (5) laser Nd:YAG, (6) Cristal KTP, (7) espelhos, (8) filtro KG5, (9) espelho dicróico, (10) controlador de polarização,

(11) 20 metros de fibra óptica SMF, (12) fonte de alta voltagem, (13) fibra óptica com eletrodos internos e (14) osciloscópio

O estudo da polarização óptica foi dividido em duas partes: escrita e apagamento.

3.5.1.1. Escrita

A escrita é a parte do experimento onde a fibra foi polarizada. A polarização foi feita com o acoplamento de luz verde, com potência aproximadamente igual à 17 mW, no componente com eletrodos. Aos eletrodos, foi aplicada voltagem igual à 3 kV, contínua, conforme mostra a figura 45. Infelizmente, por conta das limitações técnicas do experimento, não foi possível monitorar em tempo real a polarização da fibra óptica.

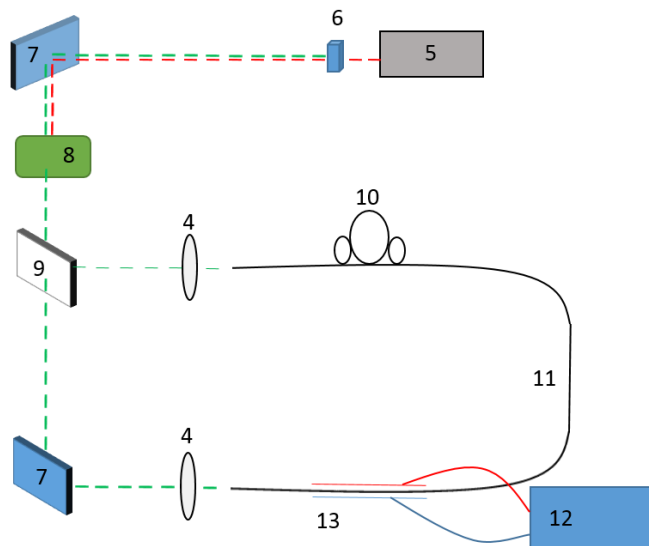


Figura 45: Esquema experimental do processo de escrita. Na escrita, a fonte de alta voltagem, identificada com o número 12, é dc e tem intensidade igual a 3 kV.

Neste caso, o monitoramento da geração de $\chi^{(2)}$ na fibra foi feito da seguinte forma: a fibra foi exposta ao verde durante um determinado tempo e então a luz verde foi bloqueada. Como a escrita foi feita usando fonte de tensão contínua, no momento da leitura foi necessário trocá-la pela fonte de pulsos elétricos, 1,5 kV. O esquema experimental que mostra o interferômetro Sagnac usado para a leitura dos pulsos ópticos é mostrado na figura 46.

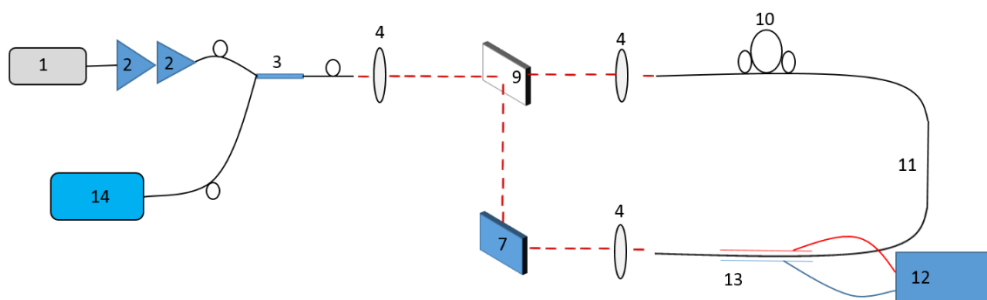


Figura 46: Esquema experimental da leitura da polarização no componente. A fonte de alta voltagem é pulsada, com pulsos de 100 ns de duração, 1.5 kV.

A física do problema fica mais aparente quando descrevemos a amplitude do pulso óptico, visto no osciloscópio em termos da susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$. Então, de maneira semelhante ao caso das fibras ópticas polarizadas termicamente, foi produzido um gráfico relacionando a amplitude do pulso lido no osciloscópio com a voltagem aplicada, mostrado na figura 47.

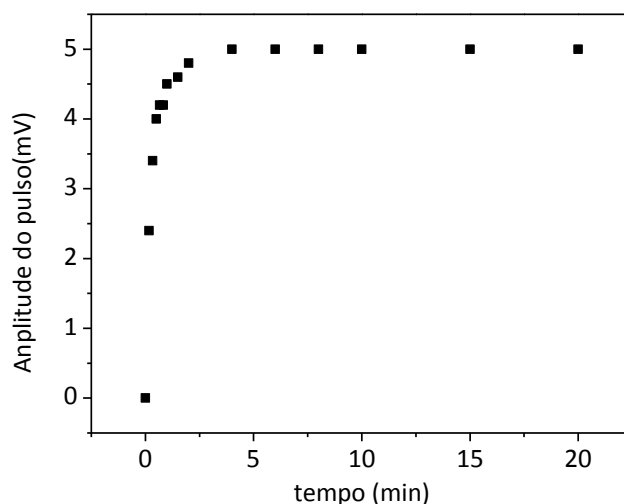


Figura 47: Gráfico que mostra o aumento da amplitude do pulso lido no osciloscópio pelo tempo de exposição do componente à luz verde ($P = 17\text{mW}$).

Nota-se da Fig. 47 que a não-linearidade de segunda ordem cresce em poucos minutos e satura em um valor máximo. Para converter o gráfico amplitude do pulso óptico x tempo em um gráfico de $\chi^{(2)}$ em função do tempo teremos de recorrer à equação (76), reproduzida abaixo.

$$\Delta n = \frac{1}{2n_0} [\chi^{(2)} E + \chi^{(3)} E^2 + \dots] \quad (76)$$

Levando em conta apenas o primeiro termo entre colchetes:

$$\Delta n = \frac{1}{2n_0} [\chi^{(2)} E] \quad (96)$$

Logo, substituindo (96) em (65) temos a diferença de fase em função de $\chi^{(2)}$.

$$\Delta\varphi = \frac{\pi L}{\lambda n_0} \chi^{(2)} E \quad (97)$$

$$\Delta\varphi = \frac{\pi L}{d\lambda n_0} \chi^{(2)} V \quad (98)$$

O parâmetro mais importante na caracterização do quanto não-linear é o componente é a voltagem necessária para causar uma defasagem de π rad na onda, conhecida por V_π . Através da equação 98 conclui-se que:

$$V_\pi = \frac{d\lambda n_0}{\chi^{(2)} L} \quad (99)$$

Para continuar a dedução de como converter a amplitude do pulso óptico lido no osciloscópio em valores de $\chi^{(2)}$ é preciso observar o comportamento da amplitude do pulso em função da voltagem aplicada, como mostra a figura 48.

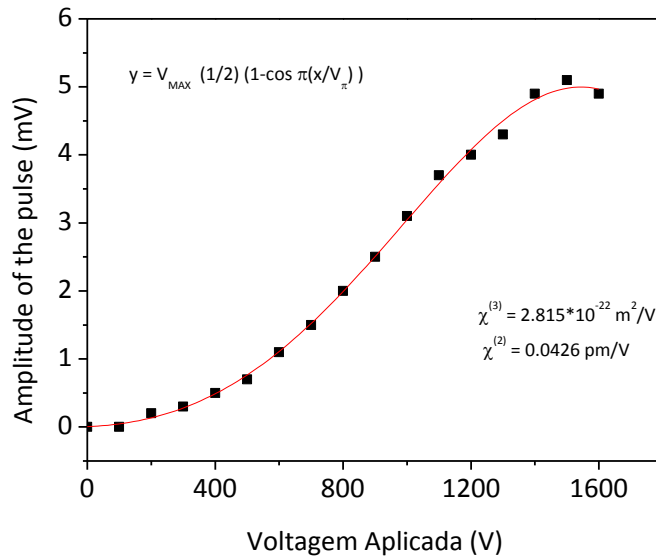


Figura 48: A amplitude do pulso em função da voltagem aplicada ao componente (quadrados pretos). Observa-se que $V_\pi = 1550\text{V}$. A curva vermelha é o ajuste feito usando a função $y = 0,5V_{MAX} \left[1 - \cos\left(\pi \frac{x}{V_\pi}\right)\right]$.

A função que ajusta os dados experimentais é do tipo:

$$V_{DET} = 0,5V_{MAX} \left[1 - \cos\left(\pi \frac{V_{APP}}{V_{\pi}}\right) \right] \quad (100)$$

onde V_{DET} é a amplitude do pulso medida no osciloscópio, V_{MAX} é a máxima amplitude do pulso medida no osciloscópio, V_{APP} é a voltagem aplicada ao componente. Reescrevendo a equação (100) para evidenciar V_{π} temos:

$$V_{\pi} = \pi V_{APP} \left[\arccos\left(1 - 2 \frac{V_{DET}}{V_{MAX}}\right) \right]^{-1} \quad (101)$$

Substituindo (99) em (101):

$$d\lambda n_0 (\chi^{(2)} L)^{-1} = \pi V_{APP} \left[\arccos\left(1 - 2 \frac{V_{DET}}{V_{MAX}}\right) \right]^{-1} \quad (102)$$

Conclui-se que:

$$\chi^{(2)} = d\lambda n_0 (L\pi V_{APP})^{-1} \arccos\left(1 - 2 \frac{V_{DET}}{V_{MAX}}\right) \quad (103)$$

Através da equação (103) é possível converter o gráfico que mostra a variação temporal da amplitude do pulso medido no osciloscópio (figura 47) em um gráfico que mostra a evolução temporal de $\chi^{(2)}$, mostrada na figura 49. É possível ver que a não-linearidade aumenta muito rapidamente e em apenas 5 minutos atinge o ponto de saturação que é $\chi^{(2)} = 0,0426$ pm/V.

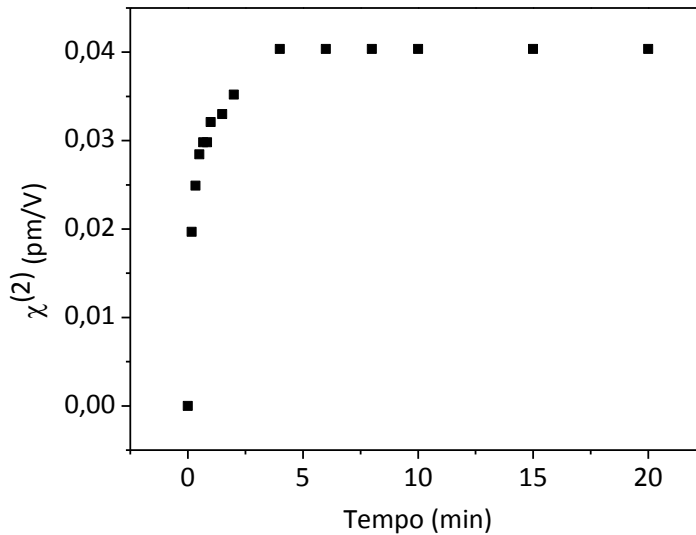


Figura 49: Variação da susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$ no tempo.

A figura 50 mostra o resultado do monitoramento do aumento de $\chi^{(2)}$ conforme o tempo de exposição do componente à luz verde com a potência original de 17 mW (em preto) e usando metade da potência (em vermelho). Como

é possível observar, o fato de reduzir a potência do verde fez com que o processo de polarização ficasse muito mais lento. Entretanto, o valor da susceptibilidade de segunda ordem é o mesmo ao final do processo.

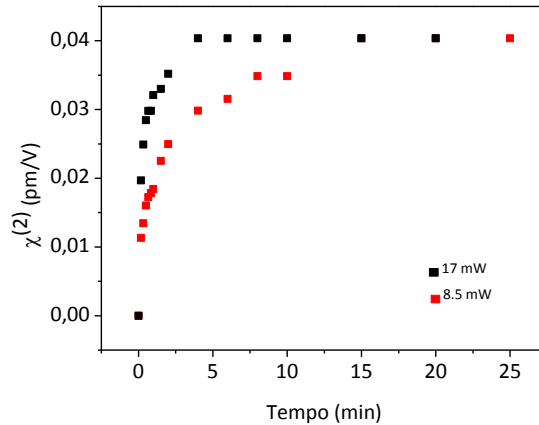


Figura 50: Variação de $\chi^{(2)}$ com o tempo de exposição do componente à luz verde em diferentes potências.

O processo de escrita foi repetido muitas vezes e se mostrou ser bastante reprodutível. Mesmo após múltiplas escritas, o valor de $\chi^{(2)}$ obtido foi sempre o mesmo ($\chi^{(2)} = 0,0426 \text{ pm/V.}$). A seguir, será mostrado o processo de apagamento da polarização através da exposição do componente à luz verde sem a aplicação de voltagem contínua. Este estudo teve a vantagem de poder ser monitorado em tempo real, no osciloscópio, através da aplicação dos pulsos elétricos de leitura no componente.

3.5.1.2. Apagamento

O esquema experimental para a realização do apagamento e o monitoramento em tempo real é o descrito na figura 44. Os resultados mostrados na seção anterior e os resultados que serão apresentados nesta seção mostram que o processo de polarização é reversível, ou seja, a fibra pode ser polarizada e depolarizada múltiplas vezes, sendo que o valor da não-linearidade da fibra obtido em cada processo de polarização é o mesmo. Entretanto, uma característica importante da fibra óptica muda quando exposta ao verde.

A fibra óptica, assim como qualquer material com simetria de inversão, não apresenta de forma natural a susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$, como descrito nas seções anteriores. Então, os primeiros efeitos não-lineares possíveis são os de terceira ordem, como o efeito Kerr, onde a mudança de fase é em função do quadrado do campo elétrico aplicado na fibra. A figura 51 mostra a resposta óptica da fibra antes de ser exposta à luz verde à aplicação do pulso elétrico de 1,5kV.

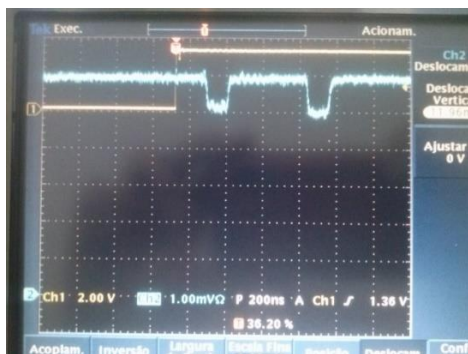


Figura 51: Demonstração do efeito Kerr no componente a fibra ótica, antes da exposição à luz verde, devido à aplicação de um pulso elétrico de 1,5 kV, 100 ns.

O passo seguinte à verificação experimental do efeito Kerr foi monitorar o que acontece com o sinal quando a fibra é exposta ao verde. Em princípio, o sinal Kerr deveria ser exatamente o mesmo. Entretanto, foi possível ver que, ao expor a fibra à luz verde, o efeito Kerr “desapareceu”, como mostra a figura 52.

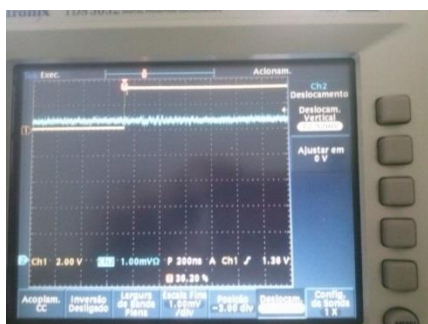


Figura 52: Efeito Kerr após aproximadamente 2 minutos de exposição da fibra à luz verde. Os pulsos mostrados na figura 51 deixaram de existir.

A provável explicação para o “desaparecimento” do Efeito Kerr é o aumento da voltagem necessária para que os pulsos voltem a ser vistos no osciloscópio. Em outras palavras, pode-se dizer que a liberação das cargas devido à passagem da luz verde intensa pelo núcleo causou a diminuição do valor da susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$, provocando um alargamento da parábola correspondente à mudança de fase provocada pela aplicação de uma tensão V entre os eletrodos do componente (figura 41).

O apagamento da polarização óptica é feito quando acopla-se luz verde em alta potência no componente polarizado durante algum tempo, sem a aplicação de um campo elétrico externo DC. Com isso, as cargas que estavam concentradas na interface revestimento-núcleo no componente voltam a se rearranjar com os buracos deixados para trás quando ocorreu a escrita.

Assim como no processo de escrita, a luz verde vinda do laser ND:YAG será acoplada no componente utilizando uma objetiva 10x. Para o monitoramento, será utilizado simultaneamente o interferômetro Sagnac descrito anteriormente, mantendo-se o pulso elétrico com $V_{pp} = 1500V$. A figura 53 mostra a dinâmica do processo de apagamento da não-linearidade do componente a fibra óptica.

Em $t = 0s$, o pulso lido no osciloscópio tem intensidade máxima. Quando o cronômetro é disparado e a luz verde entra no componente vê-se que a intensidade do pulso cai muito rapidamente, atingindo 20% do seu valor inicial em apenas 55s. A partir deste instante o decaimento se torna muito mais lento e a não-linearidade da fibra óptica deixa de existir após aproximadamente 4 minutos. Percebe-se também a ausência do Efeito Kerr, citada anteriormente. Medindo a amplitude do pulso através da figura 53, foi possível construir um gráfico mostrando como a não-linearidade do componente varia no tempo, mostrado na figura 54.

Ainda não existe uma explicação concreta para fundamentar a dinâmica de escrita e apagamento da não-linearidade de segunda ordem nas fibras ópticas. Muitos grupos têm trabalhado neste tema ao longo dos anos mas nenhum deles conseguiu preencher esta lacuna de forma eficiente. Um modelo que é usado na tentativa de explicar este processo foi apresentado por Ouellette et al [99]. Neste trabalho, os autores estudaram o cancelamento polarização óptica em fibras ópticas através da diminuição da potência do segundo harmônico em fibras ópticas

após o processo de escrita. A explicação que este estudo dá para a dinâmica do processo é a de que descrever de forma bem sucinta o modelo/experimento do Ouellette no caso da escrita, cargas presentes na banda de condução (elétrons e/ou buracos) são excitadas durante a preparação da fibra óptica e se movem na direção do campo elétrico dc criado pela mistura do comprimento de onda fundamental e do segundo harmônico, acumulando-se ao redor do núcleo da fibra. Já o apagamento, a luz verde ioniza as cargas e o movimento delas devido ao campo elétrico interno dc é feito de forma a restaurar a neutralidade da fibra, ou seja, neutralizar a distribuição dessas cargas na fibra óptica.

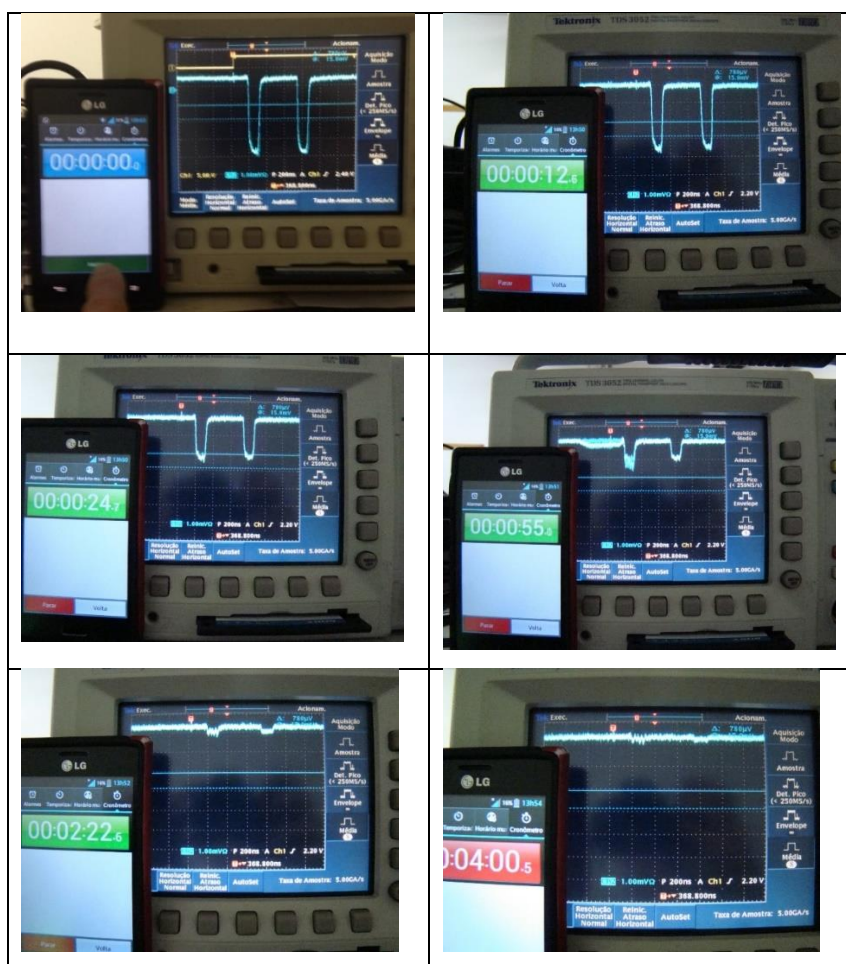


Figura 53: Dinâmica do processo de apagamento. Intensidade do pulso lida no osciloscópio em diferentes instantes.

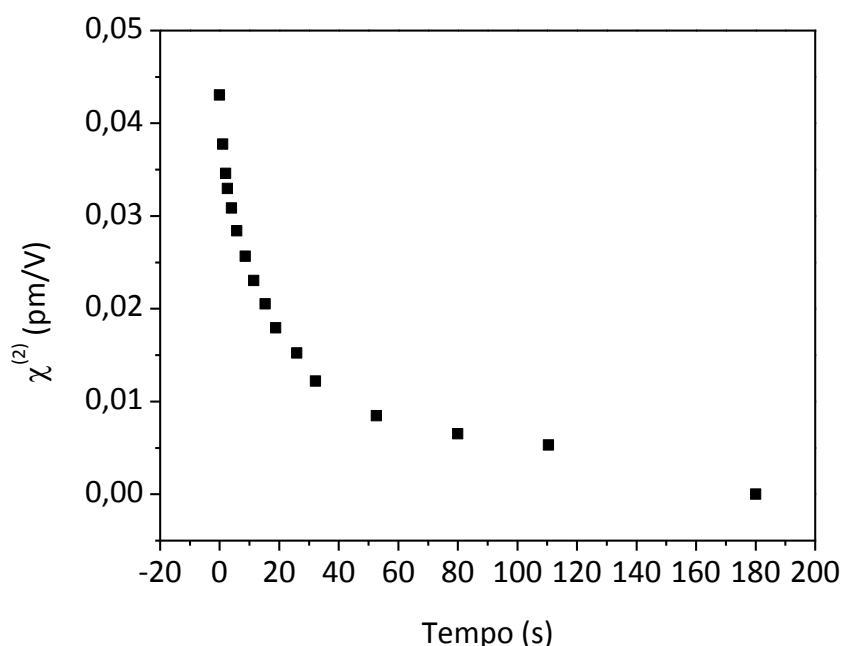


Figura 54: Gráfico que mostra a variação da não-linearidade versus tempo de exposição do componente à luz verde.

Adaptando este modelo ao nosso experimento, a escrita acontece através do movimento dos elétrons liberados no núcleo da fibra pela interação com a luz verde de alta intensidade. Os elétrons se movem na direção do campo elétrico dc gerado pela aplicação de voltagem aos eletrodos da fibra e se concentram na interface núcleo-casca, onde o campo óptico e a mobilidade das cargas caem a zero. Esse deslocamento faz com que um campo elétrico, também dc, seja criado através do núcleo da fibra. O apagamento, por sua vez, acontece porque, ao interagir novamente com a luz verde, mas agora sem a presença de um campo dc externo, os elétrons vão se mover de forma a neutralizar o campo elétrico interno criado no processo de escrita.

A interpretação dos resultados do experimento apresentado aqui ainda está em andamento, buscando uma explicação complementar às que existem sobre o processo de polarização óptica.

3.5.2. Conclusões

Fazendo uso do programa COMSOL Multiphysics® foi construído um modelo para descrever como é possível que um campo elétrico seja gravado em

fibras ópticas que trata pela primeira vez, detalhadamente, da presença de três íons distintos (H_3O^+ , Na^+ e Li^+). A participação de cada um deles no processo de polarização da fibra foi descrita e discutida em detalhes. O modelo foi validado comparando seus resultados aos resultados experimentais com bastante precisão e com ele foi possível entender a dependência do processo de polarização com relação aos diferentes fatores, tais como voltagem aplicada, temperatura e concentração iônica. Esses resultados mostram como é possível otimizar o processo e também que se as concentrações de íons são baixas, o aumento da voltagem durante o processo não afeta o valor final do campo elétrico gravado na fibra, confirmando o que já havia sido relatado em outros estudos.

Entretanto, este modelo, apesar de fornecer uma quantidade muito grande de informações, possui algumas limitações que merecem consideração:

1 - Não foi possível saber com exatidão qual é a quantidade de íons presentes nas fibras ópticas utilizadas nem como eles estão distribuídos. No modelo foi utilizado o caso mais simples que é a distribuição uniforme dos íons por toda a fibra e diferentes concentrações foram testadas;

2 - Os valores das mobilidades dos íons e da energia de ativação encontrados na literatura variam muito. Como foi mostrado, mesmo pequenas variações em algum dos muitos parâmetros envolvidos neste modelo modificam bastante o resultado final da simulação;

3 - A barreira criada na interface núcleo-revestimento faz com que a entrada e saída dos íons da região do núcleo da fibra seja dificultada. Porém, o modelo proposto omite este fato;

4 - O modelo omite o fato de que, na realidade, a distribuição de espécies hidrogenadas (H_2O e H_3O^+ , por exemplo) não é uniforme e que o valor da susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$ também é não-uniforme.

5 - Foi considerado que a junção entre os eletrodos metálicos e a superfície dos buracos da fibra óptica é do tipo ôhmica para ambas as polaridades independentemente do valor da voltagem aplicada, o que pode não ser verdade em todos os casos.

Apesar disso, como já foi mencionado, o modelo consegue descrever de forma muito precisa toda a dinâmica dos íons e o valor da não-linearidade obtida ao fim do processo de polarização quando é feita a comparação com os resultados experimentais.

Utilizando os conhecimentos sobre a polarização térmica, foi possível obter componentes eletro-ópticos com alta não-linearidade ($\chi^{(2)} = 0,296$ pm/V), sendo este uma excelente alternativa aos materiais eletro-ópticos existentes no mercado.

O experimento de estudo da polarização óptica, visando entender o processo de escrita e de apagamento da não-linearidade em fibras ópticas, ainda não está concluído e a explicação da dinâmica de escrita e apagamento da não-linearidade de segunda ordem em fibras ópticas permanece em aberto.

4

Conclusões Gerais

Neste trabalho a versatilidade do uso de fibras ópticas em sensoriamento e o estudo da indução de não linearidade de segunda ordem em fibra foi investigada, utilizando-se fibras ópticas em biossensoriamento e na indução de uma não-linearidade de segunda ordem para a construção de dispositivos sensores. O biossensor proposto tem por finalidade diagnosticar uma das doenças com maior incidência em países tropicais: a Dengue. Foi construído um sensor a fibra óptica que potencialmente é capaz de diagnosticar, num tempo curto, a presença do vírus da Dengue no sangue de um paciente infectado. Esse sensor usa nanopartículas de ouro, depositadas na extremidade de uma fibra óptica, que foram funcionalizadas com os anticorpos da Dengue (anti-NS1). O elemento sensor é de baixo custo, descartável e foi preparado em 5 etapas bastante simples. A detecção do antígeno NS1 produz resultados precisos em 1 hora apenas, com possibilidade de que este tempo seja ainda menor. Foi mostrado que o sensor é capaz de detectar e quantificar a presença do antígeno NS1 com sensibilidade de $43\text{nm}/(\text{ng}/\text{mm}^2)$. O limite de quantificação do antígeno NS1 foi estimado em $0,074\mu\text{g}/\text{ml} = 1,54\text{nM}$. Considerando que o nível de proteínas do vírus da dengue secretadas no sangue de uma pessoa infectada na fase aguda da doença está entre 0,04 e $2\mu\text{g}/\text{ml}$, o sensor proposto pode ser uma valiosa ferramenta para diagnóstico precoce da dengue, através do sensoriamento do antígeno NS1 em amostras vindas de pacientes que clinicamente exibem os sintomas relacionados à dengue. Em trabalhos futuros será investigada a possibilidade de associar a utilização de endoscopia com o sensor. Nesta etapa será testado também se o sensor detecta a presença do antígeno NS1 em amostras sorológicas, com a realização de testes in-vivo utilizando amostras de sangue de pacientes infectados, pois até agora foram realizados testes apenas com soluções feitas em laboratório..

Outra vertente do trabalho é a possibilidade de se realizar modificações estruturais nas fibras ópticas com o intuito de alterar as propriedades ópticas da sílica. Através da técnica de polarização térmica, é possível gravar campos elétricos da ordem de 10^8 V/m no núcleo da fibra óptica. O trabalho de tese, aqui descrito, apresenta um estudo detalhado da polarização térmica em fibras ópticas através de simulações, utilizando o software COMSOL Multiphysics®, considerando-se os diversos parâmetros envolvidos e geometrias diferentes de fibras, visando a obtenção de uma alta não-linearidade de segunda ordem. Pela primeira vez, um modelo em 2D e envolvendo três diferentes íons foi proposto para descrever o mecanismo da polarização térmica. Além do mais, experimentos foram realizados a fim de se entender o mecanismo presente neste processo de polarização face aos resultados obtidos pela simulação.

Os resultados obtidos nas simulações foram fundamentais para o entendimento do processo de criação do campo elétrico no interior da fibra óptica. Eles foram validados através de experimentos de caracterização em fibras ópticas polarizadas termicamente e mostraram excelente correspondência com os resultados experimentais. Além disso, confirmou o resultado obtido em outros estudos de que, em baixas concentrações, a temperatura aplicada na fibra óptica não altera o valor final da não-linearidade obtida, em primeira aproximação. Com esse modelo, é possível saber qual o papel de cada íon envolvido no processo e ele permite que se altere a geometria da fibra e a concentração dos íons envolvidos, dentre outros parâmetros, para que o valor da não-linearidade obtida na fibra óptica através da polarização térmica seja aumentado.

Buscou-se, também, entender o papel dos portadores de cargas presentes no material no processo de geração de não-linearidade de segunda ordem realizando-se experimentos de polarização óptica.

Quanto à polarização em fibras ópticas, ainda há muito a ser feito. O estudo do processo de polarização térmica, através do modelo computacional apresentado, permite a criação de novas geometrias de fibras ópticas a fim de se obter não-linearidade ainda mais alta, tornando os componentes polarizados ferramentas ainda mais poderosas. Já o estudo da dinâmica de polarização e despolarização das fibras ópticas através do experimento de polarização óptica segue em andamento na busca de um completo entendimento sobre a dinâmica do processo. Como trabalhos futuros, além da explicação do processo de polarização

óptica, serão necessários testes para explicar o “desaparecimento” do Efeito Kerr após o guiamento de luz verde intensa no núcleo da fibra.

5

Referências Bibliográficas

- 1 [http:// videos.ebc.com.br/vod/02/02f01f4037478b55792c8c6b07d85ef7.mp4](http://videos.ebc.com.br/vod/02/02f01f4037478b55792c8c6b07d85ef7.mp4)
- 2 <http://www.fiocruz.br/rededengue/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=33&sid=12>
- 3 HALSTEAD, S. B., Dengue. **The Lancet**, v. 370, n. 9599, p. 1644-1652, 2007.
- 4 World Health Organization (WHO), Fact Sheet, v. 117, 2012.
www.who.int/mediacentre/factsheets/fs117/en/
- 5 BHATT, S. et al., The Globas Distribuition Of Dengue,**Nature**, v. 496, p. 504-507, 2013.
- 6 MARTINS, V. E. P. et al., Correction: Occurrence of Natural Vertical Transmission of Dengue-2 and Dengue-3 Viruses in Aedes aegypti and Aedes albopictus in Fortaleza, Ceará, Brazil,**Plos One**, v. 7, p. 1 – 9, 2012.
- 7 BLACKSELL, S. D., Commercial Dengue Rapid Diagnostic Tests for Point-of-Care Application: Recent Evaluations and Future Needs?,**Journal of Biomedicine and Biotechnology**, v. 2012, p. 1-12, 2012.
- 8 PEELING, R. W. et al, Evaluation of diagnostic tests: dengue,**NatureReviews Microbiology**,v.8, p. S30 – S37, 2010.
- 9 SAMUEL, P. P. e TYAGI, B. K., Diagnostic methods to detect and isolate dengue viruses from vector mosquitoes: a review, **Indian Journal of Medical Research**,. v. 123, p. 615-618, 2006.
- 10 HUHTAMO, E. et al., Novel Flaviviruses from mosquitoes: Mosquito-specific evolutionary lineages within the phylogenetic group of mosquito-borne flaviviruses,**Journal of Clinical Vorology**, v. 47, p. 49-53, 2010.

- 11 HUY, T. Q. et al, **Talanta**, A novel biosensor based on serum antibody immobilization for rapid detection of viral antigens, v.86, p. 271-277, 2011.
- 12 ALCON, S. et al., **Journal of Clinical Microbiology**, v.40, p.376-381, 2002.
- 13 Centers for Disease Control and Prevention (CDC), Dengue Homepage, (2010), www.cdc.gov/dengue/clinicalLab/laboratory.html
- 14 DIAS, A. C. M. S. et al., **Biosensors and Bioelectronics**, A sensor tip based on carbon nanotube-ink printed electrode for the dengue virus NS1 protein, v. 44, p. 216-221, 2013.
- 15 OLIVEIRA, M. D. L. et al., **Sensors and Actuators B: Chemical**, Detection of dengue virus serotypes on the surface of gold electrode based on Cratylia mollis lectin affinity. v. 155, p. 789-795, 2011.
- 16 FIGUEIREDO, A. et al., Electrical Detection of Dengue Biomarker Using Egg Yolk Immunoglobulin as the Biological Recognition Element. **Nature**, v. 5, p. 7865-1 – 7865-5, 2015.
- 17 SU, C. C. et al., Development of immunochips for the detection of viral dengue antigens. **Analytica Chimica Acta**, v. 479, p.117-123, 2003.
- 18 CAVALCANTI, I. T., A disposable chitosan-modified carbon fiber electrode for dengue virus envelope protein detection. **Talanta**, v. 91 p.41–46, 2012.
- 19 ATIAS, D. et al., Chemiluminescent optical fiber immunosensor for the detection of IgM antibody to dengue virus in humans. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.140, p. 206-215, 2009.
- 20 CHAN, K. et al., Feasibility study of long period grating as an optical biosensor for dengue virus detection - an alternative approach to dengue virus screening, in **Proceedings of 2010 IEEE EMBS Conference on Biomedical Engineering & Sciences (IECBES 2010, Kuala Lumpur, Malaysia, 2010)**, p. 38–42, 2010.

- 21 CHEN, L. H., et al., Label-free fiber-optic interferometric immunosensors based on waist-enlarged fusion taper. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 178, p. 176–184, 2013
- 22 SOUZA, L. M. et al, Efficacy of photodynamic therapy against larvae of *Aedes aegypti*: confocal microscopy and fluorescence-lifetime imaging. **Proceedings of SPIE**. v. 8947, p. 89472D-1 – 89472D-9.
- 23 HAES, A. J. e VAN DUYNE, R. P., A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 379(7-8), p. 920–930, 2004.
- 24 GOUVÊA, P. M. P. et al, Internal specular reflection from nanoparticle layers on the end face of optical fibers. **Journal of Applied Physics**, v. 109, p. 103114, 2011.
- 25 SCHASFOORT, R. B. M e TUDOS, A. J., **Handbook of Surface Plasmon Resonance**, RSC Publishing, 2008.
- 26 MAIER, S. A. **Plasmonics: Fundamentals and Applications**, Springer, 2007.
- 27 VAN GENT, J. et al., Optimization of a chemo-optical surface plasmon resonance based sensor. **Applied Optics**. v. 29, p. 2843-2489, 1990.
- 28 MELENDEZ, J. et al., Development of a Surface Plasmon Resonance Sensor for Commercial Applications. **Sensors and Actuators B**, v. 38-39, p. 375-379, 1997.
- 29 WOOD, R. W., On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. **Philosophical Magazine**, XLII, v. 4, p. 396-402, 1902.
- 30 MAXWELL-GARNETT, J. C., Colours in metal glasses and in metallic films. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v.203, p. 385-403, 1904.
- 31 MAXWELL-GARNETT, J. C., Colours in metal glasses and in metallic films, in metallic films, and in metallic solutions II. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v.205, p. 237-288, 1906.
- 32 MIE, G., A contribution to the optics of turbid media: Special colloidal metal solutions. **Annalen der Physik**, v. 25, p. 377-445, 1908.

- 33 PINES, D., Collective Energy Losses in Solids.**Reviews of Modern Physics**, v. 28, p. 184-198, 1956.
- 34 HUBER, J. A. et al., **Nanoscape**, Using Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) for Biosensing Applications. v. 3, p. 39-47, 2006.
- 35 KOMATSU, H. et al, **Science and Technology of Advanced Materials**, SPR sensor signal amplification based on dye-doped polymer particles. v. 7, p. 150-155, 2006.
- 36 MATSUI, J. et al., **Analytical Chemistry**, SPR Sensor Chip for Detection of Small Molecules Using Molecularly Imprinted Polymer with Embedded Gold Nanoparticles. c. 77, p. 4282-4285, 2005.
- 37 DEL ROSSO, T. et al., **Optics Express**, Accurated and simultaneou measurement of thickness and refractive index of thermally evaporated thin organic films by surfasse plasmon resonance spectroscopy. v. 22, p. 18914-18923, 2014.
- 38 BRONGERSMA, M. L. e KIK, P. G., **Surface Plasmon Nanophotonics**, Springer, 2007, 271p.
- 39 FUN, M. **Fabrication, Modification and Self-assembly of Metallic Nanoparticles for Localized Surface Plasmon Resonance and Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy Applications**, University of Victoria, 2010. Tese de Doutorado.
- 40 BARNES, W. L. et al. Surface Plasmon Subwavelength Optics.**Nature**, v.424 (6950), p. 824-830, 2003.
- 41 BAIAD, M. D. et al., Surface plasmon resonance sensor with a doble-clad fiber coupler and cladding modes excited by a tilted fiber Bragg gratting. **Optics Letters**, v. 38, p. 4911-4914, 2013.
- 42 WILLETS, K.A. eVAN DUYNE, R.P., Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. **Annual Reviews Physical Chemistry**,v. 58, p. 267-297, 2007.

- 43 HAES, A. J. e VAN DUYNE, R.P., An Unified View of Propagating and Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.379, p. 920-930, 2004.
- 44 BURDA, C. et al., Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. **Chemical Reviews**, v. 105 (4), p. 1025-1102, 2005.
- 45 DANIEL, M. C. and ASTRUC, D., Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-size-related Properties, and Applications Toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 293 – 346, 2004.
- 46 HUTTER, E. and FENDLER, J. H., Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance. **Advanced Materials**, v. 16, p.1685 – 1706, 2004.
- 47 DYKMAN, L. and KLEBTSOV, N., Gold Nanoparticles in Biomedical Applications: Recent Advances and Perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 2256 – 2282, 2012.
- 48 NEUZIL, P. and REBOUD, J., Palm-Sized Biodetection System Based on Localized Surface Plasmon Resonance. **Analytical Chemistry**, v.80, p. 6100 – 6103, 2008.
- 49 VON MALTZAHN, G. et al, Computationally guided photothermal tumor therapy using long-circulating gold nanorod antennas. **Cancer Research**, v. 69, p. 3892 – 3900, 2009.
- 50 HAES, A. J., et al, A Localized Surface Plasmon Resonance Biosensor: First Steps Towards na Assay to Alzheimer's Disease. **Nano Letters**, v. 4, p. 1027-1034, 2004.
- 51 ROMANI, E. C. et al, Gold nanoparticles on the surface of soda-lime glass: morphological, linear and nonlinear optical characterization. **OpticsExpress**, v. 20, p. 5429-5439, 2012.
- 52 KINNIBURGH, D. G., General Purpose Adsorption Isotherms. **Environmental Science and Technology**, v. 20, p. 895-904, 1986.

- 53 BARRIOS, C. A. et al, Label-free optical biosensing with slot-waveguides. **Optics Letters**, v. 33, p. 708-710, 2008.
- 54 VASQUEZ, S. et al, Kinetics of dengue virus NS1 protein in dengue 4-confirmed adult patients. **Diagnostic Microbiology and Infectious Disease**, v. 68, p. 46-49, 2010.
- 55 GEDDES, N. J. et al, Immobilisation of IgG onto gold surfaces and its interaction with anti-IgG studied by surface plasmon resonance. **Journal of Immunological Methods**, v. 175, p. 149-160, 1994.
- 56 MAGUIS, S. et al, Biofunctionalized tilted Fiber Bragg Gratings for label-free immunosensing. **Optics Express**, v. 16, p. 19049-19062., 2008.
- 57 CAMARA, A. R. et al, Dengue immunoassay with an LSPR fiber optic sensor. **Optics Express**, v. 21, p. 27023-27031, 2013.
- 58 <http://revistapesquisa.fapesp.br/2014/02/12/avancos-nos-diagnostics/>
- 59 KASHYAP, R., Poling of Glasses and Optical Fibers, in **Fiber Bragg Gratings**, 2nd ed. Academic Press, 2010.
- 60 NADJAKOV, G., Sur Une Nouvelle Espece de Polarization Permanente des Dielectriques. **Comptes rendus de l'Academie des Sciences a Paris**, v. 204, p. 1865 – 1866.
- 61 NABIEV, G. A., The photoelectret state without external polarizing field in silver-doped silicon films. **Technical Physics Letters**, v. 33, p. 851-852, 2007.
- 62 ANDREICHIN, R., High-field polarization, photopolarization and photoelectret properties of high-resistance amorphous semiconductors. **Journal of Electrostatic**, v. 1, p. 217-230, 1975.
- 63 ÖSTERBERG, U. and MARGULIS, W., Dye laser pumped by Nd:YAG laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber. **Optics Letters**, v.11, p. 516-518, 1986.

- 64 BOYD, R. W., **Nonlinear Fiber Optics**, 3rded, Academic Press, 2008.
- 65 FRANKEN, P. A. et al, Generation of Optical Harmonics. **Physical Review Letters**, v. 7, p. 118–119, 1961.
- 66 GÖPPERT-MAYER, M. et al, Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. **Annalen der Physik**, v. 401, p. 273–294, 1931.
- 67 AGRAWAL, G. P., **Nonlinear Fiber Optics**, 3rd ed., Academic Press, 2001.
- 68 MIZUNAMI, T., Two-photon absorption coefficient measurements in hydrogen-loaded germanosilicate optical fiber. **Optics Communications**,v. 162, p. 85–90, 1999.
- 69 TERHUNE, R. W. and WEINBERGER, D. A., Second Harmonic Generation in Fibers. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 4, p. 661 – 674, 1987.
- 70 KASHYAP, R., Phase Matched Periodic Electric Field Induced Second Harmonic Generation in Optical Fibers.**Journal of the Optical Society of America B**, v. 6, p. 313 – 328, 1989.
- 71 STOLEN, R. H. and ASHKIN, A.,Optical Kerr effect in glass waveguide. **AppliedPhysicsLetters**, v. 22, p. 294 – 296, 1973.
- 72 POCKELS, F.,Über den Einfluß des elektrostatischen Feldes auf das Optische Verhalten Piezoelektrischer Kristallen. **Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen**,v. 39, p. 1 – 204, 1894.
- 73 SUTERA, S. P. and SKALAK, R.,The History of Poiseuille's Law. **AnnualReview of Fluid Mechanics**, v. 25, p. 1-19., 1993.
- 74 MALMSTRÖM, M. et al,Pulse Selection at 1MHz with Electrooptic Fiber Switch. **Optics Express**, v. 20, p. 9465-9470, 2012.

- 75 ALLEY, T. G. et al, Secondary ion mass spectrometry study of space-charge formation in thermally poled fused sílica. **Journal of Applied Physics**, v. 86, p. 6634 – 6640, 1999.
- 76 QUIQUEMPOIS, Y. et al, Zero-potential conditions in thermally poled sílica samples: evidence of a negative electric field outside the depletion layer. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 22, p. 598-604, 2005.
- 77 MYERS, R. A., Large Second Order Non-linearity in Poled Fused Silica. **Optics Letters**, v. 16, p. 1732-1734, 1991.
- 78 KUDLINSKI, A. et al, Bragg Gratings, Photosensitivity, and Poling in Glass Waveguides. **Technical Digest of Optical Society of America**, paper TuC3, 2003.
- 79 GARCIA, F. et al, Inducing a large second order optical nonlinearity in soft glasses by poling. **Applied Physics Letters**, v. 72, p. 3252-3254, 1998.
- 80 MYRÉN, N. Tese de Doutorado, **Poled Fibers Devices**, Kungliga Tekniska Högskolan, 2005.
- 81 ALLEY, T. G. et al, Space-charge dynamics in thermally poled fused sílica. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 242, p. 165-176, 1998.
- 82 TRIQUES, A. L. C. et al, Time evolution of depletion region in poled sílica. **Applied Physics Letters**, v. 76, p. 2498 -2950, 2003.
- 83 KUDLINSKI, A. et al, Why the thermal poling could be innefficient in fibres. **30th European Conference on Optical Communication ECOC**, Stockholm, Sweden, v. 2, p. 236–237, 2004.
- 84 KUDLINSKI, A. et al, Modeling of the $\chi^{(2)}$ susceptibility time-evolution in thermally poled fused silica. **Optics Express**, v. 13, p. 8015- 8024, 2005.
- 85 MARGULIS, W. et al, Who needs a cathode? Creating a second-order nonlinearity by charging glass fiber with two anodes. **Optics Express**, v. 17, p. 15534-15540, 2009.

- 86 <http://www.qsil.com/en/material.html>
- 87 FOKINE, M. et al, **30th European Conference on Optical Communication ECOC**, Stockholm, Sweden, v. 1, p. 43-44, 2004.
- 88 FACCIO, D. et al, Dynamics of the second-order nonlinearity in thermally poled silica glass. **Applied Physics Letters**, v. 79, p. 2687-2689, 2001.
- 89 PETROV, M. I. et al, Polarization of glass containing fast and slow ions. **Journal of Applied Physics**, v. 112, p. 043101-1 – 043101-8 , 2012.
- 90 CARLSON, D. E. et al, Ion depletion of glass at a blocking anode: II, properties of ion-depleted glasses. **Journal of American Ceramic Society**, v. 57 p. 295 -, 1974.
- 91 NA, H. and FLEMMING, S., Investigating the Effectiveness of Thermally Poling Optic Fibers with Various Internal Electrodes Configurations. **Optics Express**, v. 20, p. 7436-7444, 2012.
- 92 VON HIPPEL, A. et al, Photocurrent, space-charge buildup and field emission in alkali halide crystals. **Physical Review**, v. 91 p. 568 - , 1953.
- 93 TAKEBE, H. Effect of Poling Conditions on Second-Harmonic Generation in Fused Silica. **Optics Letters**, v. 21, p. 468-470, 1996.
- 94 LIU, A. C. et al, Improved nonlinear coefficient (0.7 pm/V) in silica thermally poled at high voltage and temperature. **Electronic Letters**, v. 36, p. 555-556, 2000.
- 95 MYERS, R. A. et al, Temporal and spectral studies of large $\chi^{(2)}$ in fused silica. **Proceedings of SPIE**, v. 2044, p. 2-10, 1993.
- 96 WEI, X., Tese de Doutorado, University of Sidney, 2004.
- 97 CAMARA, A. R. et al, Study of thermally poled fibers in a 2D model. **Optics Express**, v. 22, p. 17700-17715, 2014.
- 98 QUIQUEMPOIS, Y. et al, Study of organized $\chi^{(2)}$ susceptibility in germanosilicate optical fibers. **Optical Materials**, v. 9, p. 361-367, 1998.

- 99 OUELLETTE, F. et al, Light-induced erasure of self-organized $\chi^{(2)}$ gratings in optical fibers. **Optics Letters**, v. 13, p. 515-517, 1988.

6 Anexos

6.1. Publicações em Periódicos Internacionais

Study of thermally poled fibers with a two-dimensional model

Alexandre Camara^{1,2}, Oleksandr Tarasenko¹ and Walter Margulis^{1,3}

¹Department of Fiber Photonics, AcreoAB, Electrum 236, 16440, Kista, Sweden

²Department of Physics, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, R. Marques de S. Vicente 225, Gávea, 22451-900, Rio de Janeiro, Brazil

³Department of Applied Physics, Royal Institute of Technology, Roslagstullsbacken 21, 10691 Stockholm, Sweden
*walter.margulis@acreo.se

Abstract: A two-dimensional (2D) numerical model is implemented to describe the movement of ions under thermal poling for the specific case of optical fibers. Three types of cations are considered (representing Na^+ , Li^+ and H_3O^+) of different mobility values. A cross-sectional map of the carrier concentration is obtained as a function of time. The role of the various cations is investigated. The assumptions of the model are validated by comparing the predictions to experimental data of the time evolution of the nonlinearity induced. A variational analysis of poling parameters including temperature, poling voltage, sign of the bias potential and initial ionic concentrations is performed for a particular fiber geometry. The analysis allows identifying the impact of these parameters on the induced second-order nonlinearity in poled fibers.

©2014 Optical Society of America

OCIS codes: (190.0190) Nonlinear Optics; (190.4370) Nonlinear Optics, fibers.

Optics Express, Vol. 22, Issue 15, pp. 17700-17715 (2014)

References and links

1. R. A. Myers, N. Mukherjee, S. R. J. Brueck, "Large second order nonlinearity in poled fused silica", *Opt. Lett.* 16, 1732-1734 (1991)
2. P.G. Kazansky, L. Dong, P.S.J. Russel, "High second-order nonlinearities in poled silicate fibers", *Opt. Lett.* 19, 701-703 (1994)
3. X. C. Long, R. A. Myers and S. R. J. Brueck, "Measurement of linear electro-optic effect in temperature/electric-field poled optical fibres", *Elec Lett.* 30, 2162-2163 (1994).
4. O. Tarasenko and W. Margulis, "Electrooptical fiber modulation in a Sagnac interferometer", *Opt. Lett.* 32, Issue 11, pp. 1356-1358 (2007)
5. M. Malmström, O. Tarasenko and W. Margulis, "Pulse selection at 1 MHz with electrooptic fiber switch", *Opt. Express* 20, 9, pp. 9465-9470 (2012).
6. A. Michie, I. M. Bassett, J. H. Haywood and J. Ingram, "Electric field and voltage sensing at 50 Hz using a thermally poled silica optical fiber", *Meas. Sci. Technol.* 18, 3219-3222 (2007)
7. A. Canagasabay, C. Corbari, A. V. Gladyshev, F. Liegeois, S. Guillemet, Y. Hernandez, M. V. Yashkov, A. Kosolapov, E. M. Dianov, M. Ibsen and P. G. Kazansky, "High-average-power second-harmonic generation from periodically poled silica fibers", *Optics Letters*, Vol. 34, Issue 16, pp. 2483-2485 (2009)
8. R. A. Myers, N. Mukherjee, S. R. J. Brueck, Temporal and spectral studies of large $\chi^{(2)}$ in fused silica, Conference on Bragg gratings, photosensitivity and poling BGPP 1993, Quebec City, Canada, (1993) *Proc. SPIE* 2044, p. 2-10.
9. D. Faccio, V. Pruneri and P. G. Kazansky, "Dynamics of the second-order nonlinearity in thermally poled silica glass", *Appl. Phys. Lett.* 79, 2687-2689 (2001).
10. A. L. C. Triques, I. C. S. Carvalho, M. F. Moreira, H. R. Carvalho, R. Fischer, B. Lesche and W. Margulis, "Time evolution of depletion region in poled silica", *Appl. Phys. Lett.* 82, 2948-2950 (2003).

11. A. C. Liu, M.J.F.Digonnet, G.S.Kino and E.J.Knystautas, "Improved nonlinear coefficient (0.7 pm/V) in silica thermally poled at high voltage and temperature", *Elect. Lett.* 36, 6, 555-556 (2000)
12. F. Mezzapesa, I. C. S. Carvalho, C. Corbari, P. G. Kazansky, J. S. Wilkinson and G. Chen, "Voltage assisted cooling: a new route to enhance $\chi^{(2)}$ during poling", *Conference on Lasers and Electro-Optics, CLEO 2005*, Baltimore, USA (2005)p. 408-410.
13. T. G. Alley, S. R. J. Brueck and Wiedenbeck, "SIMS study of space charge formation in thermally poled fused silica", *J. Appl. Phys.* 86, 6634 (1999)
14. A. Kudlinsky, Y. Quiquempois, M. Lelek, H. Zeghlache and G. Martinelli, "Complete characterization of the nonlinear spatial distribution induced in poled silica glass with submicron resolution", *Appl. Phys. Lett.* 83, 3623 (2003).
15. Y. Quiquempois, A. Kudlinsky, G. Martinelli, W. Margulis and I. C. S. Carvalho, "Near-surface modification of the third-order nonlinear susceptibility in thermally poled Infrasil glasses", *Appl. Phys. Lett.* 86, 181106 (2005).
16. T. G. Alley, S. R. J. Brueck and R. A. Myers, "Space-charge dynamics in thermally poled fused silica", *J. Non-Cryst. Solids*, 242, 165-176 (1998).
17. A. Kudlinsky, Y. Quiquempois and G. Martinelli, "Modelling the $\chi^{(2)}$ susceptibility time evolution in thermally poled fused silica", *Opt. Exp.* 13, 8015 (2005)
18. S. Fleming and H. An, "Poled glasses and poled fiber devices", *J. Ceram. Soc. of Japan* 116, 1007-1023 (2008).
19. M. I. Petrov, Ya. A. Lepen'kin and A. A. Lipovskii, J. "Polarization of glass containing fast and slow ions", *Appl. Phys.* 112, 043101 (2012).
20. A. A. Lipovskii, V. G. Mehelin, Yu. P. Svirko and V. V. Zhurikhina, "Bleaching versus poling: Comparison of electric field induced phenomena in glasses and in glass-metal nanocomposites", *J. Appl. Phys.* 109, 011101 (2011).
21. "Modeling the electrooptic evolution in thermally poled germanosilicate fibers", A. De Francesco and G. E. Town, *IEEE J. Quantum Elect.* 37, 10, 1312 (2001).
22. W. Margulis, N. Myrén, O. Tarasenko, "Who needs a cathode? Creating a second-order nonlinearity by charging glass fiber with two anodes", *Opt. Exp.* 17, 15534 (2009)
23. F. C. Garcia, I. C. S. Carvalho, E. Hering, W. Margulis and B. Lesche, "Inducing a large second order optical nonlinearity in soft glasses by poling", *Appl. Phys. Lett.* 72, 3252 (1998).
24. P. G. Kazansky and P. S. J. Russel, "Thermally poled glass: Frozen-in electric field or oriented dipoles?", *Opt. Comm.* 110 (5-6) 611-614 (1994).
25. Y. Quiquempois, A. Kudlinski, and G. Martinelli, "Zero-potential condition in thermally poled silica samples: evidence of a negative electric field outside the depletion layer", *Journal of the Optical Society of America B (Optical Physics)* 22, 598 (2005).
26. A. Kudlinsk, Y. Quiquempois and G. Martinelli, "Why the thermal poling could be inefficient in fibres", in 30th European Conference on Optical Communications (ECOC2004), Stockholm, Sweden (2004), p 236-237, vol 2.
27. N. Myrén, H. Olsson, L. Norin, N. Sjödin, P. Helander, J. Svennebrink and W. Margulis, "Wide wedge-shaped depletion region in thermally poled fiber with alloy electrodes", *Opt. Exp.* 12, 25 (6093) (2004).
28. ILMASIL PN contamination levels are specified at <http://www.qsil.com/en/material.html>
29. R. H. Doremus "Electrolysis of alkali ions in silica glass", *Phys. Chem. Glasses* 10, 28 (1969).
30. G. Frischat, "Sodium Diffusion in SiO₂ Glass", *J. American Ceramic Society* 51, 528 (1968)
31. T. Drury and J.P. Roberts, "Diffusion in silica glass following reaction with tritiated water vapor", *Phys. Chem. Glasses* 4, 79-90 (1963)
32. M. Fokine, L. Kjellberg, P. Helander, N. Myren, L. Norin, H. Olsson, N. Sjodin, and W. Margulis, "A fibre-based kerr switch and modulator," in 30th European Conference on Optical Communications ECOC2004, Stockholm, Sweden, Vol 1, (2004) p. 43-44.
33. D. E. Carlson, K. W. Hang and G. F. Stockdale, "Ion depletion of glass at a blocking anode: II, properties of ion-depleted glasses", *J. American Cer. Soc* 57, 295 (1974)
34. H. An and S. Fleming, "Investigating the effectiveness of thermally poling optical fibers with various internal electrode configurations", *Optics Express*, Vol. 20, Issue 7, pp. 7436-7444 (2012)
35. D. Wong, W. Xu, S. Fleming, M. Janos, and K-Ming Lo, "Frozen-in Electrical Field in Thermally Poled Fibers", *Optical Fiber Technology* 5, 235-241 (1999).
36. F. C. Garcia, L. Vogelaar and R. Kashyap, "Poling of a channel waveguide", *Opt. Express* 11, 3041 (2003)
37. A. von Hippel et al, "Photocurrent, space-charge buildup and field emission in alkali halide crystals", *Physical Review* 91, 568 (1953).
38. H. Takebe, P. G. Kazansky, P. St. J. Russell, and K. Morinaga, "Effect of poling conditions on second-harmonic generation in fused silica", *Opt. Lett.* Vol. 21, Issue 7, pp. 468-470 (1996)
39. Wei Xu, PhD thesis, University of Sydney, Chapter 4, (2004).
40. D. W. Shin and M. Tomozawa, "Electrical resistivity of glasses", *J. Non-Crystalline Solids* 163, 203-210 (1993).

1. Introduction

It is possible to induce second-order nonlinear response in optical fibers by means of thermal poling [1-3]. Until now, however, the coefficients $\chi^{(2)}$ demonstrated in practical applications of poled fibers in optical switching [4,5], E-field detection [6] and frequency doubling [7] fall significantly short of the 1 pm/V achieved near the anode-side surface of bulk samples. Modeling poling increases the understanding the physical processes that take place and guides optimization in a large parameter space. For instance, one may consider optimizing the temperature [8], the poling duration [9,10] and the applied voltage [11,12]. One can in principle also control the ionic content of the glass that incorporates various mobile cations known to be important, such as Na⁺, Li⁺ and hydrogen species (e.g., H₃O⁺) [13]. Besides, depending on poling conditions, the recorded electric field and nonlinear coefficient varies rapidly from the surface of the hole to inside the material [14,15]. Since the core of the fiber is located a few microns away from the surface to minimize loss, the interaction of the optical waveguide and the recorded electric field is strongly dependent on the exact distances involved. This is complicated by the rounded shape of the holes that accommodate the electrodes. Any reasonably accurate model of poled fibers, therefore, should not leave out the fiber's complex geometry.

Modeling thermal poling with at least two cations, one of high mobility (e.g., Na⁺) and one of low mobility (e.g., a hydrogen species) is required to describe adequately the ion-exchange that takes place [16,17]. Excellent agreement is obtained in this way for bulk samples, reproducing the shape and extent of the depletion region, and the time evolution and magnitude of the induced $\chi^{(2)}$ in fused silica slabs [17]. Other similar models in the literature include a description of an ionizing and a shielding field created by moving charges [18], and an ion-exchange model that takes into account a third mobile ion such as Ca²⁺, considering the anode to be a blocking or a non-blocking electrode [19,20] and a model where the negative ions are also considered to be mobile [21]. Except for the latter, all poling models in the literature treat bulk glass and consider a one-dimensional (1D) problem, not addressing the specific and complex geometry of poled fibers with internal electrodes.

In this letter, we describe results of simulations based on a 2D implementation of an ion-exchange model developed for poled fibers using a COMSOL Multiphysics platform. The model is validated through comparisons with experimental data obtained from the induced electrooptic effect. Two techniques for inducing an effective $\chi^{(2)}$ are considered, traditional thermal poling [1] and electrostatic charging with both internal electrodes at the same high voltage (HV) potential [22]. The simulations take into account the presence of a faster cation (Na⁺) and a slower cation (Li⁺) that are initially uniformly distributed in the glass matrix, and the injection of a hydrogen-related species from the electrodes (H₃O⁺). The main motivation for including Li⁺ in the simulation is the report [13] using secondary-ion mass spectroscopy (SIMS) that the mobile ion consistent with the space-charge region measured typically (<10 μm) is lithium [13]. It is found that the inclusion of the Li⁺ ion in the model affects the poling dynamics. After the 2D model is implemented, the poling process is studied numerically. The distribution of various carriers is examined on the fiber cross-section and the recorded field evolution is evaluated along the poling process. It is found that even small changes in the fiber design, in poling voltage or carrier concentration can significantly affect the dynamics of the creation of the second-order nonlinearity. Finally, the model is used to scan various poling parameters and to determine their impact on the expected $\chi^{(2)}$.

2. Physical processes and the model

The physics of poling as understood and implemented in the model here is summarized below. Thermal poling [1] is based on the ability to charge the glass semi-permanently. The charge distribution creates an electric field that breaks the symmetry of silica, and the recorded field acting on the third-order nonlinear susceptibility results in an effective $\chi^{(2)}$ [1]. The charges arise at 300 °C and are responsible for the appearance of the recorded field. The ions reaching the cathode are assumed to recombine on the surface, rather than to accumulate [23]. If poling is continued long enough, the width of the depletion region increases and other slower cations are driven into the glass (e.g., H₃O⁺) to neutralize the electrons [16]. Total cancellation of the field is never

possible, but the neutrality near the anode can be re-established [24]. It has been pointed out [25] that in twin-hole fibers, when the HV poling voltage is switched off, positive charge gathers on both anode and cathode surfaces. The field then points inwards from both electrodes to the trapped electrons inside the glass. Approximately only half of the field lines remain across the core after the poling bias is removed to create the second order nonlinearity [26]. The use of two anodes remedies this to a large extent [22], and the maximum field recorded after the bias is switched off is approximately twice as large than in conventional poling. It should be remarked here that the positive charge referred to above is attracted to the glass surface and should not be confused with the injected H_3O^+ that is inside the glass as part of the ion-exchange process.

The physics of the numerical model here is based on the COMSOL Multiphysics solution of the transport of diluted species problem, assuming that low concentration ions (~1 ppm) move in the presence of diffusion and drift due to an electric field [16,17]. For the implementation of the model, two fibers fabricated for poling purposes are used as illustration, with dimensions specified in table 1 below. The holes are assumed to be entirely filled by metal [27], and to provide a perfect equipotential. A dense two-dimensional mesh is established with COMSOL over the cross-section of the fiber studied, defined with the help of a scanning electron microscopy (SEM) picture of the fiber. The problem solved in x , y and t for the concentration of the j -th ion (Na^+ , Li^+ and the hydrogen species, such as H_3O^+) is:

$$\partial c_j / \partial t + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i - z_i \mu F c_i \nabla V) = R_i \quad (1)$$

where the first term in brackets accounts for diffusion and the other term for drift in the electric field E . In equation (1), c is the concentration, D is the diffusivity, z is the charge, μ is the ionic mobility, F is Faradays constant, V the electric potential and R the consumption or production rate. The electric field and electric potential distribution are derived from Maxwell's equations in the electrostatics regime (magnetic fields are neglected).

The boundary conditions used in the model are that: (1) before poling starts, the fiber is electrically neutral, i.e., the same combined concentration of cations and stationary anions are uniformly distributed in the fiber; (2) the potential at the surfaces of the holes is the applied voltage during poling and zero (grounded) after the high-voltage is switched off [25]; (3) the outer surface of the fiber is at zero volts [22]; and (4) cations exit the outer surface and do not return [23].

The uniformly distributed mobile cations are assumed to be Na^+ and Li^+ [13]. The hydronium species is assumed to be injected from the surface of the holes and move driven by the field with low mobility. Two conditions were investigated, one where the injection rate of H_3O^+ is constant, i.e., assuming the existence of ions already at the surface of the hole (in the glass) [16], and one when the injection is proportional to the electric field on the surface of the hole, as implemented in [17]. The numerical model easily allows for inclusion of other ions, such as K^+ and Ca^{2+} . Although increasing the number of mobile ions allows reproducing the time evolution of the recorded electric field accurately, it is considered here that unnecessarily increasing the degrees of freedom reduces the usefulness of the model, and therefore only a few simulations included a fourth mobile cation.

Typical initial carrier concentrations $c(\text{ions})$ assumed for fiber 1 in the simulations are: $c(\text{Na}^+) = 1$ ppm uniformly distributed in the glass at $t = 0$ sec; $c(\text{Li}^+) = 1$ ppm uniformly distributed in the glass at $t = 0$ sec; $c(\text{H}_3\text{O}^+) =$ up to 2 ppm injectable from the holes, initially zero in the entire fiber, supplied at a rate that is either constant, linearly dependent on the field at the electrode edge, or decaying exponentially as the ion supply is exhausted; $c(\text{non-bridging oxygen centers NBO}^-) = 2$ ppm uniformly distributed in the glass at $t = 0$ sec for initial charge neutrality. For fiber 2, the corresponding values assumed are in most cases $0.35 \times$ those above. A finer estimate of the concentrations is used in section 8.

The actual cation concentrations in fibers available for experiments are actually unknown. Although the values used here are roughly consistent with the contamination level of the ILMASIL PN fused quartz [28] used as inner cladding in preform fabrication, adjustment of cation content affects the maximum $\chi^{(2)}$ recorded, and must be regarded as a weakness of the model used here and by others.

The mobility of Na^+ at a given temperature depends strongly on type of silica glass sample considered and its OH and cation content, leading to a large spread of mobility values in the literature. Here, the mobility of the cations expressed in m^2/Vs is derived from the diffusivity using

the steady-state condition when the current is zero and the drift of carriers cancels diffusion, in which case $\mu_{\text{ion}} = z.F.D_{\text{ion}} / RT$, where $z=1$, $F = 9.65 \times 10^4$ C/mol and $R = 8.31$ J mol⁻¹ K⁻¹. The diffusion coefficients are calculated from the value for sodium $D_{\text{Na}} = D_0 (\text{Na}^+) \exp (-H/k_B T)$, where the activation energy for sodium ions is assumed to be $H = 1.237$ eV. Except when specified otherwise, the mobility values in the simulations at 265 °C are 2×10^{-15} m²/Vs for sodium, $0.15 \times \mu_{\text{Na}^+}$ for Li⁺ [29] and $\mu_{\text{Na}^+}/1000$ for H₃O⁺. These values differ relatively little from those reported in [16, 17, 21, 30 and 31], correcting for the temperature.

The recorded electric field experienced by the light propagating in the core is determined in the model from the weighted average of the field value at five points across the core (i.e., a discrete overlap integral). The second order nonlinearity value is obtained from $\chi_{\text{eff}}^{(2)} = 3 \chi^{(3)}$. E_{rec} . The magnitude of $\chi^{(3)}$ used in the simulations affects the value of $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$. Except for in Section 8, the estimates of the induced second-order nonlinearity here use the value of $\chi^{(3)}$ measured through the Kerr effect in fibers before poling [32], 2.0×10^{-22} m²/V². In the validation section, the value of $\chi^{(3)}$ for every poling time deviates slightly from this value.

Two fiber types were used more extensively to validate the model here. The core of fiber F1 (single-mode at 1.5 μm) is relatively large to allow for low loss splicing and the distance between the core center and the edge of the nearest hole is also large (8.2 μm) to minimize optical loss. As a consequence, poling of F1 takes a relatively long time. Fiber F2 is single-mode at 1 μm and its core is nearer the hole to maximize the E-field recorded. Although this would imply in higher loss due to the interaction of the optical field and the metal electrode, the poled fiber is intended for use in frequency doubling, when the electrodes are removed. Both fiber preforms were assembled with the inner cladding made of ILMASIL fused quartz glass, which provides the necessary contamination for poling. Poling of F2 requires a relatively short time. The separation between holes is named D.

Fiber denomination	F1	F2
Fiber type	SM at 1.5 μm	SM at 1.0 μm
Fiber diameter	125 μm	160 μm
Core diameter	5.0 μm	4.0 μm
Hole(s) diameter	27 μm	25.6 μm
Distance between core and centre of hole 1	24.2 μm	19.1 μm
Distance between core and centre of hole 2	29.2 μm	27.5 μm
Separation between holes (edge-to-edge), D	28.4 μm	21.4 μm

Table 1. Parameters of the fibers used for model validation and in variational studies.

4. Electrical configurations

Two-dimensional maps of the electric field and of the potential distribution at the start of poling are illustrated in Fig. 1, for the internal anode/cathode (+/-) configuration (Fig. 1a and 1b) and anode/anode (++) configuration (Fig. 1c and 1d). The applied voltage potential is 5 kV. A large field develops between the anode(s) and the grounded fiber surface. The field between electrodes non-uniform because of the holes' curvature, and peaks at the surface of the electrode. For the (++) configuration the initial field at the midpoint between electrodes indicated by the arrow is zero. This value is still relatively low (1.5×10^7 V/m) in the middle of the core.

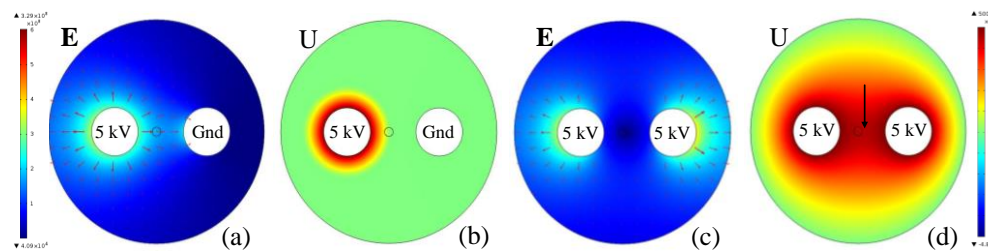


Fig. 1. Map of electric field (a) and potential (b) across a fiber at the start of poling. The left electrode is the anode biased at 5 kV and the right electrode is the grounded (Gnd) cathode. The field has a wedged-shape [27]. Map of electric field (c) and potential (d) when both internal electrodes are anodes at +5 kV. The arrows indicate direction and field strength.

5. Ion dynamics

The dynamics of the charge movement is illustrated in Fig. 2, which shows the distribution of each mobile cation considered, their sum and the potential map at various times for fiber F1. In this simulation, the initial uniform concentration of Na^+ and Li^+ is 1 ppm, and the 2-anode configuration is used. The bias voltage is 5 kV and the temperature 265 °C. After 32 s, the depletion region of Na^+ near the anodes begins to be noticeable, wider where the field is strongest [9].

At 90 s, the Na^+ concentration is depleted even between the electrodes and begins to reach the fiber core. While the diffusion of H^+ is imperceptible, one notices that the Li^+ ions are depleted from the region closest to the anodes and accumulate at the outer boundary of the region depleted of sodium (yellow). This piling-up has been reported in various experimental and theoretical studies for bulk samples [13, 19, 33] but not been evidenced in fibers. The H_3O^+ species has not began to be injected significantly. The map of the total cation concentration shows that the extent of the cation-depleted region is narrower than that depleted of Na^+ because of the Li^+ ions pile-up behind the Na^+ ions. This is in agreement with the experimental studies by SIMS. The high resistivity rings around the holes brings the potential at the mid-point between electrodes much closer to zero volts than at the beginning of poling (red at first, now yellow) and most potential drop happens around the electrode holes. For this reason, the growth of the depletion region between electrodes becomes more accentuated.

At 4000 s, the Na^+ depletion regions around the holes become adjacent to each other, the charge accumulation in the Li^+ map is very obvious, and hydronium ions have moved from the electrodes, driven by the field to occupy the vacancies left by Na^+ and Li^+ . The negatively charged region is now only a thin ring around the electrodes. Because of the large distance between the core and the electrodes in this fiber, at 4000 seconds the core still does not experience a large field – the potential across the core and its gradient is approximately zero (green).

With the expansion of the depletion region, the gradient of the potential increases. It reaches its maximum in the core center at 8800 s, when the recorded field is maximum. At this time, the region depleted of sodium has a figure-of-eight shape consistent with etching experiments shown in [34]. The Li^+ ions accumulate near the periphery of the sodium-depleted layer, and result in a circular all-cation depleted region. Hydronium ions occupy the inner sites left by Na^+ and Li^+ , and the resulting net distribution of charges is a thin circular layer of unpaired electrons around each electrode. By design, the core of the fiber has both rings of charges located on the same side of the core (right side, here) and the electric field contributions from both rings add. In the configuration of conventional poling with one anode and one cathode, one obtains only one ring of negative charges around the anode only (approximately half of the field, once the poling bias is removed).

The ion dynamics in the case of (+/-) poling is similar to the one illustrated in Fig. 2 and is not repeated here. Only one ring of charges results, around the anode electrode. Since the initial field strength between electrodes is much higher than in the configuration with two anodes, the initial growth of the Na^+ depletion region is faster.

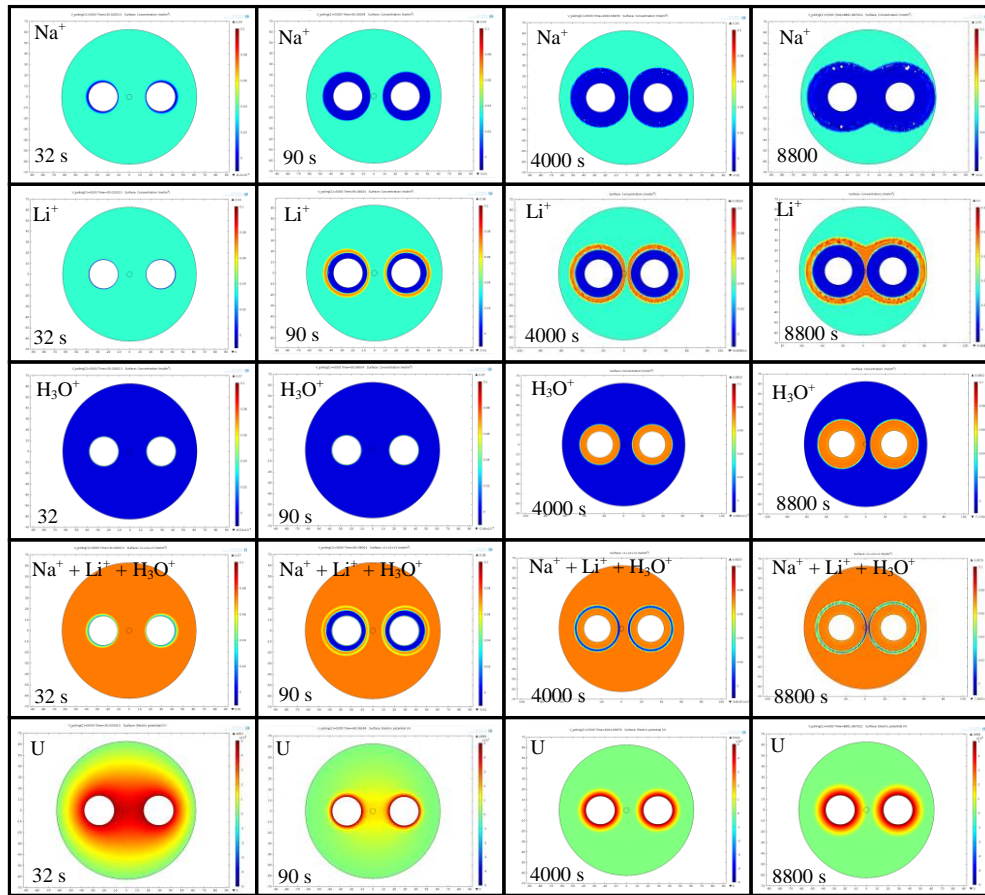


Fig. 2. Time evolution of the distribution of mobile cations, their sum and the potential map at four representative times for fiber F1 with both electrodes biased at positive high-voltage. Here, the injection of H_3O^+ is assumed to be inexhaustible and capable of neutralizing the unpaired electrons created by the displacement of Na^+ and Li^+ .

6. Field recorded at the end of poling

Figure 3 shows a 2D map for the conventional (+/-) configuration of the electric field and the potential at the end of poling when the recorded $\chi^{(2)}$ at the core center is maximized. The optimum poling time differs by more than 1000 s at the nearest and furthest core-edge. In fig. 3a and 3b it is assumed that the high voltage potential (5 kV) is still applied to the anode. The field is entirely concentrated around the anode electrode. Figures 3c and 3d illustrate the significant change that takes place when the voltage bias is switched off after poling and the potential at the electrodes becomes zero (e.g., electrodes grounded). One sees that the field points to the narrow ring of negative charge around the anode. The cathode electrode also gives rise to field lines pointing towards to electrons, resulting in a reduction of the field magnitude across the center of the core. The potential map shows a negative value in the core region, guaranteeing the zero value of the line integral of the field, when going from one electrode to the other [25].

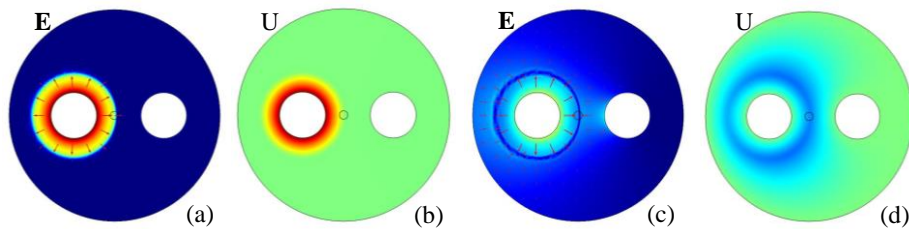


Fig. 3. 2D map of electric field (3a) and potential (3b) across a fiber poled in a conventional (+/-) configuration when the field recorded at the center of the core reaches its maximum (8800 s). When the 5 kV voltage bias is switched off, the electric field distribution (3c) and the potential (3d) change significantly and the maximum recorded field is $E_{\text{recorded}} = 1.6 \times 10^8 \text{ V/m}$.

Figure 4 shows a similar map for the two-anodes configuration (+/+) of the electric field and the potential when the recorded $\chi^{(2)}$ at the core center is maximized. In fig. 4a and 4b it is assumed that the high voltage potential (5 kV) is still applied to the anodes. Here too, a significant change takes place when the voltage bias is switched off after poling and the potential at the electrodes becomes zero. Almost twice as much negative charge is recorded and the reduction of the field magnitude across the center of the core is small when the bias is removed. A straight comparison between Figs. 3c and 4c is possible because the color-scale used is the same. The values of the recorded field are displayed in Fig. 7 below.

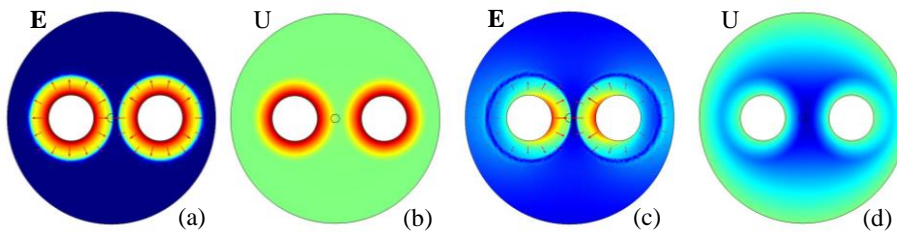


Fig. 4. 2D map of electric field (4a) and potential (4b) across a fiber poled in a two-anode (+/+) configuration when the field recorded at the center of the core reaches its maximum (8800 s). When the 5 kV voltage bias is switched off, the electric field distribution (4c) and the potential (4d) change significantly. The maximum recorded field at the center of the core after the process is completed is $E_{\text{recorded}} = 3.1 \times 10^8 \text{ V/m}$.

7. Dynamics for various cations

The model allows studying the dynamics of poling in the presence of various cations. Such a study implemented for the geometry of fiber 2 is illustrated in Fig. 5 for the conventional poling configuration (anode on the left) and in Fig. 6 for the two-anode arrangement. The same time-dependence plot of the field-induced second-order optical nonlinearity ($\chi^{(2)}$) during poling determined at the core center is shown on a linear-scale in minutes (left) and on a log-scale with the time expressed in seconds (right). The value of $\chi^{(3)}$ is assumed to be invariant and equal to $2.0 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$. Six ionic combinations are examined. Referring to Fig. 5, the effective nonlinearity is non-zero already at $t=0$ because of the large applied poling field.

In the presence of 0.35 ppm Na^+ alone (red trace), the slight reduction of the apparent nonlinearity seen between 2-7 s (before point A_{Na}) comes from the initial creation of the high-resistivity Na^+ -depleted layer around the anode, which initially reduces the bias field at the core center. The depletion region expands to $15 \mu\text{m}$ within ~ 1 min, after which the nonlinearity becomes stationary (point B_{Na}) at $\sim 0.19 \text{ pm/V}$. In this situation, all applied voltage falls across the depletion region. Since most unpaired electrons are on the right side of the core, when the poling voltage bias is switched off the field recorded in the middle of the core is positive, i.e., points from the anode to the cathode.

It is seen that when the slow cation H_3O^+ is also available (orange trace), the recorded nonlinearity can grow slightly, above the value obtained with Na^+ (or Li^+) alone. This takes place on a longer time-scale [16]. If only 0.35 ppm Li^+ are available (blue trace), the formation of the depletion region is slower than with Na^+ alone. The onset of the recorded high field (A_{Li}) happens after 90 s and the maximum field is developed after ~ 15 minutes (B_{Li}). When Na^+ and Li^+ are available and the total cation content is 0.7 ppm (grey trace), the recorded nonlinearity does not increase from the one-carrier case. Here, the addition of the second slower ion results in lower nonlinearity because the pile-up region neutralizes a large fraction of the unpaired electrons that establish the field across the core. Besides, like in the presence of all three ions (black trace), the growth of the recorded field as a function of time is no longer nearly monotonic, as seen between 25-45 s. The passage of the pile-up region by the core center can cause a momentary reduction of the field. This “bump” in the nonlinearity curve happens later if lower mobility ions are involved. Finally, in the case of the three mobile ions (again black trace), for longer poling times (>20 min), the diffusion of H_3O^+ first causes an increase in effective nonlinearity, when the electrons trapped between the anode and the core are neutralized. Later (>70 mins), the fiber becomes overpoled, i.e., H_3O^+ neutralizes the electrons on the left of the core, and this causes a reduction in the recorded field.

From the results shown in Fig. 5 for fiber 2, the dynamics for < 0.5 minute is dominated by the displacement of Na^+ , for poling times ~ 1 -10 minutes by the movement of Li^+ , and for times in the neighborhood of 1 hour by the slow cation H_3O^+ . However, in the presence of more than one

ion, the growth of the nonlinearity starts with the movement of the fastest ion and ends when the slowest reaches the center of the core.

Simulations were also carried out for various concentrations of Na^+ only. As mentioned above, for 0.35 ppm the final recorded field is positive, pointing from the anode to the cathode. For 2 ppm, the depletion region formed is much thinner, only $6.5 \mu\text{m}$ wide. In this case, since most trapped electrons are located on the left-side of the core, after the poling voltage is switched-off the resulting field at the core center is negative, pointing from the cathode to the anode. For a concentration 0.5 ppm Na^+ , the depletion region at steady-state has length $13 \mu\text{m}$. The amount of unpaired electrons located on the left and on the right of the core center is approximately the same, and the recorded field when the poling bias is switched-off is nearly zero. This example illustrates how poling of fibers is sensitive to the various parameters – here the ionic concentration – in an unparalleled way compared to poling of bulk samples. The outcome of poling in fibers can vary greatly for an apparently small change in the experimental conditions.

The black curve shown in Fig. 5 describes qualitatively the experimental results from groups that measured the evolution of fiber poling in real time (e.g., [18]), keeping in mind that the amplitude and time of occurrence of various features depend on the relative amounts of cations and fiber geometry. One can identify the initial fast growth due to Na^+ (sometimes) with a bump due to Li^+ , the local saturation when the Li^+ pile-up region passes the core, a long and weaker rise when H_3O^+ starts to neutralize the depletion region and finally the subsequent fall when H_3O^+ starts to cancel the electrons past the core.

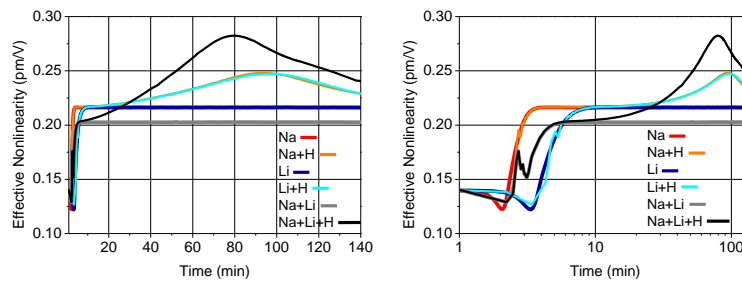


Fig. 5. Simulation of the dynamics of poling associated to different cations in a fiber poled with internal electrodes on a linear time-scale (left) and a log time-scale (right). The apparent second-order nonlinearity here is determined at the core center and in the presence of the HV poling bias, i.e., it is partly induced by the applied voltage. Point A denotes the approximate time when the recorded field starts to grow and point B when it stops growing (here, for Na^+ alone and Li^+ alone). The poling voltage assumed is 5 kV and the temperature 265°C .

The simulation of the dynamics of electrostatic charging of the fiber with two anodes is shown in Fig. 6. Many of the features seen are similar to the case of (+/-) poling discussed above. Here, the applied field is initially weak and correspondingly, the effective nonlinearity is close to zero at $t=0$. The low value of the initial field also causes an extra delay in the dynamics of formation of the depletion region. For example, with Na^+ alone, the field reaches a maximum only after 2 minutes (B_{Na}), and with Li^+ alone, after 35 minutes (B_{Li}). Overpoling here (after $B_{\text{H}_3\text{O}}$) is accentuated, since the unpaired electrons are neutralized by H_3O^+ coming from both fiber holes.

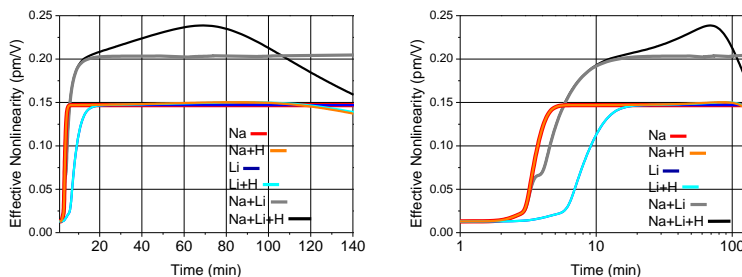


Fig. 6 Simulation of the dynamics of electrostatic charging with two anodes associated to different cations in a fiber with internal electrodes on a linear time-scale (left) and on a log time-scale (right). The apparent second-order nonlinearity here is determined at the core center and in the presence of the HV poling bias.

Figure 7 shows the simulation of the time evolution of the recorded $\chi^{(2)}$ for fibers 1 and 2 and for both configurations (+/- and +/+). The voltage is switched off the the nonlinearity reaches its maximum, resulting in a step-like reduction of the field. The cation levels and mobility values are

those listed in section 2. The poling temperature is 265 °C and the bias voltage 5 kV. While the field increases significantly after <10 minutes in fiber 2, due to the larger core-hole separation of fiber 1 this growth only occurs after 90 minutes here. For both fiber designs, when the process is interrupted the field drops only marginally in the (+/+) case and almost halves in the (+/-) case. These two final values are those illustrated in Figs. 4c and 5c above. It is worthwhile noticing that for the (+/-) case the recorded field after the bias V_{appl} is removed is $E_{\text{rec}} \sim V_{\text{appl}}/D$. For the (+/+) case, the recorded field is $E_{\text{rec}} \sim 2V_{\text{appl}}/D$.

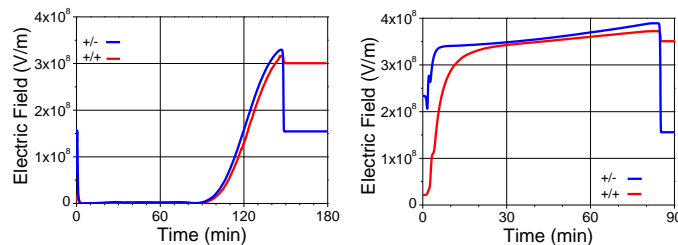


Fig. 7. Time evolution of the absolute value of the recorded field at the centre of the core for fiber 1 (a) and fiber 2 (b). The bias is 5 kV and the temperature 265 °C. The cation concentrations are those in section 2, and the mobility values from ref [17]. Both configurations are studied, (+/-) in blue and (+/+) in red. At the end of poling, the fiber is assumed to be cooled off and then the voltage switched off, when the residual electric field becomes constant. The onset of the nonlinearity in fiber 1 is slow because of the long distance from the electrodes to the core.

8. Experimental validation

In order to validate the model here we performed a number of experiments. Figure 8 shows a qualitative identification of the various rings associated with Na^+ , Li^+ and H_3O^+ in a piece of fiber electrostatically charged at 4.3 kV for 33 minutes with two AuSn internal electrodes. The temperature of the hot-plate used here was 255 °C. The use of three carriers in the model is motivated by many similar pictures where three distinct annular regions can be identified around the anode electrodes.

Figure 9 shows a quantitative comparison between the numerical simulations for the recorded electric field at different times and experimental measurements. For the experimental data, pieces of fiber F2 are electrostatically charged each for a different time interval at a 5 kV bias and a temperature of 265 °C. Every experimental data point is obtained by measuring the voltage-induced phase-shift with a ± 2.3 kV voltage ramp [22]. The phase-shift vs applied voltage graph is the Kerr parabola, which gives the effective $\chi^{(2)}$, the recorded field E_{rec} and $\chi^{(3)}$. The value of $\chi^{(3)}$ increases in these experiments up to 35%, from $2.0 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ to $2.7 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$, as reported by several groups previously [18, 35, 36]. The experimental electric field values used in the comparison are affected by this variation in $\chi^{(3)}$, since $E_{\text{rec}} = \chi_{\text{eff}}^{(2)} / 3\chi^{(3)}$. Including the modification in $\chi^{(3)}$ value here where the data are available gives a better estimate of the field recorded than using a fixed value $2.0 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$.

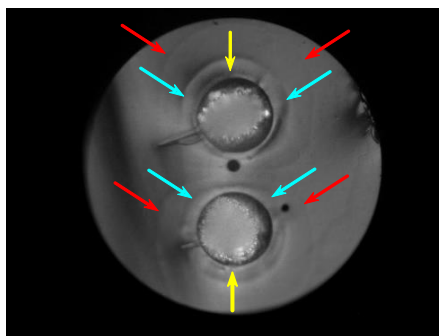


Fig. 8. Qualitative identification of the rings associated with the three cations considered in the model. After electrostatic charging at 4.3 kV, the sample was cleaved and etched for 45 seconds in 40% HF and photographed with a phase-contrast microscope with 500x magnification. In consonance with the model here, the red arrows indicate the boundary of the depletion region of Na^+ , the turquoise arrows point to the edge of the accumulation region of Li^+ and the yellow arrows show the extent of the region with injection of H_3O^+ .

For the simulation, the ionic concentration values used are $c_{\text{Na}^+} = 0.7$ ppm and $c_{\text{Li}^+} = 0.1$ ppm. The hydronium species is injected from a finite supply with a maximum concentration $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0.8$ ppm. For the black curve in Fig. 10, the mobility values are $\mu_{\text{Na}^+} = 2.0 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{Vs}$, $\mu_{\text{Li}^+} = 0.3 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{Vs}$ and $\mu_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3.0 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{Vs}$. The fit to the experimental data is good. Figure 10 also shows the sensitivity of the fitting to the assumed activation energy. A $\pm 5\%$ uncertainty (red and blue traces) creates a large deviation in the onset of poling, and it is apparent that the error in the value of activation energy used here ($H = 1.237 \text{ eV}$) is small, in the range $\pm 0.01 \text{ eV}$.

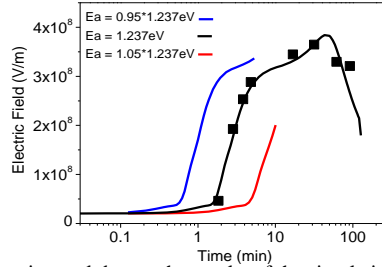


Fig. 9. Comparison of experimental data to the results of the simulation for fiber F2. Individual pieces of fiber are electrostatic charged at 5 kV and 265 °C.

9. Variational study

Having implemented the 2D model to describe poling with Na^+ , Li^+ and H_3O^+ as mobile species, one can now carry out a variational analysis of the impact of various parameters on the resulting recorded nonlinearity. The dependence on poling voltage, ion concentration and poling temperature are studied below.

9a. Dependence on applied voltage

There are a few reports in the literature on the use of higher poling bias to increase the recorded field in bulk samples. The field recorded in isolators with a single mobile ion is calculated to be proportional to the square-root of the applied bias [37]. The second harmonic intensity in bulk samples was found to depend on the square of the poling voltage [38]. Additionally, it was remarked in [12] that an increased effective second-order nonlinearity could be induced by poling at a lower bias and at the end of process increasing the voltage. Although only increasing the voltage was not found to lead to higher $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ in bulk samples, when both temperature and voltage were raised, the resulting $\chi^{(2)}$ was increased [11]. The configuration with two anodes was not studied by those groups.

The simulations here are performed with the doping concentrations: 1 ppm Na^+ , 1 ppm Li^+ and up to 2 ppm H_3O^+ , and temperature 265 °C. The bias voltage is assumed to be 2-10 kV. Possible electrical breakdown limitations are not considered and the results are illustrated in Fig. 10.

It is found that the value of the bias voltage makes a significant difference to the maximum value of the recorded field. In the range considered here, this increase exceeds the square root dependence of a single ion model and is approximately linear. The time taken to reach the maximum $\chi^{(2)}$ is voltage dependent and follows a $1/V_{\text{appl}}$ dependence.

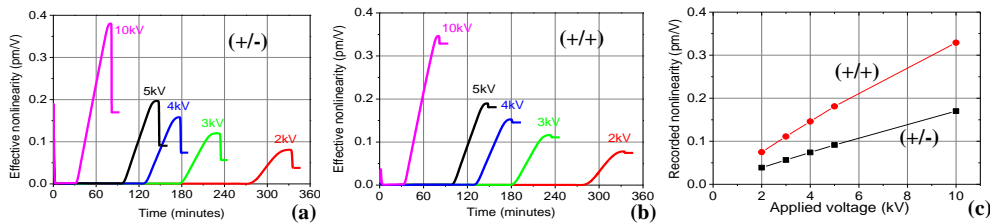


Fig. 10. Simulation of the time evolution of the effective nonlinearity for different applied voltages for (a) the poling configuration; (b) electrostatic charging; and (c) bias voltage dependence of the value of the nonlinearity recorded after the voltage is switched off. The recorded field is the residual field when the voltage is switched off at the maximum of poling/electrostatic charging, when the field becomes constant in time.

The dynamics of poling is sensitive to the ionic concentration. Fig 11 illustrates the evolution of the $\chi^{(2)}$ as a function of time when the concentration of all ions is halved from that considered in Fig. 10. In the presence of less ions, quite distinct curves are obtained at lower and higher voltage bias. Point B in the nonlinearity growth in time (see Fig. 5) is reached earlier for higher voltages. The increase in $\chi^{(2)}$ obtained is smaller as the bias is increased, i.e. a saturation is observed. This is

likely to be the regime investigated experimentally by the Stanford group for bulk samples [11]. With even lower ionic concentration, increasing the poling voltage alone does not increase the nonlinearity. The number of available charges would have to increase too.

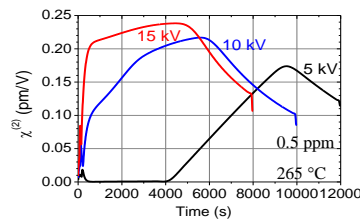


Fig. 11. Simulation of the time evolution of the effective nonlinearity for different applied voltages when the carrier concentration is halved from that in Fig. 10.

9b. Dependence on ion concentration

The graphs below (Fig. 12) illustrate the result of changing the concentration of doping ions for a constant bias voltage. As above, the relative ratios of ion concentrations is kept constant ($N_{\text{Na}} = N_{\text{Li}} = N_{\text{NbO}}/2$). The poling voltage assumed here is kept constant at 5 kV and the temperature 265 °C. From the three traces of the graph on the left one sees that although the increase in recorded $\chi^{(2)}$ becomes more rapid at higher concentrations, the absolute value of the field recorded and of the nonlinearity saturates, as reported in the literature [1]. “Very clean” synthetic silica or Suprasil produces a weaker nonlinearity than other types of silica with higher dopant concentrations. Here, without adjusting any parameters except the concentration level, it is found that below about 0.2 ppm of Na^+ the recorded field becomes very weak, but for values higher than 1 ppm, it does not help to have more doping ions.

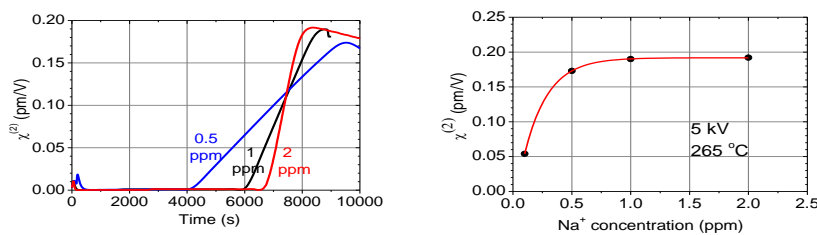


Fig. 12. Simulation of the time evolution of the effective nonlinearity for different carrier concentrations. The $\chi^{(2)}$ induced saturates for higher concentrations (~0.5-1 ppm).

9c. Dependence on temperature

Increasing the poling temperature has potentially two effects, that of raising the ionic mobility and of increasing the number of free species. With higher mobility, the faster moving ions should indeed accelerate the process of poling, something easily observed experimentally. Besides, since the field is recorded as a result of the ionic displacement, one could intuitively expect that more displaced charges could lead to a larger recorded field. From experimental studies in bulk [8] and in fibers [39], it is known that the nonlinearity induced by thermal poling is lower for temperatures below 250 °C and above 280 °C. One can estimate the increase in carrier concentration with temperature, by comparing the increase in electrical conductivity with the increase in mobility as the temperature is raised. For silica GE214 with contamination levels similar to the preforms used for fiber fabrication, the activation energy for electrical conduction is $E_c = 29.9$ kcal/mol, i.e., 1.297 eV [40] and the ratio between conductivities is calculated to be $\sigma(280\text{ °C})/\sigma(265\text{ °C}) = 2.13$. The ratio of mobilities for Na^+ at 280 °C and at 265 °C is $\mu_{\text{Na}^+}(280\text{ °C})/\mu_{\text{Na}^+}(265\text{ °C}) = 2.03$. Therefore, when the temperature of the fiber is raised from 265 °C to 280 °C, the glass conductivity increases 2.13 times, while the mobility increases only 2.03 times. This difference may be assigned to an increase in carrier concentration of ~4.8%. A similar procedure for a raise from 250 °C to 265 °C gives a calculated increase in concentration of ~6.3%. However, the uncertainty in the value of activation energy in the literature is large, nonetheless because each glass sample is different from another. The minor (~10%) increase in cation concentration estimated when raising the temperature from 250 °C to 280 °C is well within the uncertainty of the calculation. Consequently, in the simulation below it is assumed that the concentration of Na^+ ions is constant when the temperature is raised in this limited range.

The result illustrated in Fig. 13 of the simulations of electrostatic charging with 5 kV bias at 250 °C, 265 °C and 280 °C with 1 ppm Na^+ , Li^+ and a maximum 1 ppm H_3O^+ shows that the optimum poling interval can be reduced 3.6 times by increasing the temperature in this range, consistent with numerous experimental studies (see for instance, [39]).

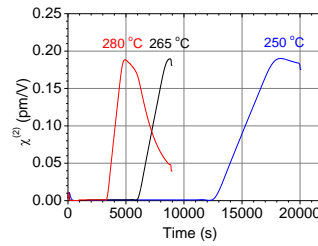


Fig. 13. Simulation of the time evolution of the effective nonlinearity for different temperatures. The time can be shortened with a temperature increase but the nonlinearity induced does not change if the carrier concentrations are assumed to be constant.

10. Conclusions

The dynamics of poling (and electrooptical charging) was investigated in this paper for the specific geometry of optical fibers with internal electrodes. The tool used was a two-dimensional model based on the solution of the transport of diluted species in the COMSOL platform, which takes into account the movement of Na^+ , Li^+ and H_3O^+ ions, believed to be important in the process of poling of silicate fibers. The signature of each cation is identified and the time evolution of the nonlinearity recorded is related to the movement of each cation. The simulations are validated against experimental data on the growth in time of the nonlinear coefficient induced. The model allows performing a variational analysis of the importance of various parameters to optimize poling of fibers and confirms the usefulness in increasing the bias voltage during poling. It agrees with reports for bulk samples that show that the nonlinear coefficient induced saturates for cation concentrations in the range of 1 ppm [1], and that the main effect of temperature in the range 250-280 °C is to reduce the poling time, not of increasing the $\chi^{(2)}$ [11].

Some of the limitations of the model here are that (1) the exact concentration and initial distribution of various cations is unknown; (2) the values of activation energy and mobility of various ions available from the literature has an uncertainty that affects the simulations; (3) the barrier created at the core-cladding interface makes it more difficult for ions to enter and exit the core, but this is neglected; (4) the initial nonuniform distribution of species containing hydrogen, such as H_2O and H_3O^+ is neglected; (5) the nonuniform distribution in the value of $\chi^{(3)}$ is neglected; (6) the junction between metal electrode and glass is implicitly assumed to be ohmic for both polarities and independent of bias voltage.

Although it is assumed that cations reaching the cladding-air interface recombine, simulations show that accumulation does not affect the results dramatically for the fiber geometries considered here. Also, simulations show that in most cases the field at the anode-glass boundary reaches a limiting value $\sim 10^9$ V/m in a few minutes and becomes relatively constant. Since the injection of H_3O^+ only becomes important for longer poling times, it is found here that the field-dependence of hydrogen injection does not give significantly different results from injection at a constant rate.

One can consider optimization of the linear electrooptic effect induced in fibers poled with two internal electrodes. It is assumed that the diameter of the fiber core and its minimum distance to the nearest electrode define a minimum value for the distance D between electrodes. In the case of electrostatic charging, most of the final trapped electrons are located between the region with pile-up of Li^+ ions and the region neutralized by H_3O^+ , near the midpoint between electrodes, i.e., $D/2$ away from the holes. Optimization then implies in *recording all the applied bias across half the separation between electrodes*. This can mathematically be expressed as $E_{\text{max rec}} = V_{\text{app}}/(D/2)$. For example, for fiber F1, one obtains that under optimal conditions of electrostatic charging with two anodes the maximum recorded field is $E_{\text{max rec}} = 5 \text{ kV} / 14.2 \text{ } \mu\text{m} = 3.5 \times 10^8 \text{ V/m}$. Since the field recorded is typically in excess of $3 \times 10^8 \text{ V/m}$, it can be concluded that presently the conditions are already close to optimal. It is not expected that changing the poling temperature or ionic concentrations one could increase significantly the recorded field, and consequently the value of $\chi^{(2)}$. The conclusion is then that efforts should be put in increasing the bias voltage during electrostatic charging. The configuration is compatible with high voltage bias

because the two internal electrodes should be at the same potential, minimizing the risk for breakdown. The difficulty lies in preventing breakdown to the outside of the fibre, while effectively grounding its outer surface.

When the fiber is poled with an anode and a cathode, the qualitative conclusion is similar although the amount of charges displaced is half from the electrostatic charging case, i.e., $E_{\max \text{ rec}} = V_{\text{appl}}/D$. The main strategy for increasing the recorded field is also to increase the voltage bias.

Acknowledgements

It is a pleasure to acknowledge useful discussions with Y. Hernandez from Multitel, Belgium, C. Corbari and P. Kazansky from the ORC, UK and A. Gladishev from FORC, Russia, as part of the European Project CHARMING (FP7-288786). The authors also acknowledge the support of I. C. S. Carvalho at PUC- Rio, Brazil and F. Laurell, KTH Sweden. Financial support from the EU Commission through the CHARMING project, the Swedish Research Council (VR) through its Linnæus Center of Excellence ADOPT, and from CAPES/STINT that funded A. Camara's international doctorate fellowship is also gratefully acknowledged. The special fibers used in this work were manufactured by Acreo Fiberlab.

Dengue immunoassay with an LSPR fiber optic sensor

Alexandre R. Camara,¹ Paula M. P. Gouvêa,^{2*} Ana Carolina M. S. Dias,³
Arthur M. B. Braga,² Rosa F. Dutra,³ Renato E. de Araujo,⁴ and Isabel C. S.
Carvalho¹

¹Dept. of Physics, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, Brazil,
alexandre.camara@fis.puc-rio.br

²Dept. of Mechanical Eng., Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, Brazil

³Biomedical Engineering Laboratory, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, Brazil

⁴Laboratory of Biomedical Optics and Imaging, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, Brazil
*pgouvea@puc-rio.br

Abstract: Dengue fever is a viral disease that affects millions of people worldwide. Specific tests for dengue are not usually performed due to high costs, complicated procedures and, in some cases, long time to yield a result. For widespread use of specific tests to be possible, fast, reliable and fairly simple methods are needed. In this paper, we present a new dengue diagnostic method for the acute phase of the infection. The method proposed uses an all-optical fiber sensor based on Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) and specular reflection from gold nanoparticles (AuNPs). Dengue anti-NS1 antibody was immobilized on AuNPs deposited on the endface of a standard multimode fiber (62.5µm/125µm). The sensor is able to detect NS1 antigen at different concentrations, with limit of quantification estimated to be 0.074 µg/ml=1.54nM. These results indicate that the sensor could potentially be used for dengue diagnosis in the acute phase of the infection.

© 2013 Optical Society of America

OCIS codes: (280.1415) Biological sensing and sensors; (060.2370) Fiber optics sensors; (240.6680) Surface plasmons.

Optics Express, Vol. 21, Issue 22, pp. 27023-27031 (2013)

References and links

1. S. B. Halstead, "Dengue," *Lancet* **370**, 1644–1652 (2007).
2. World Health Organization (WHO), "Dengue and severe dengue," Fact sheet **117**, (2012). www.who.int/mediacentre/factsheets/fs117/en/
3. S. Bhatt, P. W. Gething, O. J. Brady, J. P. Messina, A. W. Farlow, C. L. Moyes, J. M. Drake, J. S. Brownstein, A. G. Hoen, O. Sankoh, M. F. Myers, D. B. George, T. Jaenisch, G. R. Williams, C. P. Simmons, T. W. Scott, J. J. Farrar, and S. I. Hay, "The global distribution and burden of dengue," *Nature* **496**, 504-507 (2013). doi:10.1038/nature12060.
4. V. E. P. Martins, C. H. Alencar, M. T. Kamimura, F. M. de C. Araújo, S. G. De Simone, R. F. Dutra, and M. I. F. Guedes, "Occurrence of natural vertical transmission of dengue-2 and dengue-3 viruses in aedes aegypti and aedes albopictus in Fortaleza, Ceará, Brazil," *PLOS ONE* **7**, 1-9, e41386 (2012). doi:10.1371/journal.pone.0041386.
5. S. D. Blacksell, "Commercial dengue rapid diagnostic tests for point-of-care application: recent evaluations and future needs?," *Journal of Biomedicine and Biotechnology* **2012**, 1-12, (2012), Article ID 151967. doi:10.1155/2012/151967.
6. R. W. Peeling, H. Artsob, J. L. Pelegriño, P. Buchy, M. J. Cardoso, S. Devi, D. A. Enria, J. Farrar, D. J. Gubler, M. G. Guzman, S. B. Halstead, E. Hunsperger, S. Kliks, H. S. Margolis, C. M. Nathanson, V. C. Nguyen, N. Rizzo, S. Vázquez, and S. Yoksan, "Evaluation of diagnostic tests: dengue," *Nature Reviews Microbiology* **8** (12 supp), S30-S37 (2010). doi:10.1038/nrmicro2459.
7. P. P. Samuel and B. K., Tyagi, "Diagnostic methods for detection & isolation of dengue viruses from vector mosquitoes," *Indian J. Med. Res.* **123**, 615–628 (2006).
8. E. Huhtamo, E. Hasua, N. Y. Uzcáteguia, E. Errab, S. Nikkaric, A. Kanteleb, O. Vapalahtia, and H. Piiparinen, "Early diagnosis of dengue in travelers: comparison of a novel real-time RT-PCR, NS1 antigen detection and serology," *J. Clin. Virol.* **47**, 49–53 (2010).
9. T. Q. Huy, N. T. H. Hanh, N. T. Thuy, P. V. Chung, P. T. Nga, and M. A. Tuan, "A novel biosensor based on serum antibody immobilization for rapid detection of viral antigens," *Talanta* **86**, 271-277 (2011).
10. S. Alcon, A. Talarmin, M. Debruyne, A. Falconar, V. Deubel, and M. Flamand, "Enzyme-linked immunosorbent assay specific to dengue virus type 1 nonstructural protein NS1 reveals circulation of the antigen in the blood

- during the acute phase of disease in patients experiencing primary or secondary infections,” *J. Clin. Microbiol.* **40**, 376-381 (2002).
11. Centers for Disease Control and Prevention (CDC), Dengue Homepage, “Laboratory guidance and diagnostic testing,” (2010). www.cdc.gov/dengue/clinicalLab/laboratory.html.
 12. A. C. M. S. Dias, S. L. R. Gomes-Filho, M. M. S. Silva, and R. F. Dutra, “A sensor tip based on carbon nanotube-ink printed electrode for the dengue virus NS1 protein,” *Biosens. Bioelectron.* **44**, 216–221 (2013).
 13. M. D. L. Oliveira, M. L. Nogueira, M. T. S. Correia, L. C. B. B. Coelho, and C. A. S. Andrade, “Detection of dengue virus serotypes on the surface of gold electrode based on cratylia mollis lectin affinity,” *Sensor Actuat. B-Chem.* **155**, 789–795 (2011). doi: 10.1016/j.snb.2011.01.049.
 14. C. C. Su, T. Z. Wu, L. K. Chen, H. H. Yang, and D. F. Tai, “Development of immunochips for the detection of dengue viral antigens,” *Anal. Chim. Acta* **479**, 117-123 (2003). doi: 10.1016/S0003-2670(02)01529-5.
 15. D. Atias, Y. Liebes, V. Chalifa-Caspi, L. Bremand, L. Lobel, R. S. Marks, and P. Dussart, “Chemiluminescent optical fiber immunosensor for the detection of IgM antibody to dengue virus in humans,” *Sensor Actuat. B-Chem.* **140**, 206–215 (2009). doi: 10.1016/j.snb.2009.03.044.
 16. K. Chan, C. Tan, W. Teng, F. A. Rahman, S. Soon, and Z. R. Zulkifly, “Feasibility study of long period grating as an optical biosensor for dengue virus detection - an alternative approach to dengue virus screening,” in *Proceedings of 2010 IEEE EMBS Conference on Biomedical Engineering & Sciences (IECBES 2010, Kuala Lumpur, Malaysia, 2010)*, pp. 38-42.
 17. L. H. Chen, C. C. Chan, K. Ni, P. B. Hu, T. Li, W. C. Wong, P. Balamurali, R. Menon, M. Shailender, B. Neu, C. L. Poh, X. Y. Dong, X. M. Ang, P. Zu, Z. Q. Tou, and K. C. Leong, “Label-free fiber-optic interferometric immunosensors based on waist-enlarged fusion taper,” *Sensor Actuat. B-Chem.* **178**, 176-184 (2013). doi: 10.1016/j.snb.2012.12.071.
 18. A. J. Haes and R. Van Duyne, “A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors,” *Anal. Bioanal. Chem.* **379**, 920-930 (2004).
 19. P. M. P. Gouvêa, H. Jang, I. C. S. Carvalho, M. Cremona, A. M. B. Braga, and M. Fokine, “Internal specular reflection from nanoparticle layers on the end face of optical fibers,” *J. Appl. Phys.* **109**, 103114-1 - 103114-6 (2011). doi: 10.1063/1.3583582.
 20. D. G. Kinniburgh, “General purpose adsorption isotherms,” *Environ. Sci. Technol.* **20**, 895-904 (1986).
 21. A. J. Haes and R. P. Van Duyne, “A nanoscale optical biosensor: sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10596-10604 (2002).
 22. C. A. Barrios, M. J. Bañuls, V. González-Pedro, K. B. Gylfason, B. Sánchez, A. Griol, A. Maquieira, H. Sohlström, M. Holgado, and R. Casquel, “Label-free optical biosensing with slot-waveguides,” *Opt. Lett.* **33**, 708–710 (2008). doi: 10.1364/OL.33.000708.
 23. S. Vazquez, D. Ruiz, R. Barrero, R. Ramirez, N. Calzada, B. del R. Peña, S. Reyes, and M. G. Guzman, “Kinetics of dengue virus NS1 protein in dengue 4-confirmed adult patients,” *Diagn. Micr. Infect. Dis.* **68**, 46–49 (2010). doi:10.1371/journal.pntd.0001309.
 24. N. J. Geddes, A. S. Martin, F. Caruso, R. S. Urquhart, D. N. Furlong, J. R. Sambles, K. A. Than, and J. A. Edgar, “Immobilisation of IgG onto gold surfaces and its interaction with anti-IgG studied by surface plasmon resonance,” *J. Immunol. Methods* **175**, 149-60 (1994).
 25. S. Maguis, G. Laffont, P. Ferdinand, B. Carbonnier, K. Kham, T. Mekhalif, and Marie-Claude Millot, “Biofunctionalized tilted fiber Bragg gratings for label-free immunosensing,” *Opt. Express* **16**, 19049–19062 (2008). doi: 10.1364/OE.16.019049.

1. Introduction

Dengue fever is a tropical disease caused by the dengue virus, transmitted mainly by the female *Aedes aegypti* mosquito [1]. The World Health Organization (WHO) estimates that there are over 2.5 billion people at risk of dengue infection and that there are about 50 - 100 million new cases per year. Of these, over 500,000 would be cases of dengue hemorrhagic fever (severe dengue) [2]. Samir Bhatt et al [3], however, estimate that there are actually about 390 million dengue infections per year. In Brazil, for example, dengue is a major public health problem affecting thousands of people every year [4].

Dengue fever may be fatal if it evolves into hemorrhagic fever (severe dengue) or dengue shock syndrome, which occur in 5% of the cases. In fact, even non-severe dengue fever may be fatal, if untreated. In some Asian and Latin American countries, dengue is a leading cause of death among children [2]. Early detection and appropriate therapy increase the chance of survival; severe dengue mortality rates can be decreased from 20% down to 1% with proper support therapy from experienced healthcare providers [2]. Unfortunately, in some cases, the patient does not get the necessary support therapy in time to save his/her life, because the illness is initially misdiagnosed. One reason for this is that dengue symptoms can be easily mistaken with those of other illnesses, for example, flu, gastroenteritis or other viral infections. In many locations patients with suspicious symptoms are not routinely checked for dengue infection.

Usually, when a patient arrives at a hospital or clinic with dengue-like symptoms, the initial diagnosis performed is based mainly on observed and reported symptoms. The patient may be submitted to laboratory tests, but most of the times the only type of analyses used are white blood cell and platelet counts. While it is true that patients with dengue infection have low white blood

cell and platelet counts, these are not specific to dengue infection. Despite that, specific tests for detection of dengue anti-NS1 antibody, dengue NS1 antigen, dengue viral RNA or dengue virus are rarely performed. In fact, even on the rare occasions when commercial specific tests are available at hospitals and clinics, these have several limitations. As reported by Blacksell [5], there are many challenges that still need to be addressed by researchers, manufacturers and legislators, including lack of regulations, geographical variation, differences between primary and secondary infections, sample type, etc. To make matters worse, the performance of many commercial tests has not been adequately evaluated [6].

The major laboratorial methods currently available for diagnosis of the disease are viral culture [7] and viral RNA detection by reverse transcriptase PCR (RT-PCR) [8], which require highly skilled personnel, laborious procedure and are time consuming [9]. Serological tests such as the frequently used immunoglobulin M (IgM) capture enzyme-linked immunosorbent assay (MAC-ELISA) have low sensitivity during the first four days of illness [10]. In fact, patients with dengue infection for the first time will not have anti-NS1 antibody until about day 5 after the onset of the infection [6, 11], which in some cases may be too late to administer the necessary care. Dengue virus and dengue antigen NS1 are present since day 1 of infection, but dengue virus testing is expensive and may take more than 1 week to yield a result, in addition to requiring expertise from the operator and expensive equipment/appropriate facilities [6]. On the other hand, dengue NS1 antigen detection methods are in general faster, cheaper and, therefore, ideal for early detection. In terms of early diagnosis and management, supplying tests based on NS1 antigen detection to healthcare providers in regions with high dengue incidence or during epidemics could save lives and help manage the disease as a public health problem [6]. Nonetheless, since NS1 antigen levels fall to undetectable levels after 5-6 days (secondary infection) or 8-9 days (primary infection) after the onset of the disease, these can only give a correct positive result during the first few days of infection [5].

Dengue diagnosis is thus complex and requires different solutions for different scenarios. Because current commercial solutions are not completely satisfactory, new diagnostic tools have been proposed in literature recently [12-14]. Among fast, reliable and fairly simple methods developed are solutions based on optical fiber sensors [15-17]. Depending on the method and setup used, optical fiber sensors offer several characteristics that could be advantageous if applied for dengue sensing: cheap sensing elements (optical fiber), portability, robustness, ease of handling and possibility of using a sample as small as a drop.

Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) is a viable phenomenon that can be used with optical fiber sensing in order to obtain a cheap, straightforward, fast and accurate diagnosis via NS1 antigen sensing. LSPR occurs when light impinges upon metal nanoparticles (NPs) surrounded by dielectric material. Due to LSPR, spectral changes in the resonant absorption of the NPs will occur with changes in the surrounding refractive index. This phenomenon can be employed in biosensing and sensing of liquids and gases [18]. In order to impart selectivity to a sensor based on LSPR, a material with affinity to the desired target-substance can be attached to the NPs.

In this paper, we present a sensor for dengue NS1 antigen obtained by immobilizing anti-NS1 antibody on the gold nanoparticles (AuNPs) of an all-optical fiber sensor based on LSPR [19]. The sensor was shown to have a good correlation between wavelength shifts and NS1 antigen concentration, as well as negligible wavelength shift for zero concentration of NS1 antigen. The results discussed in this paper indicate that our sensor can be a powerful tool for sensing of dengue NS1 antigen in samples from patients who exhibit symptoms that fit the clinical presentation of dengue.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of the sensing element

The sensing element is located at the tip of each fiber sample. It was prepared by following the first five steps described below, which involve forming and cleaning nanoparticles (NPs) on the fiber endface (Steps 1-2) and immobilizing anti-NS1 antibody on these NPs (Steps 3-5).

Step 1 (AuNPs preparation): Au nanoparticles were created on top of the endface of an optical fiber by sputter deposition of a 6 nm-thick gold thin film followed by a 4 minute-long annealing at 600°C. Fig. 1(a) shows a Scanning Electron Microscope (SEM) image of the NPs on top of the fiber endface after the annealing. In the schematics in Fig. 1(b) the NPs are represented

by pink spheres. The fibers used in this work were standard multimode fibers with core and cladding diameters equal to 62.5 μ m and 125 μ m, respectively.

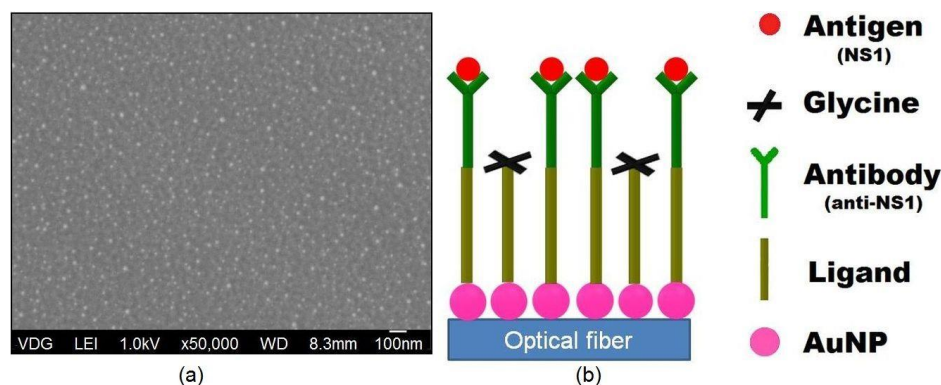


Fig. 1. (a) SEM image of AuNPs (white spots) on the endface of an optical fiber [courtesy of Van der Graaff Lab/PUC-Rio]. (b) Schematic diagram of the fiber endface with AuNPs, ligand, anti-NS1 antibody, Glycine and adsorbed dengue NS1 antigen.

Step 2 (AuNPs cleaning): The fiber tip was immersed in a 0.5 M solution of nitric acid (HNO_3) in water to treat/clean the NPs so that microorganisms would not affect the chemical reactions in the next steps.

Step 3 (ligand deposition/amine-fuctionalization): The fiber tip was immersed for at least 2 hours in a solution of ligand (cysteamine) in ethanol. The ligand allowed the adsorption of dengue anti-NS1 antibody to the NPs, and was represented by the dark yellow/olive lines in Fig. 1(b). Initially, two ligand solutions were tested: a 100mM solution of Mercaptopropionicacid (MPA) in ethanol and a 50 mM solution of Cysteamine (2-aminoethanethiol) in ethanol. Since the fibers with Cysteamine presented larger wavelength shifts and higher reproducibility, all fibers used in the experiments in this paper were prepared with Cysteamine.

Step 4 (anti-NS1 antibody immobilization): The fiber tip was immersed for 1 hour in a solution of anti-NS1 antibody in phosphate buffered saline (PBS) solution. The anti-NS1 antibody is represented by green Ys in Fig. 1(b). The PBS solution (pH7.4, 10 mM) was prepared by dissolving 0.2g KCl, 8.0g NaCl, 0.24g KH_2PO_4 and 1.44g Na_2HPO_4 in 1000mL of ultra-pure water. Anti-NS1 antibody binds to Cysteamine via amide bond; amine groups of Cysteamine form amine bonds with the carboxyl groups in the anti-NS1 antibody.

Step 5 (blocking with Glycine): The fiber tip was immersed for 1 hour in a 50mM aqueous solution of Glycine (represented by black crosses in Fig. 1(b)) to prevent NS1 antigen from binding free-amine groups of Cysteamine. By blocking, one ensures that NS1 antigen will interact only with anti-NS1 antibody.

The NS1 antigen used was dengue antigen nonstructural protein 1 (1 mg/mL, >90% purity) from *AbCAM*. All the other reagents used in this work were purchased from *Sigma-Aldrich Chemical*.

Step 5 is the last step involved in preparing the sensing element of the sensor, which is now ready for testing.

2.2. Sensor testing (NS1 antigen detection)

After the immobilization of anti-NS1 antibody and isolation of unbound ligand groups, the sensing element was ready to be used for sensing dengue NS1 antigen. In order to test if the sensor could detect the presence of NS1 antigen, the fiber tip was incubated by dipping it for 1 hour in a solution of NS1 antigen (red spheres in Fig. 1(b)) in PBS. Tests were also performed with shorter immersion times (approximately 30 min), yielding similar results.

The anti-NS1 antibody used was IgG.

2.3. Experimental Setup

The fiber sample was spliced to the setup in Fig. 2, the all-optical fiber sensor based on LSPR [19].

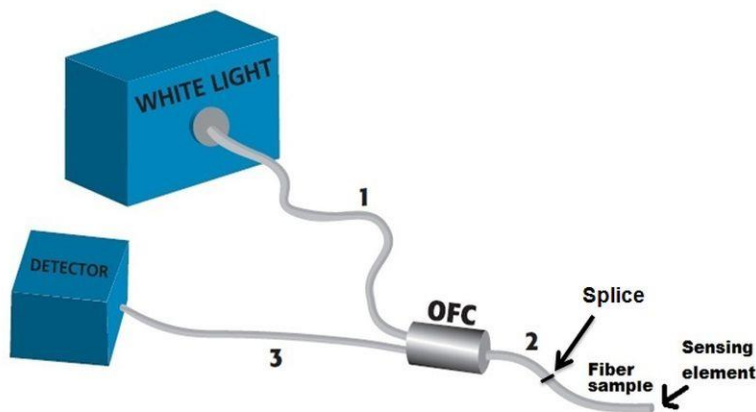


Fig. 2. LSPR-based all-optical fiber sensor: white light source, optical fiber coupler (OFC) and spectrum analyzer (detector). The fiber sample, with the sensing element on its tip, is spliced to Fiber 2.

The system consists of a white light source (*Ando AQ-4303B*), a detector (spectrum analyzer *OceanOptics®USB 2000*) and a 2x1 optical fiber coupler (OFC) with standard multimode fiber (62.5μm/125μm), custom made by *OptoLink Ind e Com Ltda*. The fiber sample was spliced to Fiber 2 of the OFC such that the sensing element was located on the free end (not spliced). Light coupled into Fiber 1 propagated through the coupler and Fiber 2, and into the fiber sample. The light back-reflected from its endface, where the sensing element is located, propagated back through the optical fiber coupler and into Fiber 3, which was connected to the detector/spectrum analyzer. The detected light contained the LSPR signal with information from the sensing element.

3. Results and Discussions

3.1 Dengue NS1 antigen sensing: detection

In order to test if our sensor was capable of detecting NS1 antigen, fifteen fiber samples were prepared. After each of the 5 steps described in section 2.1, the fiber sample was removed from the solution and spliced to the setup (Fig. 2) by the other side, i.e. the side that did not contain the sensing element. The reflected signal was then acquired with the sensing element in air. Fig. 3(a) shows the reflected signals obtained for a typical fiber throughout the preparation of the sensing element.

Likewise, in order to test the sensor for NS1 antigen detection, the reflected signal was acquired with the fiber sample spliced to the setup after the procedure described in section 2.2. Fig. 3(b) shows the reflected signal acquired and for comparison it also shows the reflected signal after the previous step (Step 5).

Note that all curves have a dip at lower wavelengths. This dip is present in reflection curves obtained with the optical fiber LSPR sensor when the medium surrounding the NPs has refractive index in the range from 1 to approximately 1.4, and exhibits a blue-shift as the refractive index increases [19].

In Figs. 3(a) and 3(b), the wavelength shifts between steps occur because the new component added at each step changed the medium surrounding the NPs, therefore changing its effective refractive index. Note that the wavelength shifts along the steps are not all in the same direction. This occurs because adding each new layer in the procedure will increase (blue-shift) or decrease (red-shift) the effective refractive index. No attempt was made to quantify the effective refractive index surrounding the NPs because this was not the focus of the experiment, however, in principle the model introduced in [19] could be used for this.

All curves in Fig 3 have been smoothed and shifted vertically for clarity.

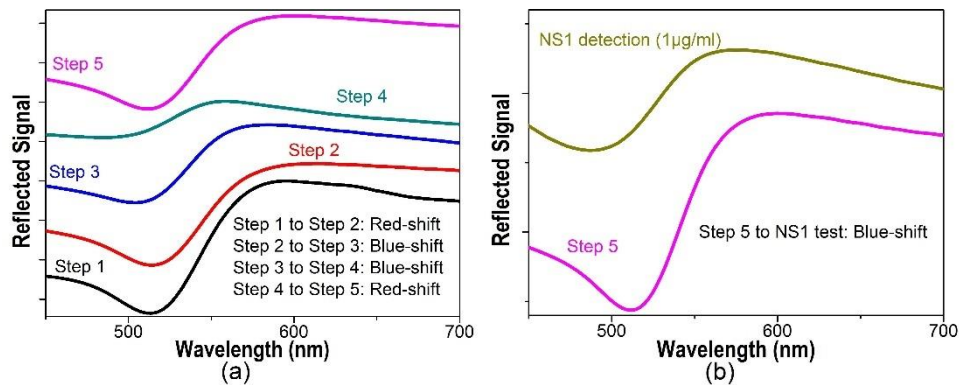


Fig.3. Reflected signals for a typical fiber sample after (a) Steps 1 to 5 at ligand Cysteamine concentration of 1 µg/ml (Step 3) and anti-NS1 antibody concentration of 1 µg/ml (Step 4), and (b) when testing the sensor with NS1 antigen with concentration of 1 µg/ml.

During the preparation of the sensing element, eleven of the fifteen fiber samples presented the wavelength shift pattern shown in Fig. 3(a): red-shift after the AuNPs cleaning (from Step 1 to Step 2); blue-shift after the ligand deposition/amine-functionalization (from Step 2 to Step 3); another blue-shift after the immobilization of anti-NS1 antibody (from Step 3 to Step 4); and red-shift after the blocking with Glycine (from Step 4 to Step 5). Since the other four fibers presented random wavelength shifts throughout the preparation of the sensing element, they were discarded.

All eleven fiber samples that followed the red-blue-blue-red wavelength shift pattern during the preparation of the sensing element presented a blue-shift when tested with NS1 antigen, as in Fig. 3(b). This result shows that our sensor is reliable for detecting the presence of dengue NS1 antigen, as long as the wavelength shifts during the preparation of the sensing element follow the red-blue-blue-red pattern.

3.2 Dengue NS1 antigen sensing: concentration

To investigate if the sensor could be used to assess the concentration of dengue NS1 antigen, solutions with different concentrations of NS1 antigen in PBS were prepared and used in the procedure described in section 2.2. A graph similar to the one shown in Fig. 3(b) was obtained for each measurement and the center of the LSPR dip was located for the reflected signals. The wavelength shift was then calculated as the difference ($\lambda_{\text{NS1 detection}} - \lambda_{\text{Step5}}$).

The black squares in Fig. 4 represent the data of the wavelength shift ($\Delta\lambda$) as a function of NS1 antigen concentration (C_{NS1}) for three different fiber samples. It was possible to use each sample for more than one concentration because the measurements were performed from low concentration to high concentration.

Concentrations of NS1 antigen equal to 0.05 µg/ml, 0.1 µg/ml, 0.3 µg/ml, 0.5 µg/ml, 0.7 µg/ml and 1.0 µg/ml were used. The point (0,0) was added for fitting purposes, and is consistent with the result discussed in section 3.3. Note that $\Delta\lambda$ is negative because the wavelength shifts are blue-shifts, as discussed in the section 3.1.

The uncertainty of measurement ($U_\lambda = \pm 0.5 \text{ nm}$) is represented by black lines at each data point and was estimated using uncertainty Type B methods by taking into account the uncertainty of the detector and the uncertainty in determining the central wavelength. The uncertainty for concentration was not considered, since it was estimated to be small.

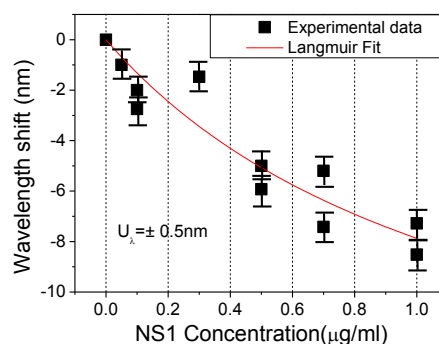


Fig. 4. LSPR wavelength shift ($\Delta\lambda$) at different concentrations of NS1 antigen (C_{NS1}) in PBS solutions (black squares) fitted by the Langmuir Isotherm (red curve).

The Langmuir isotherm equation can be applied to our LSPR sensor to fit the data in Fig. 4. The Langmuir adsorption model is frequently used to fit adsorption data as a function of concentration or partial pressure at a fixed temperature [20]. Among several other applications, this model can be applied to describe the antibody-antigen binding interaction when characterizing a biosensor. The Langmuir model can be applied to our LSPR sensor to characterize the antibody/antigen (anti-NS1/NS1) interaction, assuming the following requirements apply: all adsorption sites are equivalent, the adsorption is limited to only one monolayer, there is only one monolayer involved in adsorption, and the probability of a molecule being adsorbed by a site is independent of neighboring sites. In this case, the wavelength shift measured by our optical fiber LSPR sensor as a function of NS1 antigen concentration can be approximated by the Langmuir isotherm equation expressed as [21],

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_{MAX} \left(\frac{KC_{NS1}}{1 + KC_{NS1}} \right) \quad \text{Langmuir isotherm equation} \quad (1)$$

where $\Delta\lambda$ is the LSPR wavelength shift due to binding of NS1 antigen to the layer of anti-NS1 antibody; $\Delta\lambda_{MAX}$ is the maximum value of the wavelength shift (at saturation level); K is the affinity constant between anti-NS1 antibody and NS1 antigen, equal to the ratio of bound to non-bound NS1 antigen at equilibrium (saturation); and the independent variable C_{NS1} is the concentration of NS1 antigen in PBS solution. Note that $\Delta\lambda$ and $\Delta\lambda_{MAX}$ are negative because the wavelength shifts are blue-shifts, as shown in Fig. 3(b).

The red curve in Fig. 4 shows the fitting of the experimental data obtained with Eq. 1. From the fitting, the maximum LSPR wavelength shift ($\Delta\lambda_{MAX} = -17.6\text{nm}$) and the affinity constant ($K = 0.81 \text{ ml}/\mu\text{g} = 0.039\text{nM}^{-1}$) were determined. This result is in accordance with K values presented in [17]: $K = 0.029 \text{ nM}^{-1}$ for the Mach-Zehnder interferometer sensor and $K = 0.063 \text{ nM}^{-1}$ for the Michelson interferometer sensor.

The sensitivity of the sensor for NS1 antigen detection is given by [22],

$$S = \frac{|\Delta\lambda_{MAX}|}{\sigma_{MAX}} \quad (2)$$

where σ_{MAX} is the surface density of NS1 antigen when immobilized anti-NS1 antibody have all binding sites occupied, and is given by [22],

$$\sigma_{MAX} = \frac{M_{NS1}}{N_A P_{NS1}^2} \quad (3)$$

where $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ is Avogadro's number, and M_{NS1} and P_{NS1} are the molecular mass and average molecular length of NS1 antigen, respectively. Using $M_{NS1} \approx 48\text{kg/mol}$ [23] and $P_{NS1} \approx 14\text{nm}$ [17, 24] in Eq. 3, the surface density is $\sigma_{MAX} \approx 0.41 \text{ ng/mm}^2$. Using this result in Eq. 2, the sensor sensitivity is equal to $S \approx 43 \text{ nm}/(\text{ng/mm}^2)$.

An important procedure to establish the viability of the sensor is the determination of the lowest NS1 antigen concentration that can be quantitatively analyzed with reasonable reliability, known as the limit of quantification. By rewriting the Langmuir isotherm equation (Eq. 1), the limit of quantification ($C_{NS1} \rightarrow C_{lim}$) is given by [17, 25],

$$C_{lim} = \frac{\Delta\lambda_{RES}}{K(\Delta\lambda_{MAX} - \Delta\lambda_{RES})} \quad (4)$$

where $\Delta\lambda_{RES}$ is the spectrometer resolution ($\Delta\lambda_{RES} \approx 1\text{nm}$). Using $\Delta\lambda_{MAX}$ and K obtained from fitting the experimental data, one can estimate that $C_{lim} = 0.074 \mu\text{g/ml} = 1.54 \text{ nM}$. This quantification limit is in the range of NS1 antigen concentrations in serum samples of patients

during the acute phase of the infection (up to 7 days) [10], which vary from 0.04 to 2 $\mu\text{g/ml}$. This result indicates that AuNP LSPR optical fiber sensor presents a real potential for dengue diagnosis.

3.3 Dengue NS1 antigen sensing: blank

To show that eventual changes in the value of the LSPR wavelength are negligible in absence of NS1 antigen, the fiber was immersed in a blank solution, i.e. a PBS solution without NS1 antigen ($C_{\text{NS1}} = 0$). Fig. 5 shows the zoomed-in LSPR dip acquired with the fiber in air after Step 5 and after immersion in the blank solution ($C_{\text{NS1}} = 0$). The inset graph shows the full spectra.

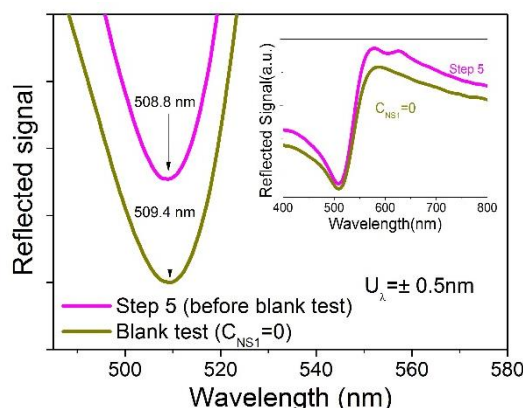


Fig. 5. Zoomed-in view of the LSPR dip after Step 5 (pink curve) and after a 60 min long immersion in PBS solution without NS1 antigen ($C_{\text{NS1}}=0$, olive curve). Inset graph shows the full reflected spectra.

The uncertainty of measurement ($U_{\lambda} = \pm 0.5 \text{ nm}$) must be taken into account when calculating the wavelength shift in Fig. 5. After Step 5, the central wavelength is $\lambda_{\text{Step5}} = 508.8 \text{ nm} \pm 0.5 \text{ nm} = [508.3 \text{ nm} - 509.3 \text{ nm}]$. After immersion in the blank solution, the central wavelength is $\lambda_{\text{NS1detection}} = 509.4 \text{ nm} \pm 0.5 \text{ nm} = [508.9 \text{ nm} - 509.9 \text{ nm}]$. Since the intervals overlap considerably (40%), one can say that the wavelength shift for $C_{\text{NS1}} = 0$ was negligible or at least below our detection limit.

4. Conclusions

Dengue anti-NS1 antibody was immobilized on AuNPs to obtain an LSPR-based optical fiber sensor for NS1 antigen to be used during the acute phase of the infection. The sensor was shown to have good correlation between wavelength shifts and NS1 antigen concentration, as well as negligible wavelength shift when exposed to a blank solution (NS1 antigen concentration equal to zero). The sensing element is cheap and disposable, and was prepared in 5 straightforward steps. The NS1 antigen detection yields an accurate result in 1 hour, possibly less.

We showed that the sensor is able to detect and quantify dengue NS1 antigen with sensitivity of 43 $\text{nm}/(\text{ng}/\text{mm}^2)$. The NS1 antigen concentration quantification limit ($0.074 \mu\text{g/ml} = 1.54 \text{ nM}$) was estimated. Considering that the level of secretory protein of dengue virus in the blood of an infected person in the acute phase is between 0.04 and 2.0 $\mu\text{g/ml}$, the proposed sensor can be a valuable tool for early diagnosis of the disease.

These results indicate that the sensor can be a powerful tool for sensing dengue NS1 antigen in samples from patients who exhibit symptoms that fit the clinical presentation of dengue. Future development of this sensor will involve attempting to use it to detect NS1 antigen in serum samples.

Acknowledgments

A. Camara and P. M. P. Gouvêa thank the CAPES-STINT/Brazil-Sweden collaboration program for international doctorate and postdoctoral fellowships, respectively. A. Camara thanks the Brazilian Agency CNPq for national doctorate fellowship. I. C. S. Carvalho thanks CAPES-STINT, FAPERJ and CNPq for financial support. This study was also supported by the Center of Excellence in Nanophotonics and Biophotonics (PRONEX/FACEPE/CNPq) and INCT Fotonica (CNPq). The authors thank Hilton Betta Jr. and Eliane Correa for assistance with Figs. 1(a) and 2, respectively.

The authors also wish to thank both referees for their insightful questions, comments and suggestions.

6.2.

Artigos Publicados em Congressos

Workshop on Special Fiber Optics 2013, Sigtuna, Estocolmo, Suécia.

Fiber Optic Sensor with Au Nanoparticles for Dengue Immunoassay

Alexandre R. Camara¹, Ana Carolina M. S. Dias⁴, Paula M. P. Gouvêa², Arthur M. B. Braga², Rosa F. Dutra⁴, Renato E. de Araujo³, Isabel C. S. Carvalho¹

¹Dept.of Physics, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, Brazil

²Dept.of Mechanical Eng., Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, Brazil

³Laboratory of Biomedical Optics and Imaging, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, Brazil

⁴Diagnosis Research Laboratory, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, Brazil
isabel.carvalho@puc-rio.br

Abstract: We present a new dengue diagnose method with an all-optical fiber sensor based on LSPR from Au nanoparticles.

OCIS codes: (280.1415) Biological sensing and sensors; (060.2370) Fiber optics sensors; (240.6680) Surface plasmons.

1. Introduction

Dengue fever is a tropical disease caused by the dengue virus, transmitted mainly by the female *Aedes Aegypti* mosquito [1]. The World Health Organization (WHO) estimates that there are over 2.5 billion people under risk of dengue infection and that there are, annually, about 50 - 100 million new cases. Of these, over 500,000 would be cases of dengue hemorrhagic fever (severe dengue) [2].

Dengue fever may be fatal. Early detection and appropriate therapy increase the chance of survival [3-4]. Ideally, in regions with high incidence or during an epidemic of dengue, patients with symptoms that fit the clinical presentation of the disease should be submitted to laboratory tests capable of detecting either the dengue virus or antigen NS1. Today, these tests are not routinely performed in hospitals due to their high costs, complicated procedures and, in some cases, long time to yield a result. For widespread use of this type of test to be possible, fast, reliable and fairly simple methods are needed.

Among possible viable technologies for cheap, straightforward, fast and accurate diagnosis via antigen NS1 sensing are sensors based on Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) [5]. In order to impart selectivity, a material with affinity to the desired target substance can be attached to the NPs. Furthermore, allying LSPR with optical fibers can provide an easy to handle sensor, in addition to allowing for blood samples as small as a drop.

In the present paper we immobilize antibody anti-NS1 on a previously demonstrated all-optical-fiber sensor based on LSPR from gold nanoparticles (AuNPs) [6], and functionalize it with antigen NS1. We show that the sensor reacts consistently in a solution of antigen NS1. We also show that the sensor does not react when NS1 is not present in the solution. The results discussed in this paper indicate that our sensor can be a powerful tool for sensing of dengue antigen NS1 in blood samples of patients.

2. Materials and Methods

The sensing element of the sensor is prepared and tested by forming and cleaning nanoparticles (NPs) on the fiber endface, immobilizing antibody anti-NS1 to these NPs, and functionalizing with antigen NS1 (Fig. 1a).

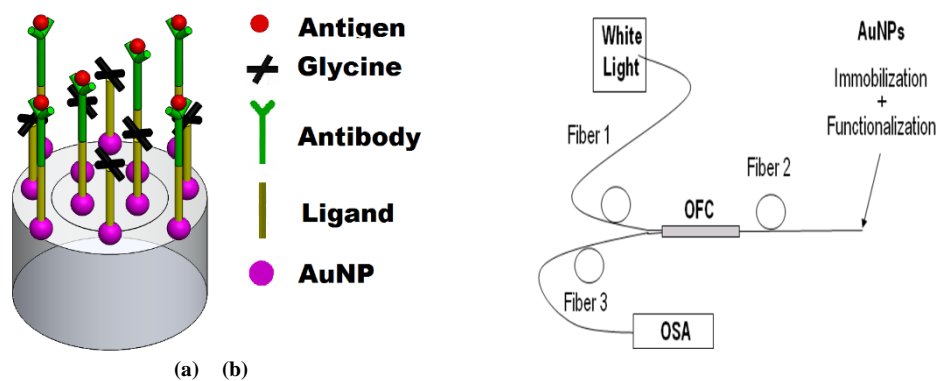


Fig. 1. (a) Schematic diagram of the fiber endface with AuNPs (pink spheres), the ligand (yellow lines), immobilized anti-NS1 (green Ys), and functionalized adsorbed dengue antigen NS1 (red spheres). The black crosses represent the ligand isolation with Glycine. (b) Reflection LSPR-based optical fiber sensor.

A ligand solution of Cysteamine (2-aminoethanethiol) in ethanol was used to allow the adsorption of dengue antibody anti-NS1 to the NPs. Also, the fiber tip is immersed in a solution of Glycine in order to isolate the ligand groups not bound to anti-NS1.

The setup used is shown in Fig. 1b, the all-optical-fiber sensor based on LSPR from gold nanoparticles (AuNPs). The setup consists of a white light source, a spectrum analyzer and a 2x1 optical fiber coupler, to which the fiber with AuNPs is spliced (Fiber 2). White light coupled into Fiber 1 propagates through the coupler, and into Fiber 2. The light back-reflected from the endface Fiber 2 propagates back through the optical fiber coupler and into Fiber 3, which is connected to the spectrum analyzer. The detected light contains the LSPR signal.

3. Results

The reflected signal was obtained with the tip of the fiber in air along the procedure described above, i.e. forming and cleaning nanoparticles (NPs) on the fiber endface, immobilizing antibody anti-NS1 to these NPs, and functionalizing with antigen NS1. Fifteen fibers were prepared and tested. Of the fifteen fibers prepared, eleven presented the same wavelength shift pattern along the procedure. The other four fibers were discarded.

Tests were performed in order to investigate if the sensor can be used to measure the concentration of dengue antigen NS1 in aqueous solution. Samples with different NS1 concentrations were used. The reflected signals were acquired and the center of the LSPR signal was determined. Fig. 2 shows the wavelength shift for solutions with NS1 concentration of 0.1 $\mu\text{g/ml}$, 0.5 $\mu\text{g/ml}$, 0.7 $\mu\text{g/ml}$, 1.0 $\mu\text{g/ml}$ in phosphate buffered saline (PBS) solution.

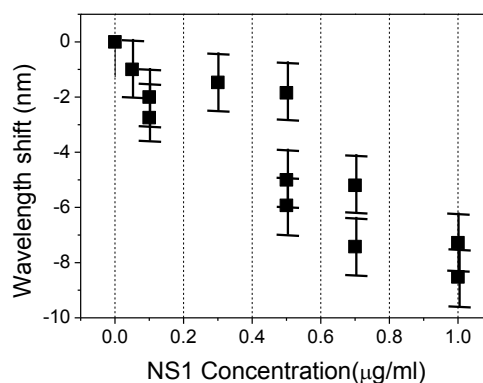


Fig. 2. Wavelength shift of the LSPR at different concentrations of NS1 in PBS solutions.

The results obtained for the wavelength shift of the LSPR signal at different concentrations of dengue antigen (NS1) in PBS solutions (Fig. 2) is well described by the Langmuir Isotherm Model, which is used to model the amount of molecules adsorbed to a surface, as shown by L.H. Chen et al [7].

4. Conclusions

We have shown that an LSPR-based fiber optic sensor with AuNPs is capable of performing dengue immunoassay. The device presents high sensibility ($84 \text{ nm}/(\text{ng}/\text{mm}^2)$) and detects low virus concentration ($0.141 \mu\text{g}/\text{ml}$). Considering that the viral charge in the blood of an infected person is between 0.5 and $2.0 \mu\text{g}/\text{ml}$, the proposed sensor is able to detect the concentration of dengue virus of an infected person.

4. References

- [1] S. B. Halstead, "Dengue," **Lancet** 370, 1644–1652 (2007).
- [2] World Health Organization (WHO), "Dengue and severe dengue," Fact sheet 117 (2012).
- [3] Centers for Disease Control and Prevention (CDC), Dengue Homepage, "Laboratory Guidance and Diagnostic Testing," (2010).
- [4] R. W. Peeling, H. Artsob, J. L. Pelegrino, P. Buchy, M. J. Cardoso, S. Devi, D. A. Enria, J. Farrar, D. J. Gubler, M. G. Guzman, S. B. Halstead, E. Hunsperger, S. Kliks, H. S. Margolis, C. M. Nathanson, V. C. Nguyen, N. Rizzo, S. Vázquez, and S. Yoksan, "Evaluation of diagnostic tests: dengue," **Nature Rev. Microbiol.** 8 S30-S37 (2010).
- [5] Amanda J. Haes and Richard Van Duyne, "A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors", **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 379, 920-930 (2004).
- [6] P. M. P. Gouvêa, H. Jang, I. C. S. Carvalho, M. Cremona, A. M. B. Braga, M. Fokine, "Internal specular reflection from nanoparticle layers on the end face of optical fibers," **J. Appl. Phys.** 109, 103114 (2011).
- [7] L. H. Chen, C. C. Chan, K. Ni, P. B. Hu, T. Li, W. C. Wong, P. Balamurali, R. Menon, M. Shaillender, B. Neu, C. L. Poh, X. Y. Dong, X. M. Ang, P. Zu, Z. Q. Tou, K. C. Leong, "Label-free fiber-optic interferometric immunosensors based on waist-enlarged fusion taper", *Sens. Act. B*, 178, 176-184, (2013).

Latin American Optics and Photonics 2012, Maresias, SP.

Dengue Immunoassay using an LSPR-based Fiber Optic Sensor with Au Nanoparticles

Alexandre R. Camara¹, Ana Carolina M. S. Dias³, Paula M. P. Gouvêa²,
Arthur M. B. Braga², Rosa F. Dutra³, Renato E. de Araujo³, Isabel C. S. Carvalho¹

¹Department of Physics, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

²Department of Mechanical Engineering, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

³Biomedical Engineering Laboratory, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brazil

isabel.carvalho@puc-rio.br

Abstract: An all-optical fiber sensor based on Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) and specular reflection from gold nanoparticles (NPs) has been functionalized detecting NS1 protein of dengue virus.

@2012 Optical Society of America

OCIS codes: (060.2370) Fiber optic sensors; (250.5403) Plasmonics

1. Introduction

Dengue fever is a tropical disease caused by the dengue virus and transmitted mainly by the female *Aedes aegypti* mosquito. Dengue fever may be fatal in some cases. This disease still affects thousands in Brazil, especially in the North and Northeast, but also in other regions of the country [1]. It is, therefore, paramount to develop fast and sensitive tools to diagnose the presence of dengue antigen in blood.

Among viable possible technologies for sensing dengue antigen are sensors based on Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR). LSPR occurs when light of a certain wavelength impinges upon metal nanoparticles (NPs) surrounded by dielectric material. Due to LSPR, the wavelengths in the plasmon band of the nanoparticle-dielectric system will be partially extinct (absorbed + scattered). Since changes in the refractive index of the surrounding medium cause the plasmon band to shift proportionally, this phenomenon can be employed in applications involving refractive index changes, such as biosensing and sensing of liquids and gases [2-5].

Furthermore, allying LSPR with optical fibers to obtain an optical fiber sensor based on LSPR may provide advantageous characteristics for the application intended, particularly, small sensing area, versatility, portability, robustness, ease of handling, among several others. Previously, we have developed an all-optical fiber sensor based on LSPR from bare (non-functionalized) Au NPs and with reflection configuration [6], which responds to any refractive index change of the surrounding medium; however, in most chemical sensing applications, it is desirable that the sensor respond only to changes caused by a particular analyte of interest. In this paper we discuss preliminary results that indicate that our fiber optic LSPR sensor can be functionalized detecting the presence of dengue antigen (NS1) in aqueous solutions at various concentrations. We also show that the sensor reacts only in the presence of antigen NS1.

2. Method and Material

Au nanoparticles were created on top of the endface of an optical fiber by sputtering deposition of a 6 nm-thick gold thin film, followed by annealing of the film at 600°C for 4 minutes. After the NPs are formed, the fiber tip is immersed in 0.5 M HNaO_3 in order to treat the NPs. The fiber tip is then immersed in a 50 mM of Cysteamine (2 aminoethanethiol) in ethanol, for at least 2 hours. The Cysteamine is necessary to allow the adsorption of dengue antibodies (anti-NS1) to the NPs, i.e. it works like glue between the NPs and the anti-NS1. The fiber is then immersed in a 1 µg/ml dengue antibody (anti-NS1) aqueous solution for 1 hour, followed by a 1-hour long-immersion in a 50 mM aqueous solution of Glycine. The purpose of the Glycine is to isolate the Cysteamine amine groups that were not bounded by anti-NS1. This procedure guarantees that the dengue antigens NS1 on the fiber endface will interact only with dengue antibodies anti-NS1. After the immobilization process, the fiber is ready to be used for sensing dengue antigen NS1. In order to test if the sensor was able to detect the presence of dengue antigen NS1, the fiber tip was functionalized by dipping it in an antigen (NS1) aqueous solution for 1 hour (Figure 1a).

During the immobilization and functionalization processes described above, the optical fiber with Au NPs was spliced to the all-optical fiber sensor based on LSPR (Figure 1b). The sensor consists of a white light source (*Ando AQ-4303B*), a 2x2 optical fiber coupler (*OptoLink Ltda*), a spectrum analyzer (*OceanOptics@USB 2000*) and the fiber with NPs on its endface. The fiber with NPs was spliced to one of the output fibers of the coupler (Fiber 3). Light coupled into Fiber 1 propagates through the coupler, and into Fiber 2 and Fiber 3. Fiber 2 is immersed in a refractive index matching fluid to suppress back-reflection from that endface. The light back-reflected from the endface of the fiber with NPs (spliced to Fiber 3) propagates back through the optical fiber coupler, and into Fiber 4. This signal contains the LSPR signal and is detected using the spectrum analyzer.

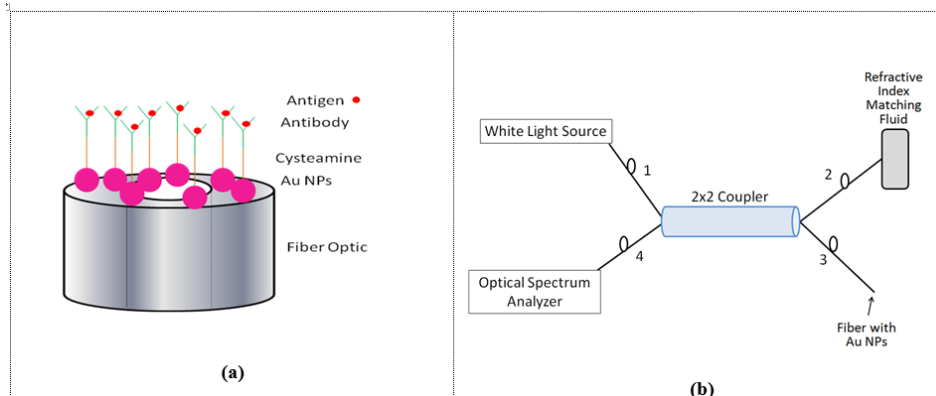


Fig. 1. (a) Schematic diagram of the fiber endface after immobilization (Au NPs, Cysteamine and dengue antibody anti-NS1) and functionalization (adsorbed dengue antigen NS1). (b) LSPR-based optical fiber sensor: white light source, 2x2 optical fiber coupler, spectrum analyzer (OceanOptics@USB 2000) and a fiber with Au NPs on its endface.

3. Results and discussion

The reflected signal (containing the LSPR extinction band) was obtained after the deposition of each layer (Au NPs, Cysteamine, dengue antibody anti-NS1) during the immobilization process and also after the fiber had been immersed in a dengue antigen NS1 aqueous solution for 1 hour. The reflected signals were obtained with the tip of the fiber in air, immediately after each deposition. Figure 2a shows the reflected signals obtained during a typical immobilization process and after immersion in an antigen NS1 aqueous solution. The LSPR signal shifts in wavelength after each layer is deposited and when the fiber is functionalized with dengue antigen NS1.

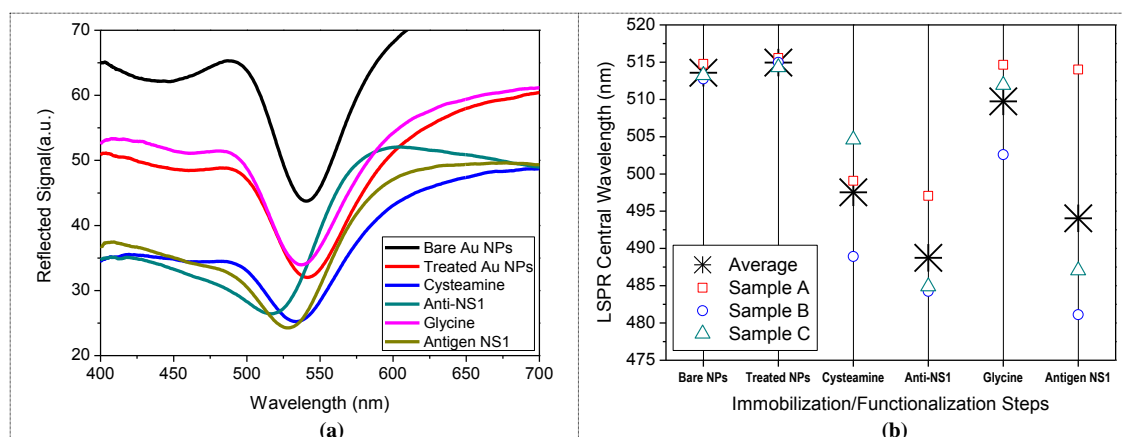


Fig. 2. (a) Reflected signal of a sample after each step of deposition for a typical immobilization/functionalization of the NPs deposited on a fiber endface. (b) Central wavelength of the LSPR spectrum in the reflected signal obtained from 3 different fibers during the immobilization/functionalization processes.

The acquisition of the reflected signal after each step of the immobilization/functionalization process was repeated for over 45 fibers, showing good reproducibility for NPs produced by the same method and from the same batch. Figure 2b, for example, shows the central wavelength of the LSPR signals obtained for 3 different fibers (red square, blue circle and green triangle) and their average value (black asterisks), after each immobilization step (bare Au NPs, treatment Au NPs with HNO_3 , Cysteamine, anti-NS1, Glycine) and during the sensing test with dengue antigen NS1 (functionalization step, i.e. capture of anti-NS1). These results are typical and show a reproducible trend, although specific central wavelength values for the fibers may vary quite a lot among each other, especially when the NPs are obtained with different methods and different parameters (different batches). In any case, results have consistently shown the same behavior for the central LSPR wavelength (Figure 2b): increase (red shift) after the NPs are treated with HNO_3 ; decrease (blue shift) after the Cysteamine layer is deposited; further decrease (blue shift) after anti-NS1 immobilization; increase (red shift) after the establishment of the Glycine layer; and decrease (blue shift) after the antigen immobilization.

Tests were also realized in order to investigate if the sensor was able to detect the presence of dengue antigen (NS1) in aqueous solutions at various concentrations. Figure 3a shows typical reflected signals obtained for concentrations of 0%, 0.05 $\mu\text{g/ml}$, 0.1 $\mu\text{g/ml}$ and 0.5 $\mu\text{g/ml}$. In figure 3a, the black curve (Air) corresponds to the last immobilization step, i.e., after the Glycine deposition. Figure 3b shows the central wavelength of the LSPR signal in the reflected signals in Figure 3a. As can be seen, the LSPR signal blue-shifts as the concentration of NS1 increases. Tests have shown that the LSPR sensor is not sensitive to solutions that do not contain NS1 (not shown here). In other words, the NPs have been successfully functionalized detecting NS1 antigen.

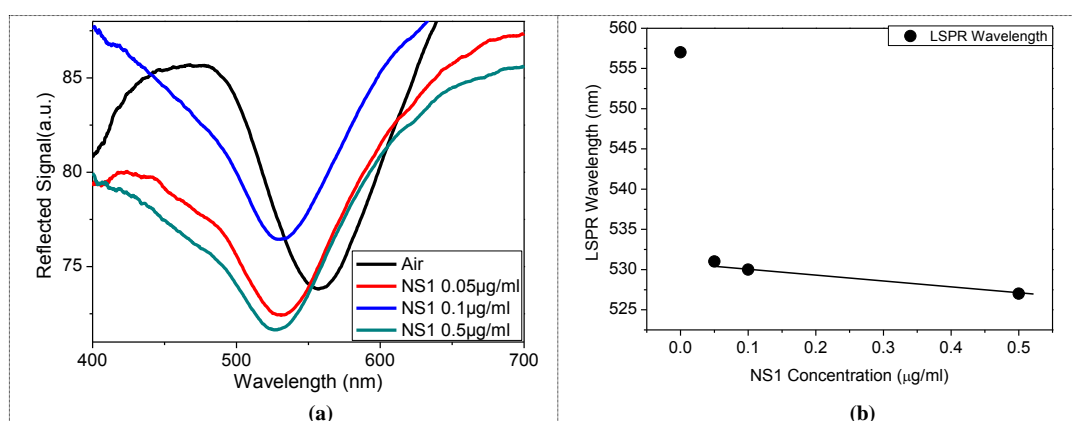


Fig. 3. (a) Reflected signal obtained with a functionalized fiber at 3 different concentrations of dengue antigen (NS1) in aqueous solutions. (b) Central wavelength of the LSPR signal in the reflected signals in Fig 3a.

4. Conclusion

We have shown that an LSPR-based Fiber optic sensor with Au nanoparticles is capable of performing dengue immunoassay. The sensor was able to detect the presence of dengue antigen NS1 and also to detect different concentrations of NS1.

5. Acknowledgements

The authors wish to thank Faperj and INCT Fotonica (CNPq). Alexandre R. Camara thanks CNPq for financial support.

6. References

1. <http://g1.globo.com/ciencia-e-saude/noticia/2012/05/brasil-tem-queda-de-44-nos-casos-de-dengue-6-estados-mantem-alta.html>
2. Amanda J. Haes and Richard Van Duyne, "A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379, 920-930 (2004).
3. F. Meriaudeau, A. Wig, A. Passian, T. Downey, M. Buncick and T. L. Ferrell, "Gold island fiber optic sensor for refractive index sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 69, 51-57 (2000).
4. F. Meriaudeau, A. Wig, A. Passian, J. P. Lauret and T. L. Ferrell, "Multiple gold island layers on a fiber core: a promising sensing device", *Opt. Eng.*, 40, 658-660 (2001).
5. Lai-Kwan Chau, Yi-Fang Lin, Shu-Fang Cheng and Tsao-Jen Lin, "Fiber-optic chemical and biochemical probes based on localized surface plasmon resonance", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 113, 100-105 (2006).
6. P. M. P. Gouvêa, H. Jang, I. C. S. Carvalho, M. Cremona, A. M. B. Braga, and M. Fokine, "Internal specular reflection from nanoparticle layers on the end face of optical fibers," *J. Appl. Phys.* 109, 103114 (2011).