

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

OBTENÇÃO DE CONSTANTES ÓPTICAS NO INFRAVERMELHO A
PARTIR DE MEDIDAS DE REFLECTÂNCIA ESPECULAR VIA
ANÁLISE DE KRAMERS-KRÖNIG

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

BENEDITO CLÁUDIO TRASFERETTI

ORIENTAÇÃO

PROF. DR. CELSO ULYSSES DAVANZO

1998



AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram com este trabalho, dentre elas estão:

- o Prof. Dr. Celso Ulysses Davanzo, pela orientação e pela amizade,
- a Profa. Dra. Adriana Vitorino Rossi, pelos bons conselhos,
- o Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi e seus alunos Paulo e Eduardo, pela consultoria em MatLab,
- o Prof. Dr. Carlos Suzuki e seu pós-doutorando Dr. Delson Torikai do Laboratório de Quartzo da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp,
- o Prof. Dr. Edvaldo Sabadini,
- os meus colegas de grupo: Iara Messerschmidt, Marcela Mohallem Oliveira, Marco Flores Ferrão, Katarzyna Dorota Pernal e Luciano Marder,
- Sérgio Toshio Fujiwara , por nossos trabalhos em conjunto,
- Marcelo da Silva Sercheli, pela consultoria em números complexos,
- Adriana Fregonesi e Ana Cláudia de Paiva, pelo companheirismo e amizade, respectivamente,
- todos os meus familiares (pelos mapas-múndi, bússolas, réguas e compassos), em especial minha mãe e meu irmão José Antonio (pelo bem-vindo apoio logístico), minha sobrinha Ana Paula (que gentilmente digitou algumas das equações matemáticas dessa dissertação) e meu cunhado Marcos (pela constante consultoria em Física e em Computação),
- a Rita, pela vida afora.

Agradeço também ao CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

A análise de Kramers-Krönig, que relaciona a partes real e imaginária de funções complexas causais, quando aplicada à reflectividade especular complexa, possibilita a reconstrução do espectro do ângulo de mudança de fase na reflectância a partir do espectro de reflectância. As equações de Fresnel, por sua vez, permitem o cálculo das constantes ópticas índice de refração e índice de absorção a partir da reflectância e do ângulo de fase.

No presente trabalho, a análise de Kramers-Krönig foi feita através de dois métodos distintos: o convencional, via transformada de Hilbert e o proposto por Peterson e Knight, onde a análise é feita através de duas transformadas de Fourier sucessivas, chamadas de integrais aliadas de Fourier. A análise foi restringida às seguintes considerações: o ângulo de incidência é próximo ao normal e a reflexão observada se deve somente à primeira interface ar/amostra.

Para tal fim, foram construídos dois programas no software MatLab for Windows da Mathworks Incorporation. O desempenho dos programas construídos foi avaliado através de espectros de reflectância simulados via modelo de dispersão de Lorentz e posteriormente através de espectros experimentais de ácido benzóico, anidrido ftálico e sílica vítrea.

Os desempenhos de ambos os programas foram satisfatórios e similares entre si. Contudo, o programa baseado nas integrais aliadas de Fourier apresenta várias vantagens em relação ao do método convencional, tais quais tempo de processamento e possibilidade de avaliação da confiabilidade física dos dados de entrada.

ABSTRACT

Kramers-Krönig analysis, which correlates the real and the imaginary parts of causal complex functions, provides the reconstruction of the phase shift spectra from reflectance spectra, when applied to the complex specular reflectivity. Fresnel's formulae, by their turn, permit the calculation of the optical constants, refractive and absorption indexes, from the reflectance and phase shift spectra.

In the present work, Kramers-Krönig analysis was carried out by two different methods: (i) the conventional, through Hilbert transformation and (ii) the one proposed by Peterson and Knight, in which the analysis is carried out by two successive Fourier transformations, the so-called Fourier's allied integrals. The analysis was restricted to the following assumptions: the incidence angle was close to the normal and the sample had semi-infinite thickness so that the observed reflection could be attributed only to the first air/sample interface.

With such a target, two programs were built in the software MatLab for Windows of the Mathworks Incorporation, using the above-mentioned methods. The performance of both programs were assessed by means of simulated reflection spectra, obtained by Lorentz's dispersion model and, afterwards, by means of experimental spectra of benzoic acid, phtalyc anhydride and vitreous silica.

The performances of both programs were satisfactory and similar to each other. However, the program based in the Fourier's allied integrals showed several advantages over the conventional one, such as computation time and further possibilities of checking the physical reliability of the input data.

ÍNDICE

1- INTRODUÇÃO.....	1
1.1- REFRAÇÃO E ABSORÇÃO DA LUZ.....	3
1.2- A REFLECTÂNCIA E AS CONSTANTES ÓPTICAS.....	6
1.3- A ANÁLISE DE KRAMERS-KRÖNIG.....	11
1.4- OBJETIVOS.....	13
2- DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS.....	14
2.1- A ANÁLISE DE KRAMERS-KRÖNIG DA REFLECTIVIDADE COMPLEXA.....	14
2.2- A ANÁLISE DE PETERSON-KNIGHT DA REFLECTIVIDADE COMPLEXA.....	16
2.2.1- APLICAÇÃO DO FORMALISMO À REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	18
2.3- SIMULAÇÃO DE ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA ATRAVÉS DO MODELO DE DISPERSÃO DE LORENTZ.....	20
3- PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL.....	22
3.1- O PROGRAMA DE KRAMERS-KRÖNIG.....	23
3.2- O PROGRAMA DE PETERSON-KNIGHT.....	24
3.3- O PROGRAMA DE SIMULAÇÃO DE ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA.....	25
4- PARTE EXPERIMENTAL.....	27
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
5.1- OBTENÇÃO DE CONSTANTES ÓPTICAS A PARTIR DE ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA SIMULADOS COM UM OSCILADOR.....	29
5.2- OBTENÇÃO DE CONSTANTES ÓPTICAS A PARTIR DE ESPECTROS SIMULADOS COM TRÊS OSCILADORES.....	36
5.3- OBTENÇÃO DAS CONSTANTES ÓPTICAS DO ÁCIDO BENZÓICO E DO ANIDRIDO FTÁLICO.....	42

5.4- OBTENÇÃO DAS CONSTANTES ÓPTICAS DA SÍLICA VÍTREA.....	47
6- CONCLUSÕES.....	53
7-PERSPECTIVAS.....	55
8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56
APÊNDICES.....	60

1-INTRODUÇÃO

A espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas mais antigas utilizadas na caracterização da estrutura molecular de materiais, tornando-se mais expressiva a partir da década de 40. Tal caracterização dá-se através da exploração das propriedades dispersivas e dissipativas da interação radiação eletromagnética-matéria e da correlação entre essas propriedades e a estrutura molecular.

Em um experimento no infravermelho, geralmente mede-se a transmissão ou a reflexão, e em alguns casos, a emissão ou o espalhamento da radiação. Posteriormente, calcula-se a absorção a partir da quantidade medida, o que facilita a simplificação tradicional da interpretação espectral. Entretanto, mais do que um desses fenômenos pode estar presente num dado experimento. Deve-se, então, minimizar o fenômeno indesejável ou levá-lo em conta nos cálculos, o que muitas vezes não é uma tarefa fácil[1].

Devido ao desenvolvimento da instrumentação espectroscópica no infravermelho, a qualidade e várias técnicas de obtenção de espectros para muitas configurações de amostra têm sido desenvolvidas. Com isso, sua interpretação tornou-se complexa porque a aparência dos espectros depende de condições experimentais mesmo para amostras idênticas. Isso se deve aos chamados efeitos ópticos[2], os quais fazem com que o espectro obtido seja dependente não somente da estrutura química da amostra, mas também da geometria do experimento e da granulometria da amostra. Assim, a comparação direta entre espectros medidos por técnicas diferentes não é prudente, embora alguns pesquisadores façam-na sem justificativas. Isso reforça a idéia de que há uma grande necessidade de se separar as informações moleculares dos artefatos ópticos inerentes a uma determinada técnica. Para tal finalidade, recorre-se à teoria da Óptica.

A teoria da Óptica tem sido bem estudada no campo da Física[1-8]. Para camadas estratificadas, a teoria da Óptica já havia sido estabelecida até

mesmo antes dos anos 60. Hoje, muitos pesquisadores consideram a teoria da Óptica para camadas estratificadas bem estudada e conhecida com relação ao estabelecimento da teoria, mas não com relação às aplicações práticas. Uma vez que os cálculos baseados na teoria óptica requerem muitos passos, até o recente e rápido desenvolvimento dos computadores, eles consumiam extensivo tempo computacional e eram caros, até mesmo para uma única frequência. Como resultado, o estudo da teoria óptica e suas aplicações estavam limitados a considerações teóricas[2].

Atualmente, sabe-se que a teoria da Óptica pode prever ou mesmo eliminar o efeito óptico de certos espectros. Uma das metodologias utilizadas para se atingir tal objetivo é a obtenção das constantes ópticas, índice de refração (n) e índice de absorção (k), a partir de espectros experimentais. Tais constantes descrevem completamente as propriedades ópticas de um material em função do número de onda e são a base de cálculos de modelos, interpretações qualitativas e avaliações quantitativas[1-8]. Em particular, na região do infravermelho onde se observam as vibrações das moléculas e das redes cristalinas, essas funções são instrumentos valiosos nos campos básico e aplicado da física do estado sólido, da química e da ciência dos materiais[2].

Outra metodologia utilizada é a simulação espectral a partir dos espectros do índice de refração complexo, que podem ser obtidos através da primeira, e a comparação entre os espectros simulado e observado[2].

Conforme mencionado acima, estudos espectrométricos são normalmente feitos através de espectros de transmissão/absorção. Para propósitos qualitativos, tal qual a identificação dos compostos, esse enfoque é geralmente satisfatório; da mesma forma, medidas quantitativas podem ser feitas em soluções diluídas. Para amostras concentradas ou fortemente absorventes, contudo, a Lei de Beer, por exemplo, é freqüentemente inválida e o formato das bandas pode ser distorcido de modo a alterar as frequências centrais. Geralmente, qualquer quantidade óptica

medida, tais quais a reflectância e a transmitância, é uma função complicada do índice de refração n e do índice de absorção k do material. Com isso, seria preferível a obtenção de valores de n e k em função da frequência, a partir dos quais as propriedades ópticas quantitativas da amostra poderiam ser calculadas[9]. O trabalho de Jones e sua equipe é um bom exemplo dessa tendência[10-11]. Trata-se de uma comissão nomeada pela "International Union of Pure and Applied Chemistry" que trabalha na busca de padrões secundários de intensidade na região do infravermelho. Isso é feito eliminando-se os efeitos ópticos da absorbância/transmitância observada via obtenção das constantes ópticas. Dentre as técnicas disponíveis para tal fim, a análise de Kramers-Krönig, o objeto de estudo do presente trabalho, é uma das mais estudadas e aplicadas[9-35].

1.1-REFRAÇÃO E ABSORÇÃO DA LUZ

Um feixe de luz pode ser considerado ou como uma onda eletromagnética ou como uma corrente de fótons. A primeira descrição será mais usada aqui. Uma descrição clássica da radiação eletromagnética no espaço livre e através da matéria pode ser derivada a partir das equações de Maxwell, segundo as quais, uma onda coerente, polarizada linearmente, consiste de dois vetores transversos oscilatórios que formam um ângulo reto entre si: o campo elétrico E e o campo magnético H [1-3]. Tal derivação envolve a solução de equações diferenciais de segunda ordem para ambos os campos elétrico e magnético. Várias soluções a essas equações diferenciais são possíveis envolvendo ondas esféricas e planas. Para problemas envolvendo a reflexão e transmissão da luz em interfaces planares, uma onda harmônica plana propagando-se na direção z pode ser descrita por um distúrbio complexo de amplitude $U(t,z)$ num tempo t . Em Óptica, a amplitude U é geralmente considerada uma representação do campo E , porque boa parte dos materiais são predominantemente dielétricos em frequências no infravermelho e porque a maioria dos efeitos ópticos são mais relacionados com E do que com H [1]. Assim,

$$E = E_0 \exp[i(\tilde{\nu}z - \omega t)] \quad (1.1.1)$$

onde E_0 é a amplitude, a excursão positiva ou negativa do distúrbio. As quantidades ω e $\tilde{\nu}$ denotam a frequência angular (rad/s) e número de onda (m^{-1}), respectivamente, e $i = \sqrt{-1}$. O número de onda pode ser escrito:

$$\tilde{\nu} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.1.2)$$

onde λ é o comprimento de onda. A velocidade de fase v da onda é dada por:

$$v = \frac{\omega}{\tilde{\nu}} \quad (1.1.3)$$

Como a frequência não muda quando uma onda passa de um meio passivo para outro, é frequentemente conveniente fazer com que E denote uma variável complexa em relação ao tempo e escrever que[3]:

$$E' = E_0 \exp(i\tilde{\nu}z) \quad (1.1.4)$$

A refração e a extinção da radiação eletromagnética podem ser descritas da maneira a seguir. Uma onda plana coerente se propaga do ar (meio 1) para o interior de um meio material com superfícies planas (meio 2). A amplitude incidente é E_0 e a amplitude transmitida é E . Há uma mudança de fase da luz na superfície entre os dois meios. Além disso, uma fração da luz pode ser perdida por extinção, i.e. absorção. Tanto a mudança de fase quanto a extinção podem ser descritos pelo índice de refração complexo:

$$\tilde{n} = n + ik \quad (1.1.5)$$

, cujas partes real e imaginária representam os índices de refração e de absorção, respectivamente, que serão discutidos a seguir. Quando não há extinção da luz, o

índice de refração n é real e pode ser definido como sendo a velocidade da luz no vácuo (c) comparada àquela num determinado meio (v), ou seja, ele mostra quão mais rápida ou quão mais lenta é a luz no vácuo do que no meio em questão[4]:

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.1.6)$$

Como não há alteração na frequência angular e há alteração na velocidade da radiação quando da sua passagem de um meio para outro, tem-se que:

$$n = \frac{\omega}{\tilde{\nu}_0} \frac{\tilde{\nu}}{\omega} = \frac{\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_0} \quad (1.1.7)$$

onde $\tilde{\nu}_0$ representa o número de onda no espaço livre e $\tilde{\nu}$ o número de onda no meio em questão. Assim, o número de onda da radiação que se propaga agora no meio 2 passa a ser $n\tilde{\nu}_0$. Para meios onde há extinção da luz, o índice de refração é complexo, o que faz com que o número de onda seja representado por:

$$\tilde{\nu} = n\tilde{\nu}_0 + ik\tilde{\nu}_0 \quad (1.1.8)$$

Com isso, obtém-se a seguinte equação para a amplitude do campo elétrico emergente:

$$E = E_0 \exp(in\tilde{\nu}_0 z) \exp(-k\tilde{\nu}_0 z) \quad (1.1.9)$$

Essa equação descreve uma onda harmônica que decresce exponencialmente em amplitude conforme se propaga. A intensidade I desta onda é obtida a partir de $|E|^2$ e é:

$$I = I_0 \exp(-2k\tilde{\nu}_0 z) \quad (1.1.10)$$

Assim, n descreve somente a mudança de fase da luz causada pelo material e k descreve somente a atenuação da onda, i.e. a sua extinção[3]. A terminologia

empregada para denotar k é presentemente bastante confusa. Permutações entre os substantivos índice e coeficiente, e os substantivos espalhamento, absorção, extinção e atenuação, intermeados pela preposição de, são geralmente empregadas. Por analogia com o termo índice de refração, será usado nesse trabalho o termo índice de absorção para denotar k . Juntos, os índices de refração e de absorção recebem o nome de constantes ópticas. Observa-se aqui o mal emprego da palavra constante, uma vez que ambos os índices possuem propriedades dispersivas com relação à frequência da radiação.

1.2-A REFLECTÂNCIA ESPECULAR E AS CONSTANTES ÓPTICAS

A reflectância especular ocorre na grande maioria das superfícies que constituem a fronteira entre fases[4-6]. A natureza da radiação refletida depende da natureza do feixe incidente, bem como das propriedades ópticas dos meios em questão. Assim, podem-se utilizar estudos de reflectância para se determinar as propriedades ópticas das substâncias de interesse do espectroscopista, se as características de processo de reflexão são bem entendidas. Contudo, as constantes ópticas não podem ser identificadas a partir das características estruturais das curvas de reflectância especular. Para tal fim, conta-se com análises matemáticas complexas para a obtenção de dados tanto qualitativos quanto quantitativos.

Tome-se uma interface idealmente fina, infinita e plana entre dois meios lineares, homogêneos e isotrópicos (figura 1.2.1). Uma onda que incide na direção n_i dá lugar a uma onda refletida na direção n_r e a outra onda transmitida na direção n_t . Na separação, as três ondas satisfazem as condições de continuidade das componentes tangenciais dos vetores campo elétrico E e campo magnético H , a partir do que são deduzidas as leis da reflexão, a lei de Snell e as equações de Fresnel. As leis da reflexão são as seguintes [4-6]: a-) o ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência; b-) as normais às frentes de onda das ondas incidente e refletida estão em um plano que também contém a normal à superfície de separação e que se chama plano de incidência. Segundo a lei de Snell,

$\sin\theta_t/\sin\theta_i=n_1/n_2$, onde θ_i e θ_t são os ângulos de incidência e refração, respectivamente, e n_1 é o índice de refração do primeiro meio e n_2 o do segundo meio. A figura 1.2.1 ilustra os efeitos da descontinuidade num meio de propagação. Os vetores n_i , n_r e n_t são os vetores unitários normais às respectivas frentes de onda. Os ângulos θ_i , θ_r e θ_t são, respectivamente, os ângulos de incidência, de reflexão e de refração.

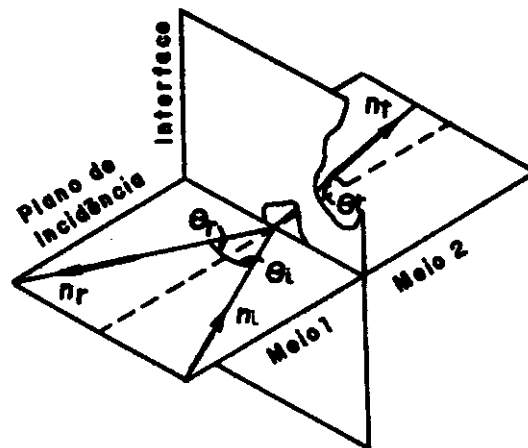


Figura 1.2.1: Os efeitos da descontinuidade num meio de propagação[5]

Os índices de refração e de absorção n e k de um material são os parâmetros que determinam a interação entre a luz e o material numa interface descontínua. Assim, n e k determinam a amplitude, a polarização e a fase da luz refletida e transmitida na interface de dois materiais diferentes através das equações de Fresnel. Teoricamente, essas equações requerem, para sua derivação, que a interface seja plana e que n e k variem abruptamente através da normal da interface[3]. Tal interface ideal, onde as condições de fronteira possam ser exatamente aplicadas às equações eletromagnéticas de Maxwell, é uma abstração que pode ser aproximada, mas nunca alcançada em experimentos. Claramente, nenhuma interface é plana nem subitamente descontínua num nível molecular, o que invalidaria as equações de Fresnel. Não obstante, no caso de uma interface onde os valores de n e de k variam continuamente numa região fronteira entre

um material e outro, é provável que as equações de Fresnel descrevam bem a interface, conquanto que essa região interfacial tenha espessura consideravelmente menor que um comprimento de onda[3]. Tal consideração será feita no presente trabalho.

As equações de Fresnel são escritas em função dos índices de refração dos dois meios e dos ângulos de incidência e de refração[1-8]. Existem quatro relações de Fresnel para uma única interface: uma para cada polarização para ambas as ondas refletida e transmitida. Há várias notações usadas para denotar a polarização da luz. De acordo com a notação elipsométrica de Muller, os subscritos p e s referem-se às polarizações paralela e perpendicular ao plano de incidência, respectivamente.

A reflectividade r é definida como sendo a amplitude do campo elétrico refletido dividida pela do incidente. Por sua vez, a transmissividade t é a razão entre as amplitudes dos campos elétricos transmitido e incidente. As equações de Fresnel para a reflectividade e a transmissividade são as seguintes (lembrando que quando há absorção, o índice de refração é complexo)[3,4,7]:

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{n}_2 \cos \theta_i - \tilde{n}_1 \cos \theta_t}{\tilde{n}_2 \cos \theta_i + \tilde{n}_1 \cos \theta_t} \quad (1.2.1)$$

$$\tilde{r}_s = -\frac{\tilde{n}_1 \cos \theta_i - \tilde{n}_2 \cos \theta_t}{\tilde{n}_1 \cos \theta_i + \tilde{n}_2 \cos \theta_t} \quad (1.2.2)$$

$$\tilde{t}_p = \frac{2\tilde{n}_1 \cos \theta_i}{\tilde{n}_2 \cos \theta_i + \tilde{n}_1 \cos \theta_t} \quad (1.2.3)$$

$$\tilde{t}_s = \frac{2\tilde{n}_1 \cos \theta_i}{\tilde{n}_1 \cos \theta_i + \tilde{n}_2 \cos \theta_t} \quad (1.2.4)$$

A reflectância R é a razão entre os fluxos de energia no feixe refletido e no incidente. A partir dessas definições, pode-se escrever as seguintes equações:

$$\tilde{r} = \frac{E'_{\text{refl.}}}{E'_{\text{inc.}}} \quad (1.2.5)$$

$$R = \tilde{r} \tilde{r}^* \quad (1.2.6)$$

$$|\tilde{r}| = \sqrt{R} \quad (1.2.7)$$

onde $\tilde{r}^*$ representa o complexo conjugado da reflectividade complexa.

A equação de Fresnel para reflectividade com ângulo de incidência normal se reduz à seguinte expressão simples, considerando-se que o meio de incidência seja o ar, cujo índice de refração pode ser considerado igual a 1.

$$\tilde{r} = \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \quad (1.2.8.)$$

onde $\tilde{n}$ é o índice de refração complexo do material. Tal equação é independente da polarização da luz.

A parte real do índice de refração é função do comprimento de onda e seu espectro pode ser bem representado pela fórmula de Cauchy: $n=A+B/\lambda^2+C/\lambda^4$ [4]. A fórmula de Cauchy não é válida na região de uma banda de absorção, onde o comportamento do índice de refração é chamado de dispersão anômala. Tal nomenclatura é imprópria uma vez que todas as substâncias apresentam esse comportamento "anômalo" na região da banda de absorção. Esse comportamento é devido à dissipação de grandes quantidades de energia eletromagnética na região da banda de absorção, já que a condição de ressonância existe, ou seja, os momentos de dipolo induzidos no meio estão aproximadamente em fase com o campo eletromagnético[4].

O índice de absorção k relaciona-se à absortividade na base 10, α , um parâmetro bastante familiar aos químicos, pela expressão:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{2.303\lambda_0} \quad (1.2.9),$$

onde λ_0 é o comprimento de onda no espaço livre. Um outro efeito a ser considerado é que a luz sofre uma mudança de fase com a reflexão numa interface; a reflectividade complexa em função dessa mudança de fase, é dada por:

$$\tilde{r} = \sqrt{R} \exp(i\delta) \quad (1.2.10)$$

onde δ é o ângulo de mudança de fase. Usando-se as equações acima (1.2.10 e 1.2.8), podem-se deduzir equações separadas para os índices de refração e de absorção, num dado comprimento de onda λ :

$$n = \frac{1-R}{1-2\sqrt{R} \cos \delta + R} \quad (1.2.11)$$

$$k = \frac{2\sqrt{R} \sin \delta}{1-2\sqrt{R} \cos \delta + R} \quad (1.2.12)$$

É importante ressaltar que tendo-se em mãos os índices n e k , não somente o índice de refração complexo, mas também a constante dielétrica complexa ($\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$) poderá ser obtida, através da fórmula de Maxwell[6]:

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}\mu} \quad (1.2.13)$$

sendo μ a permeabilidade magnética do material. Para o caso de substâncias não magnéticas $\mu=1$, fazendo com que a fórmula de Maxwell se reduza a $\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}}$. Assim, têm-se as seguintes expressões para ϵ_1 e ϵ_2 [6]:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (1.2.14)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (1.2.15)$$

1.3-A ANÁLISE DE KRAMERS-KRÖNIG

Através da observação das equações 1.2.11 e 1.2.12, pode-se ver com clareza que a obtenção das constantes ópticas n e k , através de medidas de reflectância (R), só é possível com a recuperação do ângulo de fase - a parte imaginária da reflectividade complexa. A recuperação do ângulo de fase pode ser concretizada via uma expressão matemática chamada de relação de dispersão, que é uma fórmula integral relacionando um processo dispersivo a um processo de absorção[12], freqüentemente chamada na literatura de relação de Kramers-Krönig. Tal nomenclatura deve-se aos trabalhos pioneiros de H. A. Kramers e R. de L. Krönig[13,14], que obtiveram relações de dispersão para a constante dielétrica e para o índice de refração, cuja aplicação original era na dispersão de raios-X e baseia-se no princípio da Causalidade.

Sob a ação de um estímulo externo, um sistema responde com seu modo característico. A relação entre a resposta e o estímulo é dada por uma função de resposta. Na condição de causalidade (a função de resposta não pode começar antes da função de estímulo), o teorema de Cauchy é aplicado à função de resposta, $G(\omega)$, gerando a transformada de Hilbert[2]:

$$\text{Re}[G(\omega)] - \text{Re}[G(\infty)] = \frac{1}{\pi} p \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im}[G(\omega')]}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (1.3.1)$$

$$\text{Im}[G(\omega)] - \text{Im}[G(\infty)] = \frac{-1}{\pi} p \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re}[G(\omega')]}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (1.3.2)$$

onde Re e Im indicam as partes real e imaginária, respectivamente, ω é uma freqüência angular e p representa o valor principal de Cauchy, ou seja, a integral é calculada excluindo-se o ponto de divergência. Se $\text{Re}[G(\omega)]$ for uma função ímpar e $\text{Im}[G(\omega)]$, uma função par, podem-se derivar as equações[2]:

$$\text{Re}[G(\omega)] = \text{Re}[G(\infty)] + \frac{2}{\pi} \text{p} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \text{Im}[G(\omega')]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.3.3)$$

$$\text{Im}[G(\omega)] = \frac{-2\omega}{\pi} \text{p} \int_0^{\infty} \frac{\text{Re}[G(\omega')]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.3.4)$$

Essas equações indicam que as partes real e imaginária de uma função de resposta não são independentes quando a função é causal. Foi provado que a polarizabilidade, a função dielétrica complexa, o índice de refração complexo, a refletividade complexa, etc são todos causais[2]. Como resultado, quando um de seus componentes (a parte real ou imaginária) é conhecido, o outro pode ser calculado. É importante notar que na análise de Kramers-Krönig a partir da parte imaginária ($\text{Im}[G(\omega)]$) para a parte real ($\text{Re}[G(\omega)]$) é necessário o conhecimento de $\text{Re}[G(\infty)]$ (por exemplo, n_{∞} para o índice de refração complexo).

O presente trabalho concentra-se na análise de Kramers-Krönig da refletividade complexa, na qual se obtém o ângulo de fase da reflexão, que é o parâmetro crucial no cálculo de n e de k através das equações de Fresnel. Tal análise será feita a partir de dois métodos distintos, quais sejam: o convencional, via transformada de Hilbert, e o proposto pelos pesquisadores C. W. Peterson e B. W. Knight[15], com as modificações sugeridas por Harbecke [16]. Neste, a análise de Kramers-Krönig é feita através de duas transformadas de Fourier sucessivas, chamadas de integrais aliadas de Fourier. Embora tais integrais aliadas sejam mais antigas que a transformada de Hilbert, elas não serviam para aplicações numéricas até o desenvolvimento do algoritmo FFT ("Fast Fourier Transform"). Existe, ainda, um terceiro método, chamado de soma conjugada de Fourier, mas nenhum exemplo numérico da aplicação do mesmo foi dado[17]. Tal método tem, na verdade, desvantagens decisivas em relação ao das integrais de Fourier aliadas, um dos quais é a não linearidade do espaçamento da escala da frequência[16,17].

Para simplificação e também devido a uma tendência observada na literatura [18], de agora em diante, o primeiro método será chamado de análise de Kramers-Krönig (K-K) e o segundo, de análise de Peterson-Knight (P-K).

1.4- OBJETIVOS

Com o intuito de compreender e análise de Kramers-Krönig e sua posterior utilização em situações reais, colocou-se como objetivos do presente trabalho:

- a construção e avaliação numérica de dois programas para a execução da análise de Kramers-Krönig da reflectividade complexa. O primeiro baseado na transformada de Hilbert e o segundo nas integrais aliadas de Fourier; ambos em ambiente MatLab.
- obtenção das constantes ópticas de alguns materiais a partir de seus espectros de reflectância especular através dos programas construídos.

2-DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS

2.1-ANÁLISE DE KRAMERS-KRÖNIG DA REFLECTIVIDADE COMPLEXA:

Conforme discutido no item 1.2, a reflectividade pode ser representada pela equação 1.2.10. Após a obtenção da forma logarítmica dessa equação, obtém-se a relação de K-K para a reflectividade complexa, aplicando-se a transformada de Hilbert (equação 1.3.4) da parte real ($\ln \sqrt{R}$) à parte imaginária δ :

$$\ln \tilde{r} = \ln \sqrt{R} + i\delta \quad (2.1.1)$$

$$\delta(\tilde{\nu}') = -\frac{\tilde{\nu}'}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}'^2} d\tilde{\nu} \quad (2.1.2)$$

Uma vez que a seguinte equação é facilmente provada[19]:

$$\int_0^{\infty} \frac{C}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}'^2} d\tilde{\nu} = C \left\{ \left[\ln \left| \frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}'}{\tilde{\nu} + \tilde{\nu}'} \right| \right]_0^{\tilde{\nu}' - \xi} + \left[\ln \left| \frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}'}{\tilde{\nu} + \tilde{\nu}'} \right| \right]_{\tilde{\nu}' + \xi}^{\infty} \right\} = 0 \quad (2.1.3)$$

, onde C e ξ são constantes, Andermann e colaboradores[20] propuseram a adição do termo $C = -\ln R(\nu)$ à equação 2.1.2, gerando a equação 2.1.4, que foi chamada de relação de Kramers-Krönig subtrativa.

$$\delta(\tilde{\nu}') = -\frac{\tilde{\nu}'}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\tilde{\nu}) - \ln R(\tilde{\nu}')}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}'^2} d\tilde{\nu} \quad (2.1.4)$$

Há, no mínimo duas vantagens de se usar a equação 2.1.4 ao invés da equação 2.1.2 [19]:

(i) O erro sistemático nos espectros de reflexão podem ser cancelados durante o cálculo da mudança de fase.

(ii) A equação 2.1.4 não diverge quando $v=v'$, o que é provado abaixo:

$$\frac{\ln R(\tilde{v}' + \Delta\tilde{v}) - \ln R(\tilde{v}')}{(\tilde{v}' + \Delta\tilde{v})^2 - \tilde{v}'^2} = \frac{\ln R(\tilde{v}' + \Delta\tilde{v}) - \ln R(\tilde{v}')}{(2\tilde{v}' + \Delta\tilde{v})\Delta\tilde{v}} = \frac{1}{2\tilde{v}'} \frac{d}{d\tilde{v}} \ln R(\tilde{v}) \Big|_{\tilde{v} = \tilde{v}'} \quad (2.1.5)$$

Uma vez que $R(v)$ é medido entre um limite inferior v_L e um limite superior v_H , a expressão do ângulo de fase pode ser escrita da seguinte maneira [21]:

$$\delta(\tilde{v}') = \delta_L(\tilde{v}') + \delta_M(\tilde{v}') + \delta_S(\tilde{v}') \quad (2.1.5)$$

onde:

$$\delta_M(\tilde{v}') = -\frac{\tilde{v}'}{\pi} \int_{v_L}^{v_H} \frac{\ln R(\tilde{v}) - \ln R(\tilde{v}')}{\tilde{v}^2 - \tilde{v}'^2} d\tilde{v} \quad (2.1.6)$$

$$\delta_L(\tilde{v}') = -\frac{\tilde{v}'}{\pi} \int_0^{v_L} \frac{\ln R(\tilde{v}) - \ln R(\tilde{v}')}{\tilde{v}^2 - \tilde{v}'^2} d\tilde{v} \quad (2.1.7)$$

$$\delta_H(\tilde{v}') = -\frac{\tilde{v}'}{\pi} \int_{v_H}^{\infty} \frac{\ln R(\tilde{v}) - \ln R(\tilde{v}')}{\tilde{v}^2 - \tilde{v}'^2} d\tilde{v} \quad (2.1.8)$$

Para se obter os valores de δ_L e δ_H quando uma extrapolação mais sofisticada não é necessária, a consideração que se faz é que R é constante e igual a R_L quando $v < v_L$, e que R é constante e igual a R_H quando $v > v_H$ [21], obtendo-se as seguintes equações:

$$\delta_L(\tilde{v}') = -\frac{1}{2\pi} \ln \left(\frac{R(\tilde{v}_L)}{R(\tilde{v}')} \right) \left(\ln |\tilde{v}_L - \tilde{v}'| - \ln |\tilde{v}_L + \tilde{v}'| \right) \quad (2.1.9)$$

$$\delta_H(\tilde{v}') = -\frac{1}{2\pi} \ln \left(\frac{R(\tilde{v}_H)}{R(\tilde{v}')} \right) \left(\ln |\tilde{v}_H + \tilde{v}'| - \ln |\tilde{v}_H - \tilde{v}'| \right) \quad (2.1.10)$$

Neste ponto, a reflectividade complexa está completamente expressa. Uma vez que somente a reflexão externa com ângulo de incidência próximo ao normal é considerada aqui, o índice de refração complexo da amostra é obtido através das equações 1.2.11 e 1.2.12.

2.2- ANÁLISE DE PETERSON-KNIGHT DA REFLECTIVIDADE COMPLEXA

A análise de Peterson-Knight baseia-se em duas observações simples[15]:

- (i) a função de resposta de um sistema causal, que é zero para tempos negativos, pode ser expressa como uma soma de duas funções que têm, respectivamente, paridades par e ímpar; as duas funções são iguais para tempos positivos e têm sinais opostos para tempos negativos.
- (ii) As transformadas de Fourier destas duas funções são, respectivamente, as partes real e imaginária da resposta do sistema em função da frequência.

O impulso de uma função δ pode ser representado como uma superposição uniforme de ondas sinusoidais,

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \quad (2.2.1)$$

e a resposta no domínio do tempo $I(t)$ de um sistema linear, após a aplicação de um impulso, é a transformada de Fourier da resposta no domínio da frequência $F(\omega)$ à uma função de entrada senoidal:

$$I(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega F(\omega) e^{-i\omega t} \quad (2.2.2)$$

onde a resposta na frequência é dada por

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt I(t) e^{-i\omega t} \quad (2.2.3)$$

A condição de causalidade é que

$$I(t) = 0, \text{ para } t \leq 0. \quad (2.2.4)$$

Como $I(t)$ é real, i e ω aparecem na equação 2.2.3 somente na combinação $i\omega$; consequentemente, temos:

$$F(-\omega) = F(\omega)^* \quad (2.2.5),$$

ou, mais explicitamente:

$$F(\omega) = S(\omega) + iA(\omega) \quad (2.2.6),$$

onde $S(\omega)$ é real e simétrico [par, $S(\omega) = S(-\omega)$] e $A(\omega)$ é real e antissimétrico [ímpar, $A(\omega) = -A(-\omega)$].

Como o cosseno é uma função simétrica e o seno, antissimétrica, e como:

$$e^{i\omega t} = \cos \omega t + i \sin \omega t \quad (2.2.7),$$

vê-se que se $S(\omega)$ da equação 2.2.6 é inserida para $F(\omega)$ na equação 2.2.2, uma função simétrica real do tempo, $I_S(t)$, é calculada. Similarmente, se $iA(\omega)$ é inserida, o resultado será a função antissimétrica real $I_A(t)$. Como a equação 2.2.2 é uma relação linear,

$$I(t) = I_S(t) + I_A(t) \quad (2.2.8)$$

As equações 2.2.4 e 2.2.8 geram:

$$I_A(t) = -I_S(t), \text{ para } t < 0. \quad (2.2.9)$$

A condição de causalidade foi imposta nesse ponto. Como I_A e I_S são de simetrias opostas, a equação 2.2.9 implica que:

$$I_A(t) = I_S(t), \text{ para } t > 0. \quad (2.2.10)$$

As equações 2.2.9 e 2.2.10 definem I_A completamente em termos de I_S , e a transformação inversa (2.2.3) gera, finalmente:

$$A(\omega) = \text{Im} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dt I_A e^{-i\omega t} \right) \quad (2.2.11)$$

Em resumo, para calcular a parte imaginária da resposta no domínio da frequência a partir da parte real, primeiro obtém-se a transformada de Fourier da parte real, transportando-a para o domínio da tempo (equação 2.2.2); segundo, invertem-se os sinais algébricos para todos os tempos negativos (equação 2.2.9) e, terceiro, obtém-se sua transformada de Fourier de volta ao domínio da frequência (equação 2.2.11)[15].

Para aplicar o procedimento descrito acima para o caso da reflectividade complexa, faz-se com que $F(\omega) = \ln \tilde{r}(\omega) = \ln \sqrt{R(\omega)} + i\delta(\omega)$, $\ln \tilde{r}(\omega)$ sendo $F(\omega)$, $\ln \sqrt{R(\omega)}$ sendo S e δ sendo A .

2.2.1- APLICAÇÃO DO FORMALISMO À REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Em frequências muito altas, no fim da região do ultravioleta, a reflectividade se aproxima de zero; no estudo de sólidos, há uma região de

frequência onde as vibrações internas do material já não são ressonantes, enquanto que as transições interbandas ainda não são ressonantes. Em geral, isso acontece na faixa imediatamente superior a 4000 cm^{-1} indo na direção do infravermelho próximo. Aí, a reflectância se aproxima de um valor R_∞ , que é tratado como sendo o valor de R no “infinito”. Pode-se expressar esse fato através das seguintes equações[16]:

$$I(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega r(\omega) e^{-i\omega t} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega [r_{IV}(\omega) + r_\infty] e^{-i\omega t} \quad (2.2.1.1)$$

$$I_{IV}(t) = I(t) - r_\infty \delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega r_{IV}(\omega) e^{-i\omega t} \quad (2.2.1.2)$$

Como, na verdade, mede-se a reflectância e não a reflectividade, é necessário calcular o ângulo de fase da reflectividade através da reflectância de acordo com a equação 2.1.1. Para assegurar o decaimento a zero no “infinito”, normaliza-se a reflectância com relação à reflectância medida no maior número de onda, obtendo-se a função de entrada E :

$$E(\omega) = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{R(\omega)}{R_\infty} \right) \quad (2.2.1.3)$$

Conforme deduzido por Harbecke[16]:

$$I_{IV}(t=0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \ln \left[\frac{R(\omega)}{R_\infty} \right] = 0 \quad (2.2.1.4)$$

o que significa que a função de resposta após a primeira transformada de Fourier deve começar na origem. Isto pode servir como condição necessária para a verificação do valor físico dos dados de entrada[16]. Entretanto, a rigidez de tal condição necessária é discutível uma vez que muitas aproximações são feitas nos programas de cálculo das constantes ópticas como, por exemplo, a substituição de integrais por somatórios e a substituição de limites infinitos por finitos.

3.2- SIMULAÇÃO DE ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA ATRAVÉS DO MODELO DE DISPERSÃO DE LORENTZ

No modelo de Lorentz, a constante dielétrica complexa, $\tilde{\epsilon}$, em função da frequência, ν , é expressa da seguinte maneira[2,22,23]:

$$\tilde{\epsilon}(\nu) = \epsilon_{\infty} - \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})\nu_0^2}{\nu^2 + i\gamma\nu - \nu_0^2} \quad (3.2.1)$$

onde ϵ_0 e ϵ_{∞} são as constantes dielétricas quando $\nu = 0$ e $\nu = \infty$; respectivamente, γ é a constante de amortecimento para o oscilador e ν_0 é sua frequência de vibração. Na região do infravermelho, o oscilador envolve apenas movimentos nucleares. A onda eletromagnética a $\nu = \infty$ não interage com nenhum material, isto é, ϵ_{∞} a $\nu = \infty$ é sempre igual a 1 para qualquer material. Contudo, quando a discussão é limitada à região do infravermelho, osciladores envolvendo transições eletrônicas podem ser ignorados. Usa-se como ϵ_{∞} , o valor da constante dielétrica numa frequência com nenhuma absorção. Em geral, esta frequência fica na região entre o visível e o infravermelho próximo[2].

Para materiais que têm absorções múltiplas, a equação 3.2.2 é usada:

$$\tilde{\epsilon}(\nu) = \epsilon_{\infty} - \sum_j \frac{4\pi\rho_j\nu_0^2}{\nu^2 + i\gamma\nu - \nu_0^2} \quad (3.2.2),$$

onde $4\pi\rho$ é a força do oscilador e é idêntico ao parâmetro $(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})$ para um oscilador isolado, e j é o número de osciladores.

Tendo-se em mãos o valor da constante dielétrica complexa , pode-se calcular o índice de refração complexo através da fórmula de Maxwell (1.2.13) com $\mu=1$, de modo que:

$$n = \text{real}(\sqrt{\tilde{\epsilon}}) \quad (3.3.3)$$

$$k = \text{im}(\sqrt{\tilde{\epsilon}}) \quad (3.3.4)$$

Com os valores de n e de k , o cálculo da reflectância pode ser executado através da seguinte equação, deduzida a partir das equações 1.1.5, 1.2.6 e 1.2.8:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (3.3.5)$$

As constantes ópticas e a reflectância obtidas por este procedimento serão denominadas de analíticas.

3-PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

Os programas foram construídos no software Matlab for Windows da Mathworks Incorporation versão 4.2c.1 de 1994[37]. O Matlab é um sistema interativo e uma linguagem de programação para computação técnica e científica em geral. Seu elemento de dados básico é uma matriz que não requer dimensionamento. Isto permite solucionar muitos problemas numéricos em uma fração do tempo que seria necessário para se escrever um programa em uma linguagem como FORTRAN, Basic ou C. Além disso, a forma de expressar a solução do problema é similar àquela na qual eles são escritos matematicamente.

Os dados de entrada de ambos os programas consistem numa matriz de 2 colunas e m linhas contendo valores discretos digitalizados R_j (reflectância), medidos em números de onda v_j correspondentes, com intervalos iguais h:

v_1	R_1
v_2	R_2
v_3	R_3
.	.
.	.
.	.
v_j	R_j
.	.
.	.
.	.
v_{m-1}	R_{m-1}
v_m	R_m

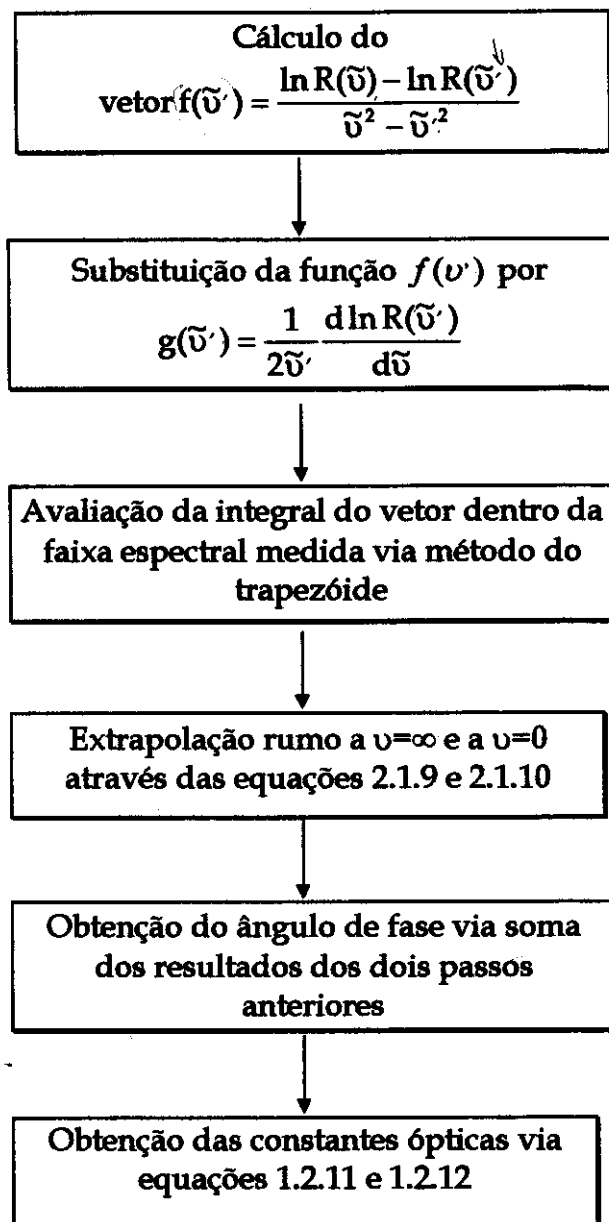
O número de linhas m representa, então, o número de pontos do espectro. O intervalo h é definido por:

$$h = v_{j+1} - v_j \quad (j=1,2,\dots,m-1).$$

No caso dos espectros simulados, h foi igual a 1 cm^{-1} , enquanto que os experimentais, por haverem sido obtidos com resolução de 4 cm^{-1} , h foi igual a 1.9285 cm^{-1} .

3.1-O PROGRAMA DE KRAMERS-KRÖNIG

O programa de K-K é resumido no fluxograma abaixo:



Esquema 3.1.1.: Fluxograma descrevendo os passos do programa de K-K.

A operação descrita acima deve ser executada para cada frequência do espectro. Para os espectros de reflectância simulados do item 5.1, ν variou de 0 a 4000 cm^{-1} , tornando a extrapolação rumo a $\nu=0$ desnecessária. Entretanto, tanto para alguns dos espectros do item 5.2 quanto para os experimentais, ν variou de 400 a 4000 cm^{-1} . Nesses casos, ambas as extrapolações embutidas no programa foram utilizadas. A única extrapolação especial que foi feita foi no caso do espectro de reflectância da sílica vítrea, o que será discutido na seção 5.4.

O texto do programa é apresentado no apêndice 1.

3.2-O PROGRAMA DE PETERSON-KNIGHT

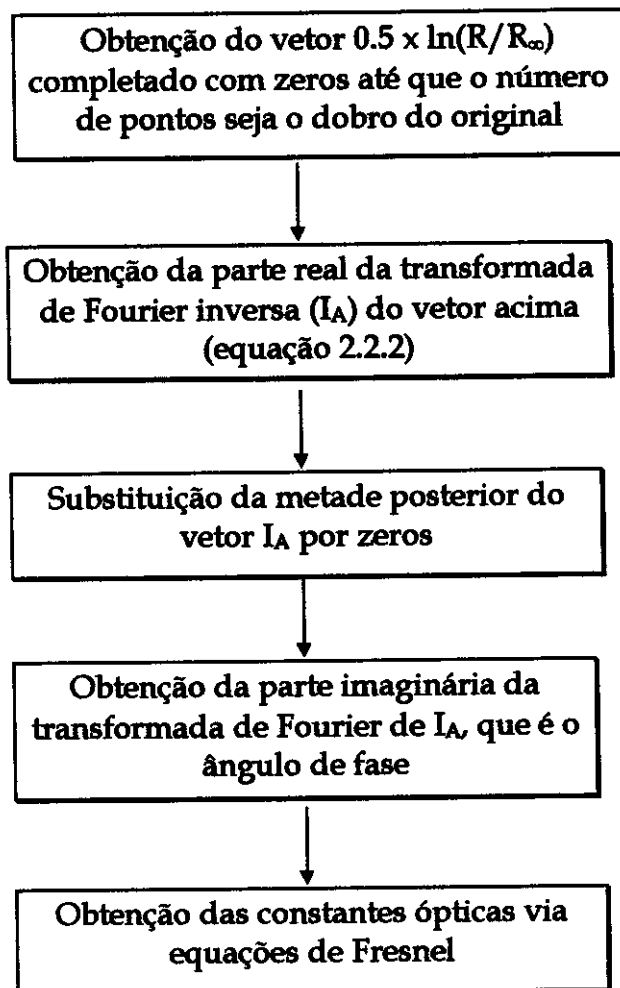
A aproximação numérica utilizada pelo algoritmo FFT consiste na substituição das integrais aliadas de Fourier por somas finitas. Os requisitos para que o resultado do cálculo numérico se aproxime o mais possível da resposta física contínua são[16]:

- (i) a função de entrada deve decair a zero no limite máximo da soma finita
- (ii) os intervalos de amostragem h devem ser suficientemente estreitos.

O resultado da primeira transformada (I_s) consiste de uma parte real simétrica com respeito a $m/2$. Para se obter uma segunda transformação corretamente, I_s deve ser truncada a $m/2$ e completada com zeros até m para manter a resolução. Entretanto, a truncagem e o "zero filling" só são permitidos se a função, que tem a característica de um oscilador amortecido, já tenha decaído a zero para valores menores ou iguais a $m/2$.

Os dados de entrada do programa de P-K são idênticos aos do programa de K-K. Contudo, as transformadas de Fourier são executadas a partir de uma outra função, discutida no item 2.2.1, o que substitue a extrapolação a frequências

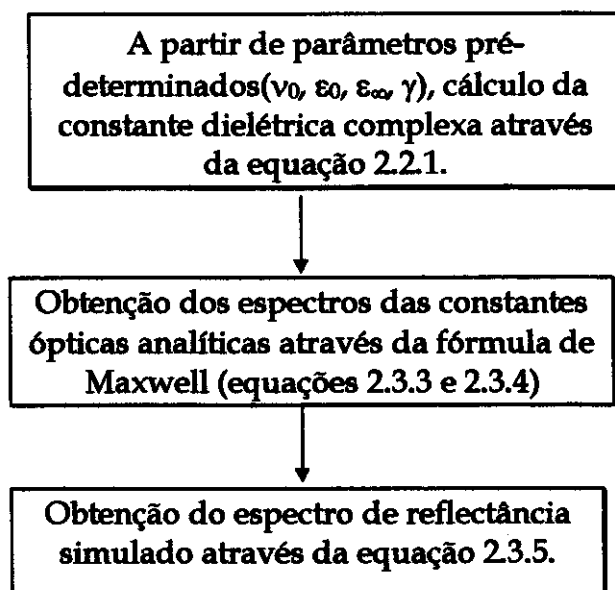
maiores que a última medida. Essa função está embutida no programa, sendo o seu primeiro passo. O fluxograma abaixo apresenta os passos seguidos pelo programa de P-K. O seu texto encontra-se no apêndice 2.



Esquema 3.2.1: Fluxograma descrevendo os passos do programa de P-K.

3.3- PROGRAMA DE SIMULAÇÃO DE ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA ATRAVÉS DO MODELO DE DISPERSÃO DE LORENTZ

Para avaliar os programas de K-K e de P-K construídos, espectros de reflectância especular foram simulados de acordo com o modelo de dispersão de Lorentz. Tal simulação foi feita seguindo os passos resumidos no fluxograma abaixo (o texto do programa se encontra no apêndice 3):



Esquema 3.3.1: Fluxograma descrevendo os passos do programa de simulação de espectros de reflectância através do modelo de dispersão de Lorentz.

O fluxograma acima apresenta os passos para a simulação de espectros de reflectância para um único oscilador. Para a simulação de espectros com mais de um oscilador, a equação 2.2.1 deve ser substituída pela 2.2.2 e pelos parâmetros correspondentes. O texto do programa de simulação de espectros de reflectância para mais de um oscilador se encontra no apêndice 4.

4-PARTE EXPERIMENTAL

No espectrofotômetro de infravermelho interferométrico com transformada de Fourier, utilizado nos experimentos realizados, um Nicolet 520-FTIR, os espectros são obtidos através de cálculos matemáticos que envolvem razão entre transformadas de Fourier de interferogramas. Estes representam os sinais correspondentes às leituras de intensidade na varredura do número de onda sempre que o equipamento é acionado para conjunto de varreduras. O procedimento normal é a varredura de um branco (ar), cujo interferograma corresponde ao "background". Posteriormente, faz-se a varredura da amostra, que também resulta num interferograma. A razão entre as transformadas de Fourier do interferograma da amostra e do "background" resulta no espectro da amostra.

Ajustou-se o espectrofotômetro Nicolet 520-FTIR com resolução de 4 cm^{-1} e 1024 varreduras entre 400 e 4000 cm^{-1} . Como detector, utilizou-se DTGS (sulfato de triglicina deuterado) com janelas de KBr. Acoplou-se o acessório de reflectância Graseby da Specac de ângulo de incidência variável (MONOLAYER/GRAZING ANGLE ACCESSORY) no porta-amostra. Ajustou-se o ângulo de incidência a 8 graus (o ângulo de incidência mais próximo ao normal que o acessório possibilita), posicionou-se um espelho de alumínio no lugar da amostra e obteve-se o "background". Em seguida, colocou-se a amostra e obteve-se o seu espectro. A partir do espectro obtido, procederam-se as análises de K-K e de P-K para reflectividade complexa através dos programas especialmente desenvolvidos no presente trabalho.

No caso do ácido benzóico (da ECIBRA) e do anidrido ftálico (da CARLO ERBA), as amostras utilizadas foram pastilhas obtidas por compressão do sólido puro. Para efeito de comparação, obtiveram-se, também, os espectros de transmitância de pastilhas de KBr das substâncias acima numa proporção de 2mg de amostra para 100mg de KBr e os espectros de reflectância difusa das substâncias em KBr na mesma proporção acima.

A amostra de sílica vítrea consistia num cilindro maciço, sendo que uma das superfícies recebeu um polimento óptico. Essa amostra foi gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Carlos Suzuki e pelo seu pós-doutorando Dr. Delson Torikai, do Laboratório de Quartzo da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp.

5-RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1-OBTENÇÃO DE CONSTANTES ÓPTICAS A PARTIR DE ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA SIMULADOS COM UM OSCILADOR

Para testar os dois programas construídos, simularam-se espectros de reflectância de acordo com o modelo de dispersão de Lorentz, que só pode ser aplicado no caso de materiais não condutores e foi descrito na secção 2.3. O análogo ao modelo de Lorentz para o caso de materiais condutores é o chamado modelo de Drude[2], que nada mais é do que uma solução especial do modelo de Lorentz quando $\nu_0=0$.

Os espectros construídos eram constituídos por uma única espécie de oscilador harmônico amortecido. Os parâmetros foram escolhidos de modo a se gerar um espectro realístico e foram os seguintes:

$$\epsilon_0=2,76$$

$$\epsilon_\infty=2,56$$

$$\gamma=15\text{cm}^{-1}.$$

Uma série de 10 vetores de $\tilde{\epsilon}$ foi construída variando-se a frequência da vibração de 100 a 1000 cm^{-1} , de 100 em 100 cm^{-1} . A partir de cada vetor dessa série, foram obtidos os espectros analíticos das constantes ópticas via fórmula de Maxwell, que são apresentados na figura 5.1.1. Finalmente, com o auxílio da equação de Fresnel da reflectividade complexa à incidência normal, obteve-se a série de 10 espectros sintéticos de reflectância, que é apresentada na Figura 5.1.2. Tais espectros foram os dados de entrada dos programas de K-K e de P-K.

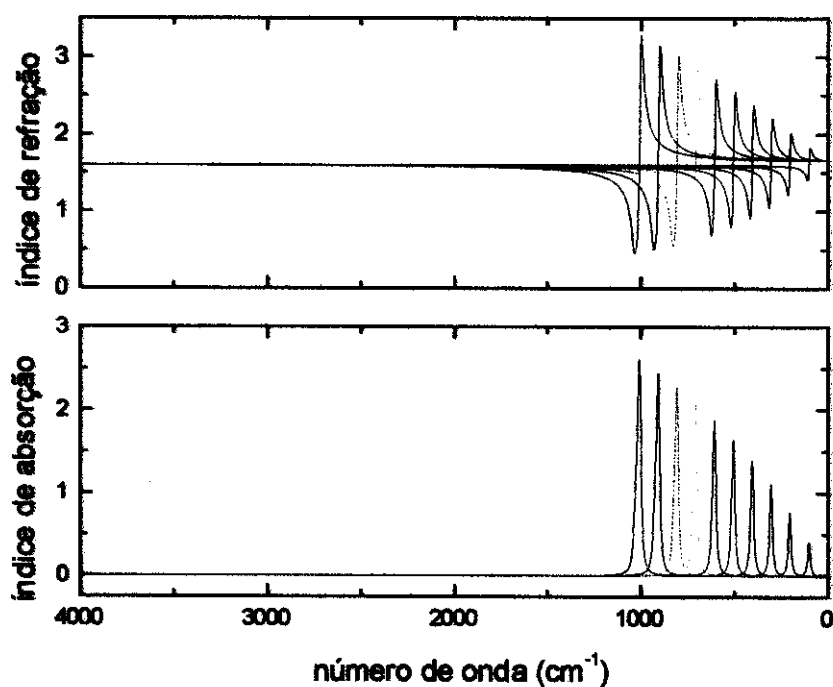


Figura 5.1.1- Espectros dos índices de refração e de absorção analíticos. $\nu_0=100$ (—), $\nu_0=200$ (—), $\nu_0=300$ (—), $\nu_0=400$ (—), $\nu_0=500$ (—), $\nu_0=600$ (—), $\nu_0=700$ (—), $\nu_0=800$ (—), $\nu_0=900$ (—), $\nu_0=1000$ (—).

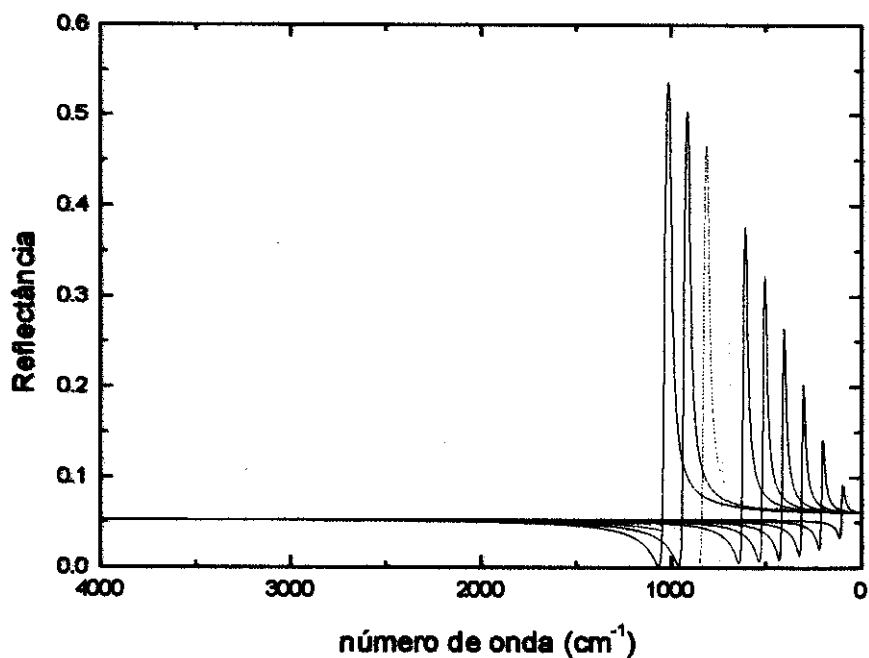


Figura 5.1.2- Série de espectros sintéticos de reflectância construídos a partir do modelo de Lorentz. $\nu_0=100$ (—), $\nu_0=200$ (—), $\nu_0=300$ (—), $\nu_0=400$ (—), $\nu_0=500$ (—), $\nu_0=600$ (—), $\nu_0=700$ (—), $\nu_0=800$ (—), $\nu_0=900$ (—), $\nu_0=1000$ (—).

A partir dos espectros da figura 5.1.2, obtiveram-se as constantes ópticas n e k através dos programas de K-K e de P-K. Na escala utilizada na figura 5.1.1, os espectros das constantes ópticas são visualmente idênticos aos analíticos, o que torna sua apresentação redundante.

A avaliação numérica dos programas construídos foi feita através dos valores da raiz da diferença média de quadrados rmsd "root mean square difference"[22]:

$$\text{rmsd} = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \{I_{i(\text{numérico})} - I_{i(\text{analítico})}\}^2} \quad (5.2.1)$$

sendo I o parâmetro em questão. No caso, I é igual ao índice de refração ou de absorção. Os valores de rmsd são, na verdade, análogos ao desvio padrão σ . No caso da comparação entre espectros, o número de medidas é igual a 1 em cada frequência medida. Assim, existe um desvio padrão para cada frequência medida. A raiz da diferença média de quadrados pode ser vista, então, como uma espécie de desvio padrão médio.

Comparando-se os valores de rmsd, apresentados na figura 5.1.3, observa-se que ambos os métodos apresentam resultados satisfatórios e similares entre si, com valores que podem estar dentro do ruído dos espectros experimentais. Nota-se que a intensidade de absorção influencia consideravelmente o valor de rmsd, principalmente no cálculo de k através do programa de K-K.

Com relação ao cálculo do índice de refração, ambos os programas apresentaram ótimo desempenho numérico. Já o cálculo do índice de absorção mostrou-se mais sensível aos erros impostos pela integração numérica de uma faixa espectral reduzida.

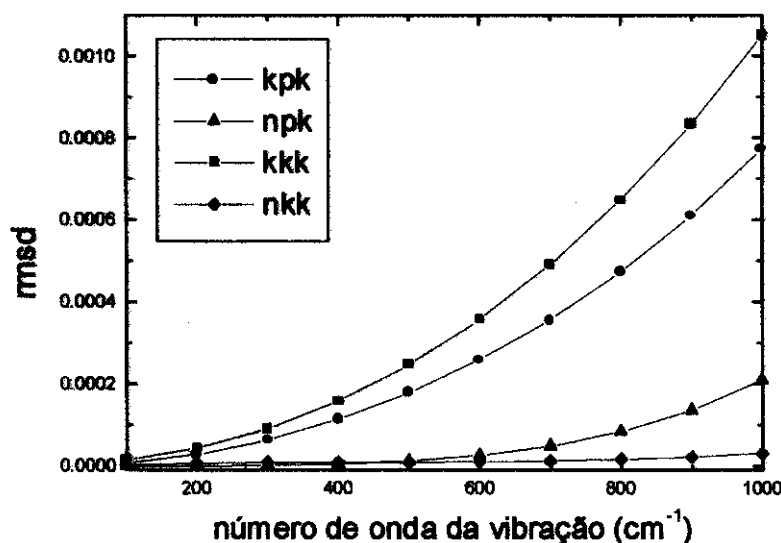


Figura 5.1.3- Valores de rmsd plotados em função do número de onda da vibração. As abreviações utilizadas na legenda significam: kpk- índice de absorção calculado pelo programa de P-K, npk- índice de refração calculado pelo programa de P-K, kkk- índice de absorção calculado pelo programa de K-K, nkk- índice de refração calculado pelo programa de K-K.

Conforme discutido na Seção 2, o programa de P-K oferece a possibilidade de se averiguar a confiabilidade física dos dados de entrada através do resultado da primeira transformada de Fourier (I_A). A função I_A tem o aspecto de uma curva de um oscilador amortecido e pode ser observada na figura 5.1.4 para alguns dos espectros simulados. Teoricamente, a confiabilidade física ideal dos dados de entrada se traduz no fato da função I_A ser igual a zero quando $t=0$ e iniciar com valores crescentes com o tempo[16]. Além disso, antes do ponto central do espectro, seus valores já devem ter zerado[16]. A figura 5.1.4 mostra que mesmo para o caso desses espectros de reflectância simulados sem ruído e com uma faixa espectral maior (de 0 a 4000 cm^{-1}) que a dos experimentos no infravermelho médio (400 a 4000 cm^{-1}), o valor de I_A não é exatamente zero, o que mostra a grande sensibilidade da função I_A . Portanto, ela não pode ser tratada com tanta rigidez uma vez que o próprio algoritmo da transformada rápida de Fourier pressupõe uma série de aproximações.

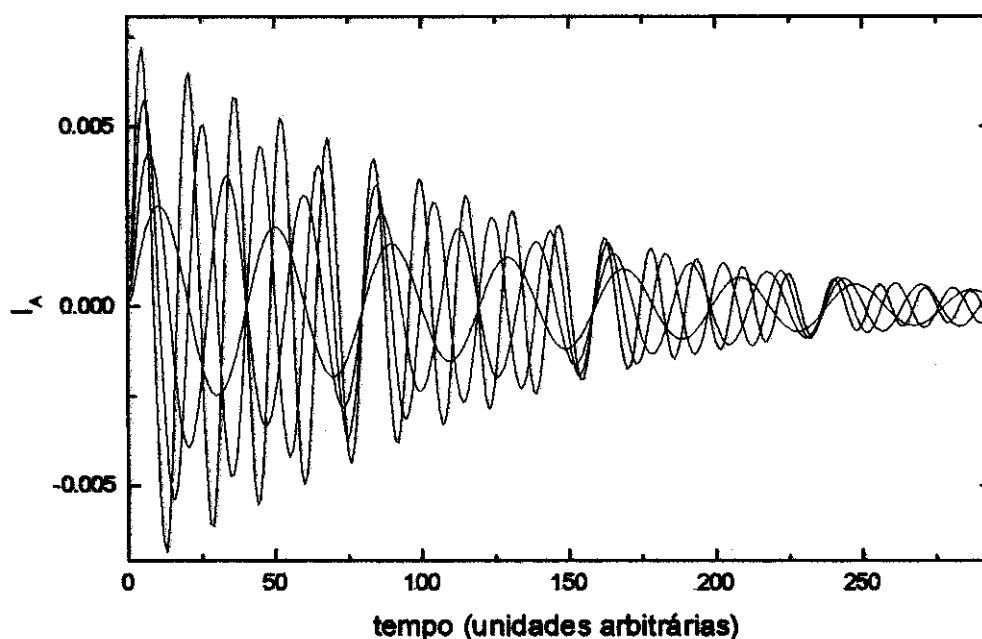


Figura 5.1.4- Resultados da primeira transformada de Fourier I_A em função do tempo. $\nu_0=100$ (—), $\nu_0=200$ (—), $\nu_0=300$ (—), $\nu_0=400$ (—).

Para estudar os efeitos da faixa espectral nos valores de rmsd e de I_A quando $t=0$, simularam-se espectros fixando-se $\nu_0=500 \text{ cm}^{-1}$ e variando-se o número de onda máximo (de 4000 a 10000 cm^{-1} , de 1000 em 1000 cm^{-1}). Em seguida, obtiveram-se os índices de absorção correspondentes através do programa de P-K. Simultaneamente, foram obtidos os valores de I_A quando $t=0$ para cada faixa espectral. Os valores de "rmsd" foram obtidos entre os índices de absorção analíticos e os calculados. Tanto os valores de "rmsd" e de I_A para $t=0$ são apresentados na figura 5.1.5 em função do máximo número de onda da faixa espectral. Observa-se que o aumento da faixa espectral faz com que os valores de I_A para $t=0$ se aproximem cada vez mais de zero. Além disso, o aumento da faixa espectral melhorou a exatidão do cálculo do índice de absorção.

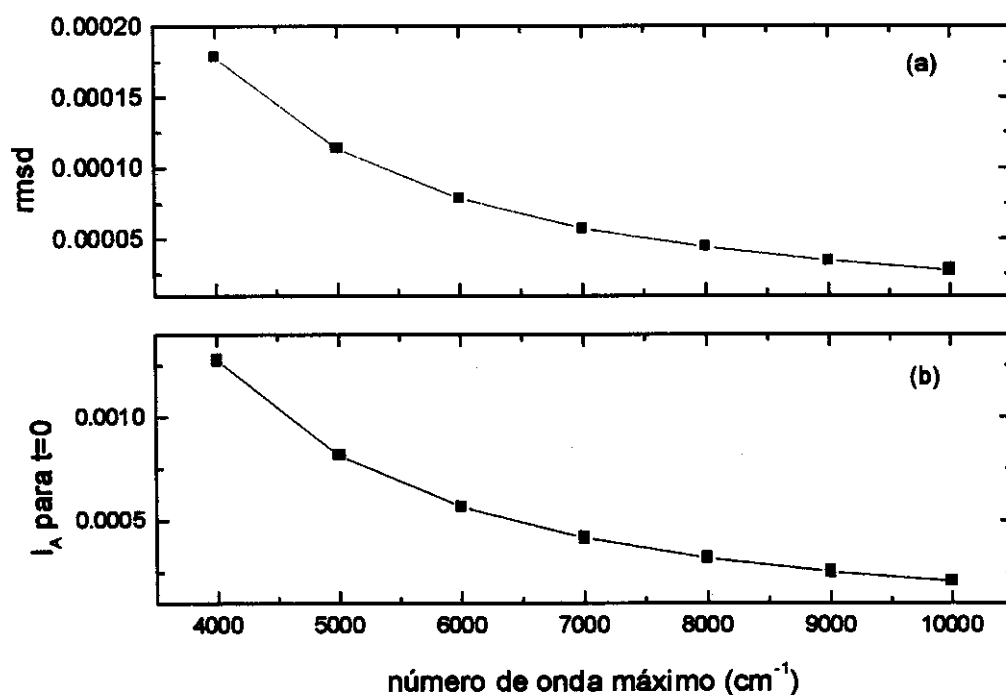


Figura 5.1.5: (a) valores de rmsd calculados entre os índices de absorção analíticos e os calculados pelo programa de P-K, (b) valores de I_A quando $t=0$, ambos plotados em função do número de onda máximo da faixa espectral.

Há, ainda, no programa de P-K, uma segunda possibilidade de se verificar a confiabilidade física dos dados de entrada através da parte real da segunda transformada de Fourier que deve devolver a função de entrada original, o que foi satisfatório para todos os casos[16]. Além disso, os espectros de reflectância foram recalculados a partir das constantes ópticas calculadas e comparados aos originais. Eram praticamente idênticos, o que também pode ser considerado como um indício do sucesso dos cálculos.

Com relação à rapidez do cálculo, o programa de P-K mostrou-se bastante superior, uma vez que seu tempo de cpu médio foi de 0.5s enquanto que o tempo de cpu médio do programa de K-K foi de 238s, ambos medidos num microcomputador PENTIUM-S com 166 MHz.

Conforme discutido no item 3, um parâmetro relevante no sucesso do programa de P-K é a resolução espectral. Fez-se, então, um estudo das alterações nos valores de rmsd do índice de absorção em função do intervalo h entre um comprimento de onda e outro. O procedimento de simulação espectral foi igual ao descrito acima variando-se apenas o valor de h (intervalo entre um valor de número de onda e outro). Os espectros de reflectância obtidos são visualmente idênticos aos da figura 5.1.2, quando comparados naquela escala, o que justifica sua omissão.

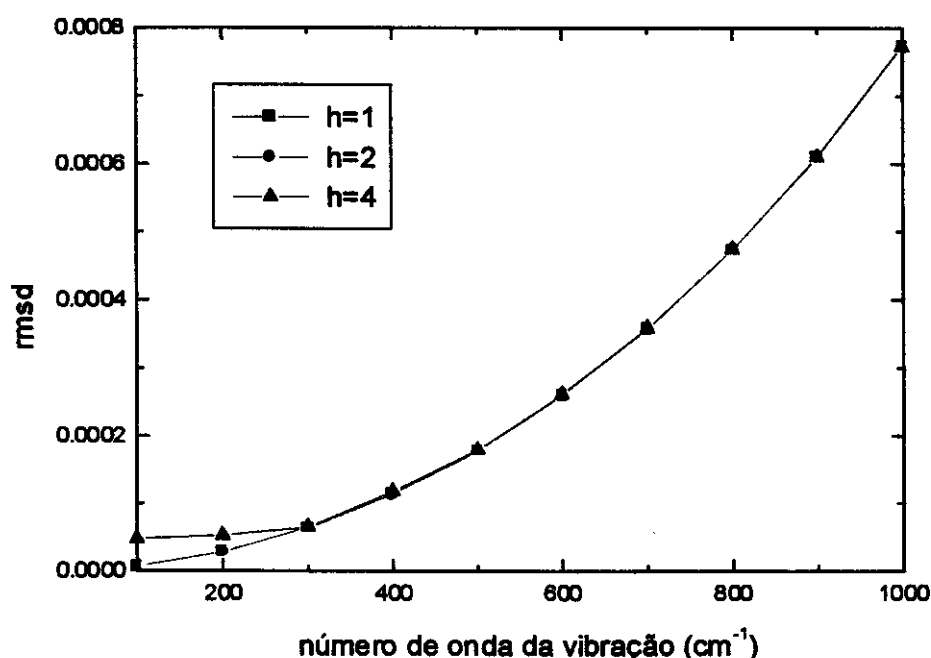


Figura 5.1.6: Valores de rmsd para o valor do índice de absorção obtidos a partir de espectros com resoluções diferentes.

O estudo mostra que praticamente não há mudanças nos espectros obtidos, com exceção dos primeiros espectros da série. Assim, supõe-se que a resolução utilizada experimentalmente ($h=1,9285 \text{ cm}^{-1}$) não traga problemas de exatidão.

5.2-OBTENÇÃO DE CONSTANTES ÓPTICAS A PARTIR DE ESPECTROS SIMULADOS COM TRÊS OSCILADORES

Para estudar a influência de uma banda de absorção existente numa região fora da faixa espectral medida no cálculo das constantes ópticas pelos programas construídos, os espectros de reflectância apresentados na figura 5.2.1 foram sintetizados. Note-se que a única diferença entre os espectros é a intensidade da reflectância ao redor de 300 cm^{-1} , o que foi obtido com a variação do parâmetro força do oscilador $4\pi\rho$ da equação 3.2.2 na simulação. Os parâmetros utilizados na síntese dos espectros estão resumidos na tabela abaixo:

Tabela 5.2.1- Parâmetros utilizados na síntese dos espectros de reflectância apresentados na figura 1.

$\nu_0(\text{cm}^{-1})$	300	700	1100
$\gamma(\text{cm}^{-1})$	15	15	15
$4\pi\rho$	variável*	0,1	0,1

*A força do oscilador a 300 cm^{-1} variou com os seguintes valores: 0,001; 0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2.

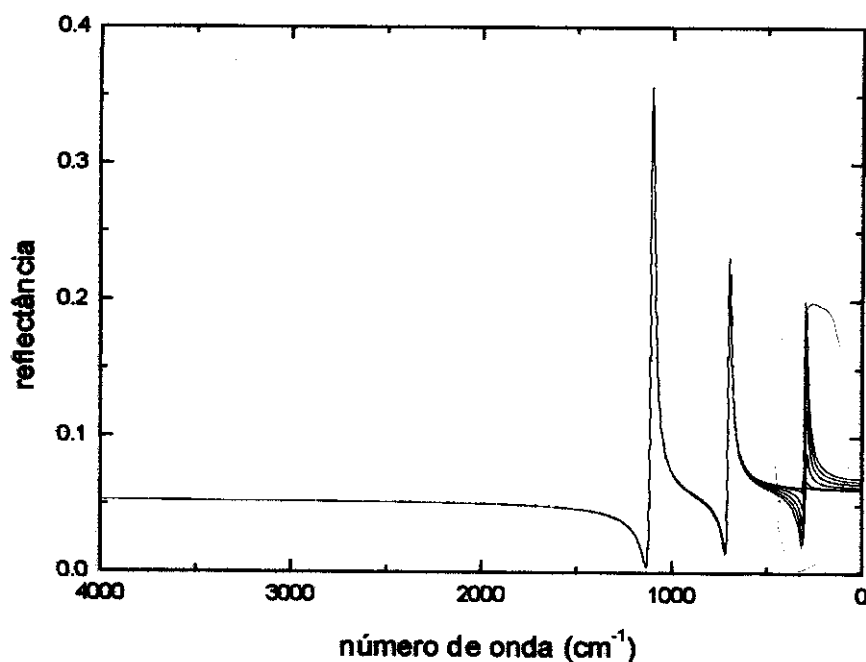


Figura 5.2.1.- Espectros de reflectância com três osciladores sintetizados a partir do modelo de dispersão de Lorentz utilizando-se os parâmetros da tabela 5.2.1. $4\pi\rho=0,001$ (—), $4\pi\rho=0,01$ (—), $4\pi\rho=0,05$ (—), $4\pi\rho=0,1$ (—), $4\pi\rho=0,15$ (—), $4\pi\rho=0,2$ (—)

Os espectros dos índices de refração e de absorção obtidos através do programa de P-K são apresentados nas figuras 5.2.2 e 5.2.3. Nelas estão omitidos os espectros analíticos e os obtidos através do programa de K-K, pois são visualmente idênticos na escala apresentada.

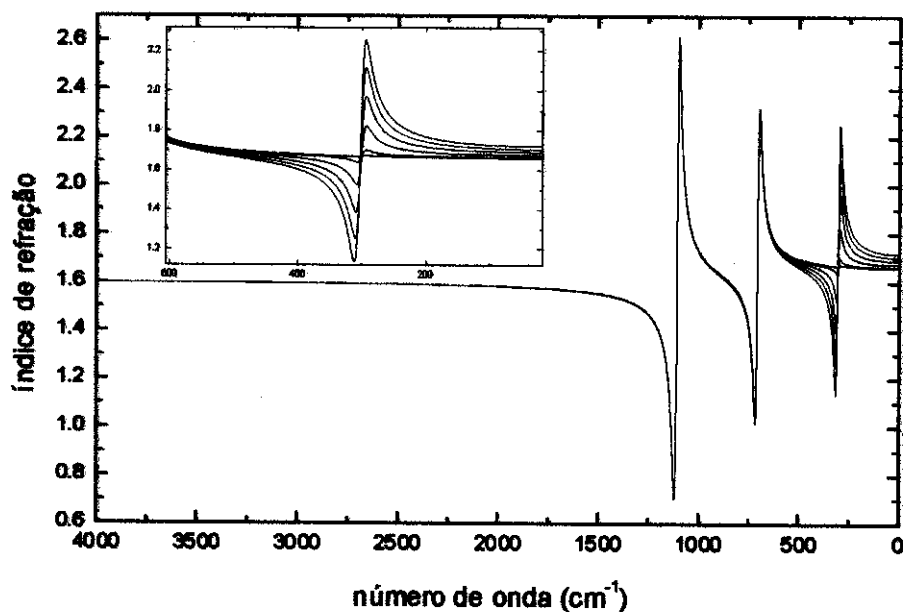


Figura 5.2.2.- Espectros dos índices de refração calculados através do programa de P-K. No detalhe, os índices de refração referentes à região de 0 a 600 cm^{-1} , região onde as diferentes forças do oscilador associadas a absorção a 300 cm^{-1} diferenciam os espectros. $4\pi\rho=0,001$ (—), $4\pi\rho=0,01$ (—), $4\pi\rho=0,05$ (—), $4\pi\rho=0,1$ (—), $4\pi\rho=0,15$ (—), $4\pi\rho=0,2$ (—).

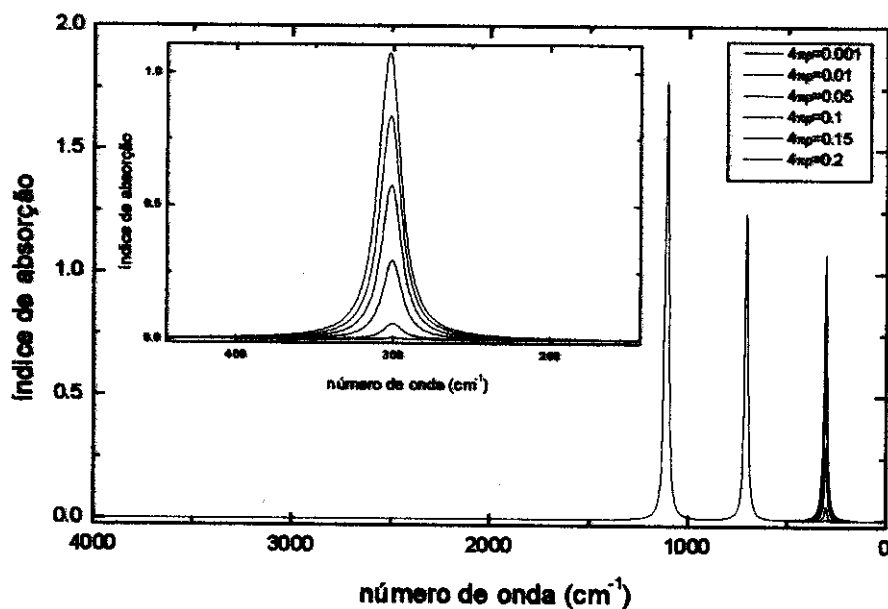


Figura 5.2.3.- Espectros do índice de absorção obtidos através do programa de P-K. No detalhe, os índices de refração referentes à região de 100 a 500 cm^{-1} , região onde as diferentes forças do oscilador associadas a absorção a 300 cm^{-1} diferenciam os espectros. $4\pi\rho=0,001$ (—), $4\pi\rho=0,01$ (—), $4\pi\rho=0,05$ (—), $4\pi\rho=0,1$ (—), $4\pi\rho=0,15$ (—), $4\pi\rho=0,2$ (—).

A figura 5.2.4 apresenta os valores de "rmsd" dos espectros das constantes ópticas calculados em função dos analíticos plotados em função da força do oscilador referente a banda a 300 cm^{-1} , parâmetro que é diretamente proporcional à intensidade da absorção. Nessa primeira etapa, as constantes ópticas foram calculadas a partir de todo o espectro de reflectância sintetizado, ou seja, de 0 a 4000 cm^{-1} . Os valores de rmsd se mantiveram constantes para um dado cálculo. Os resultados são coerentes com a figura 5.1.3, mostrando que o cálculo mais exato é o do índice de refração através do programa de P-K e o menos exato o cálculo do índice de absorção pelo programa de K-K.

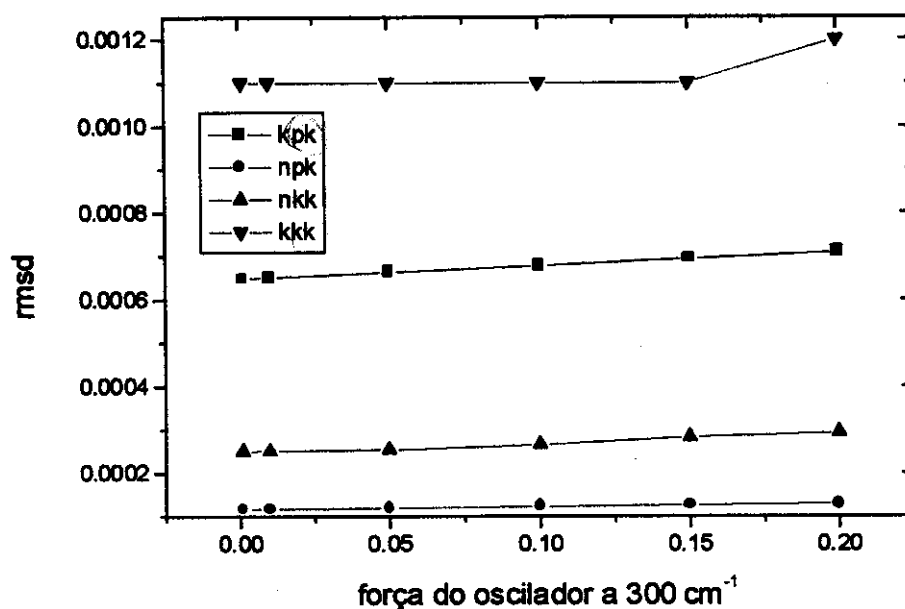


Figura 5.2.4: Valores de rmsd plotados em função da força do oscilador a 300 cm^{-1} . Para todos os valores, a faixa espectral de entrada foi de 0 a 4000 cm^{-1} . As abreviações utilizadas na legenda significam: kpk- índice de absorção calculado pelo programa de P-K, npk- índice de refração calculado pelo programa de P-K, kkk- índice de absorção calculado pelo programa de K-K, nkk- índice de refração calculado pelo programa de K-K.

Após o cálculo das constantes ópticas através dos programas construídos, tomou-se a faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} de cada espectro da figura 5.2.1, deixando-se de lado a banda de absorção a 300 cm^{-1} . Os espectros das

constantes ópticas foram então recalculados e comparados mais uma vez através de valores de rmsd à faixa correspondente dos espectros analíticos. Tais valores de rmsd são apresentados na figura 5.2.5. Observa-se, então, que a intensidade da banda a 300 cm^{-1} tem uma influência mais marcante no cálculo do índice de absorção através do programa de K-K. O cálculo do índice de refração através do programa de P-K mostrou-se o menos sensível às influências da intensidade da referida banda. Tais fatos observados reafirmam a necessidade de uma extrapolação sensata.

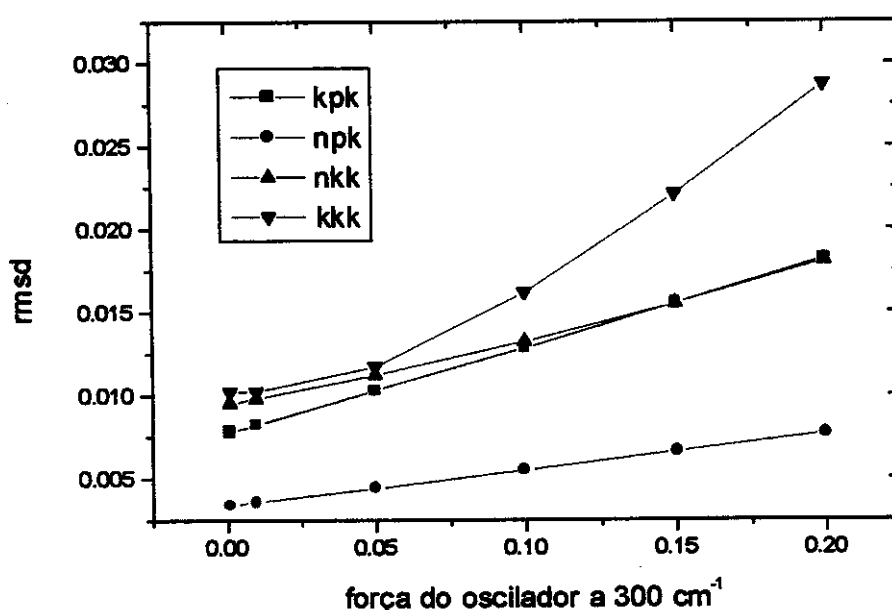


Figura 5.2.5: Valores de rmsd plotados em função da força do oscilador a 300 cm^{-1} . Para todos os valores, a faixa espectral dos espectros de entrada foi de 400 a 4000 cm^{-1} . As abreviações utilizadas na legenda significam: kpk- índice de absorção calculado pelo programa de P-K, npk- índice de refração calculado pelo programa de P-K, kkk- índice de absorção calculado pelo programa de K-K, nkk- índice de refração calculado pelo programa de K-K.

Obtiveram-se, também, os coeficientes de correlação entre os índices de absorção analíticos e os calculados pelos dois programas a partir dos espectros de reflectância simulados (tomando-se somente a faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1}). A figura 5.2.6 apresenta os resultados. Como era de se esperar, o coeficiente de correlação diminui com o aumento da força do oscilador a 300 cm^{-1} .

Entretanto, essa diminuição não é tão intensa a ponto de impedir a identificação de um composto a partir do espectro do índice de absorção calculado a partir do espectro de reflectância especular. Este é um bom indício de que se pode usar os modelos de dispersão usados em "softwares" embutidos em programas de operação de equipamentos encontrados comercialmente quando o objetivo é a identificação de um determinado composto.

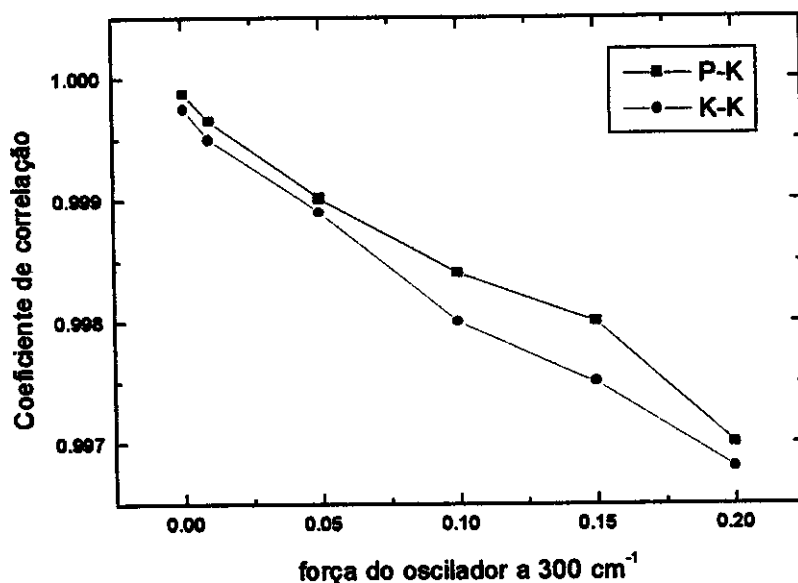


Figura 5.2.6- Coeficientes de correlação entre os espectros dos índices de absorção analíticos e os calculados através dos programas construídos a partir da faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹ dos espectros de reflectância simulados apresentados na figura 5.2.1, plotados em função da força do oscilador a 300 cm⁻¹.

5.3-OBTENÇÃO DAS CONSTANTES ÓPTICAS DO ÁCIDO BENZÓICO E DO ANIDRIDO FTÁLICO

Os espectros do ângulo de fase da reflectância, δ , do índice de refração, n , e do índice de absorção, k , calculados via análise de Kramers-Krönig são apresentados juntamente com os respectivos espectros de reflectância observados para o ácido benzóico e o anidrido ftálico nas figuras 5.3.1 e 5.3.2. São apresentados somente os resultados obtidos através do programa de K-K, uma vez que houve boa concordância entre os resultados obtidos pelos dois programas.

Para o programa de K-K, a extrapolação a frequências mais altas e mais baixas utilizada foi a discutida na seção 2.1, enquanto que para o de P-K, utilizou-se a discutida na seção 2.2.1. Os espectros dos índices n e k obtidos para o ácido benzóico foram concordantes com os obtidos por Yamamoto e Masui[19]. É importante ressaltar que a partir dos espectros dos índices n e k obtidos dos dois compostos orgânicos estudados tanto através de um programa quanto através de outro, foi possível a reprodução dos respectivos espectros de reflectância de maneira satisfatória, o que é um indício de que o método de extrapolação utilizado foi adequado.

Matrizes transparentes, como pastilhas de KBr ou suspensões em Nujol são frequentemente utilizadas em medidas espectrais no infravermelho para materiais pulverizados. Contudo, a técnica da pastilha de KBr não deve ser usada para ácidos, bases ou sais devido à possibilidade de troca iônica. A técnica de Nujol, por sua vez, é fortemente evitada devido ao fato de seus picos poderem interferir na interpretação do espectro. Assim, a análise de Kramers-Krönig pode ser um método simples e alternativo. Embora quantidades absolutas não possam ser obtidas devido ao fato da densidade da pastilha ser diferente da densidade real, os espectros do índice k para o ácido benzóico e anidrido ftálico são

suficientemente similares aos respectivos espectros de transmitância de modo a permitir a identificação do material.

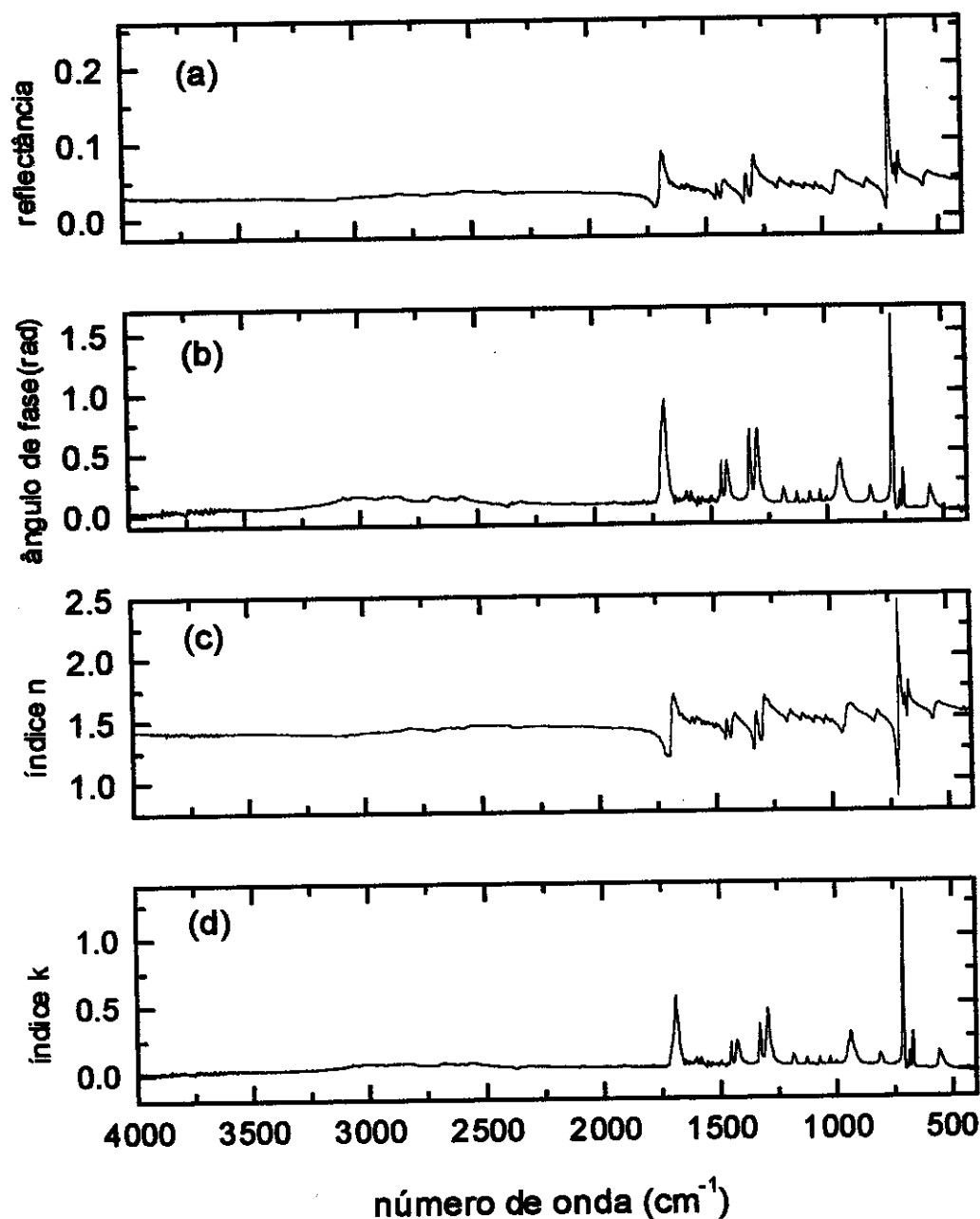


Figura 5.3.1 – Resultados do cálculo para o ácido benzóico: (a) o espectro de reflectância; (b) o ângulo de fase recuperado; (c) e (d) os índices n e k extraídos via programa de KK, respectivamente.

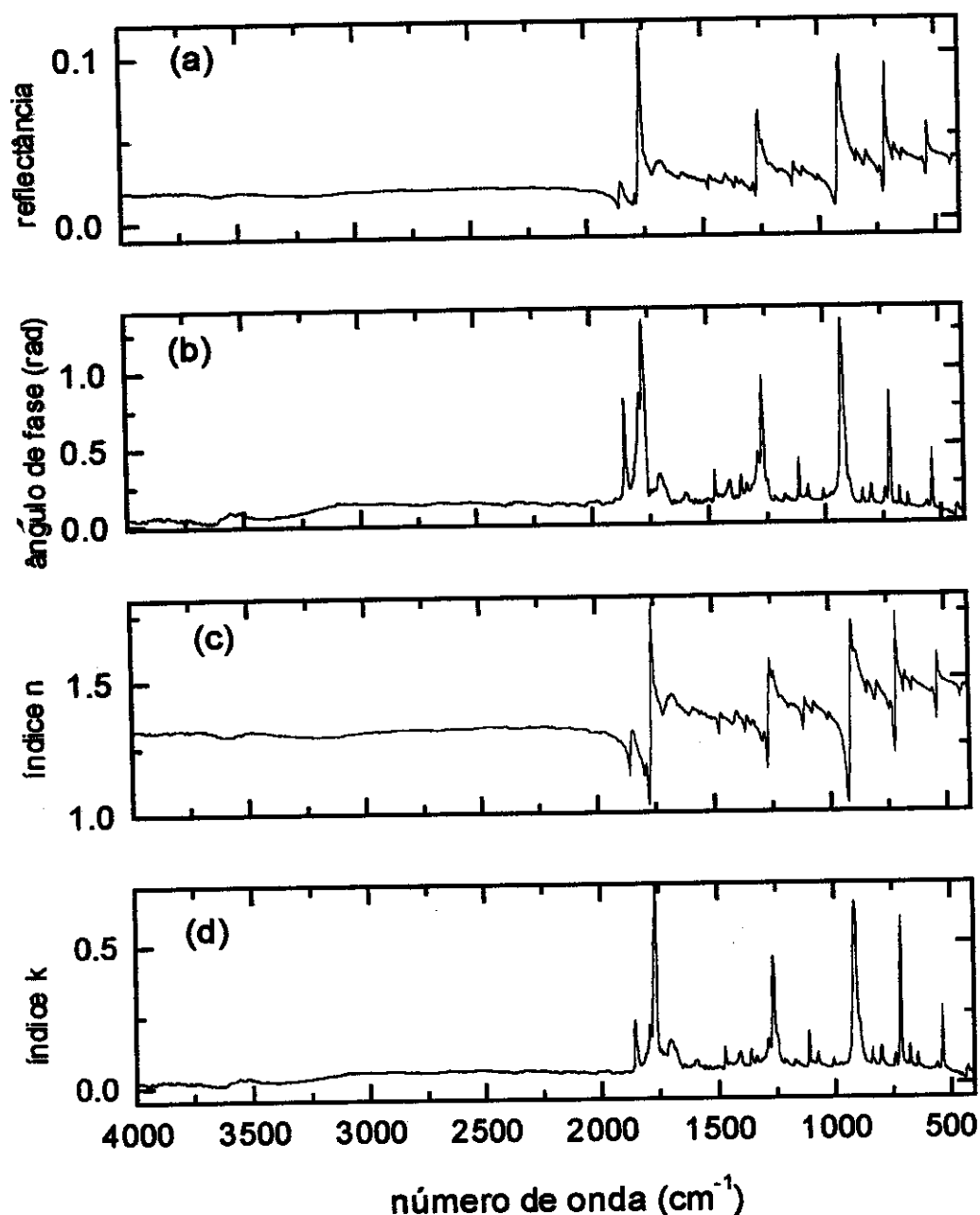


Figura 5.3.2 - Resultados do cálculo para o anidrido ftálico: (a) o espectro de reflectância; (b) o ângulo de fase recuperado; (c) e (d) os índices n e k extraídos via programa de K-K, respectivamente.

As figuras 5.3.3 e 5.3.4 mostram um conjunto de espectros de absorção dos dois compostos orgânicos obtidos através de técnicas diferentes. Os espectros são bastante similares com relação às frequências centrais de absorção. Contudo, são diferentes com respeito à intensidade e à largura das bandas, sendo

que os espectros da absorptividade calculada a partir do índice de absorção obtido pelo programa de K-K(equação 1.2.9) apresentam bandas menos largas. Com relação à proporção entre as intensidades de absorção, observa-se uma maior coerência entre os espectros do ácido benzóico, enquanto que no caso do anidrido ftálico, a absorptividade calculada tende a ser mais similar à absorbância obtida pela técnica de transmissão do que à função de Kubelka-Munk obtida a partir do espectro de reflectância difusa.

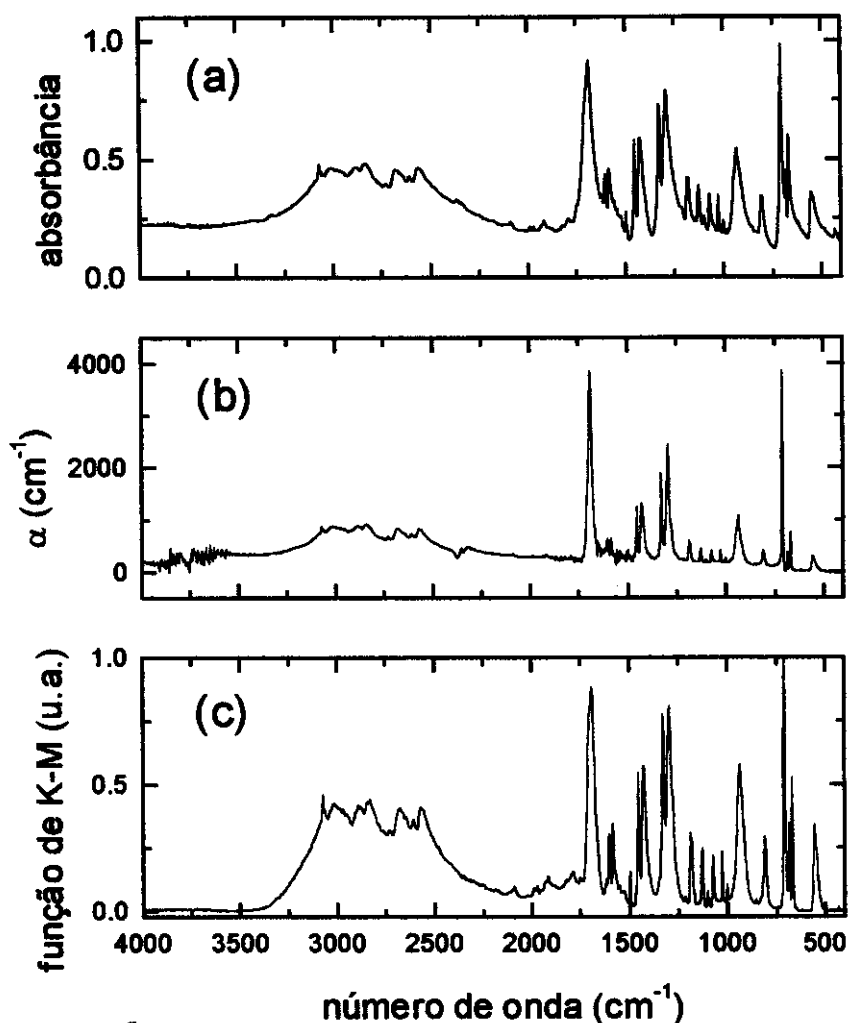


Figura 5.3.3- Espectros de absorção do ácido benzóico obtido por diversas técnicas. (a) absorbância calculada a partir do espectro de transmitância de uma pastilha de KBr (2% em ácido benzóico), (b) absorptividade calculada a partir do índice de absorção calculado pelo programa de K-K a partir do espectro de reflectância de uma pastilha de ácido benzóico puro, (c) função de Kubelka-Munk

calculada a partir do espectro de reflectância difusa de uma amostra pulverizada de ácido benzóico em KBr (2%)

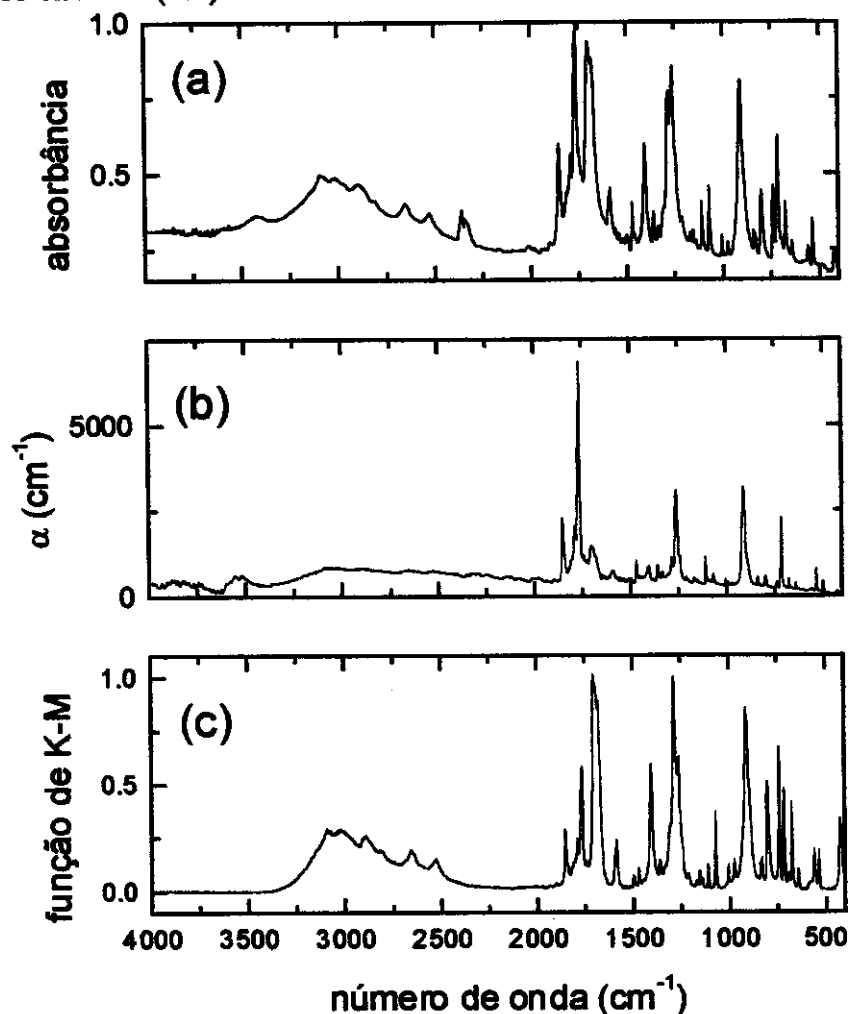


Figura 5.3.4- Espectros de absorção do anidrido ftálico obtido por diversas técnicas. (a) absorbância calculada a partir do espectro de transmitância de uma pastilha de KBr (2% em anidrido ftálico), (b) absortividade calculada a partir do índice de absorção calculado pelo programa de K-K a partir do espectro de reflectância de uma pastilha de anidrido ftálico puro, (c) função de Kubelka-Munk calculada a partir do espectro de reflectância difusa de uma amostra pulverizada de anidrido ftálico em KBr (2%)

5.4–OBTENÇÃO DAS CONSTANTES ÓPTICAS DA SÍLICA VÍTREA

O estudo das propriedades ópticas de vidros tem sido bastante explorado para a investigação da estrutura vítrea e da natureza de suas ligações químicas. Considerada o vidro constituído de um só componente mais importante, a sílica vítrea é um material com propriedades únicas. Sua excelente transmissão no ultravioleta e sua estabilidade física e química fazem-na o material óptico refrativo ideal, sendo usada extensivamente em prismas, lentes, janelas, fibras ópticas, etc[38].

A sílica vítrea foi escolhida para testar os programas de P-K e K-K, por ser um material com propriedades ópticas no infravermelho relativamente bem conhecidas permitindo um confronto entre resultados numéricos obtidos pelos programas e resultados obtidos na literatura[24,25].

A figura 5.4.1 mostra o espectro de reflectância da sílica vítrea maciça obtido conforme descrição feita na seção 4. Problemas de ruído causaram a obtenção de três valores negativos de reflectância muito próximos a zero na região do mínimo de reflectância próximo a 1300 cm^{-1} , bastante típico do material. Tais valores foram alterados para valores positivos próximos a zero, uma vez que valores negativos de reflectância nos dados de entrada fazem com que a raiz quadrada da reflectância seja um número complexo, influenciando o cálculo em todas as outras frequências.

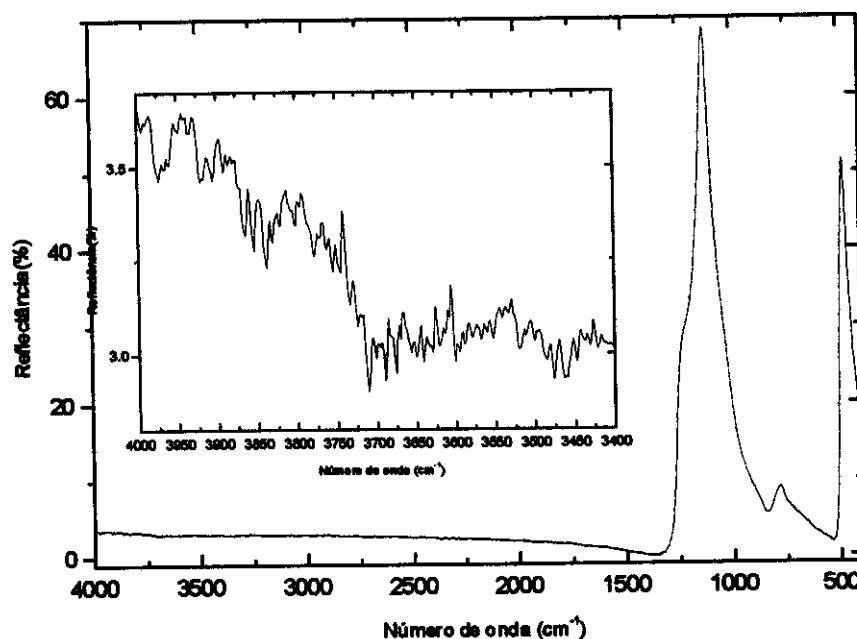


Figura 5.4.1 – Espectro de reflectância da sílica vítrea. No detalhe, a região de 3400 a 4000cm⁻¹.

Um outro problema do espectro mostrado na figura 5.4.1 é uma leve descontinuidade a partir de 3740 cm⁻¹. De acordo com um boletim técnico da Nicolet, tal fato deve-se a uma emissão característica da fonte dependente da temperatura. Isso acontece principalmente em medidas nas quais há um longo tempo entre as coletas do “background” e da amostra. No presente caso, como trabalhou-se com 1024 varreduras, o tempo entre as coletas foi suficientemente longo para proporcionar tal imprecisão.

Para aplicar os programas construídos no espectro da figura 5.4.1, recorre-se a uma extrapolação dos valores de reflectância rumo ao número de onda igual a zero. Tal extrapolação se faz necessária uma vez que se observa claramente através do formato do espectro que a reflectância não se manterá constante no intervalo de 400 a 0 cm⁻¹. Assim, a reflectância foi extrapolada para $R=10.7\%$ no número de onda zero, dado esse calculado a partir da constante dielétrica da sílica vítrea a baixa frequência $\epsilon_1=3.9$ [35]. No caso do programa de K-K, o fato do espectro de reflectância já estar extrapolado cancela a extrapolação embutida no mesmo. O espectro apresentado na figura 5.4.2 mostra em detalhe a

região onde foi feita a extrapolação. O espectro de reflectância extrapolado conforme descrito acima foi o conjunto de dados de entrada dos programas contruídos. Os resultados dos cálculos são apresentados nas figuras 5.4.3 e 5.4.4, juntamente com os resultados obtidos por Phillip[24,25]. O confronto dos dados da literatura com os resultados dos programas construídos mostra que ambos seus formato e valores absolutos são bastante similares.

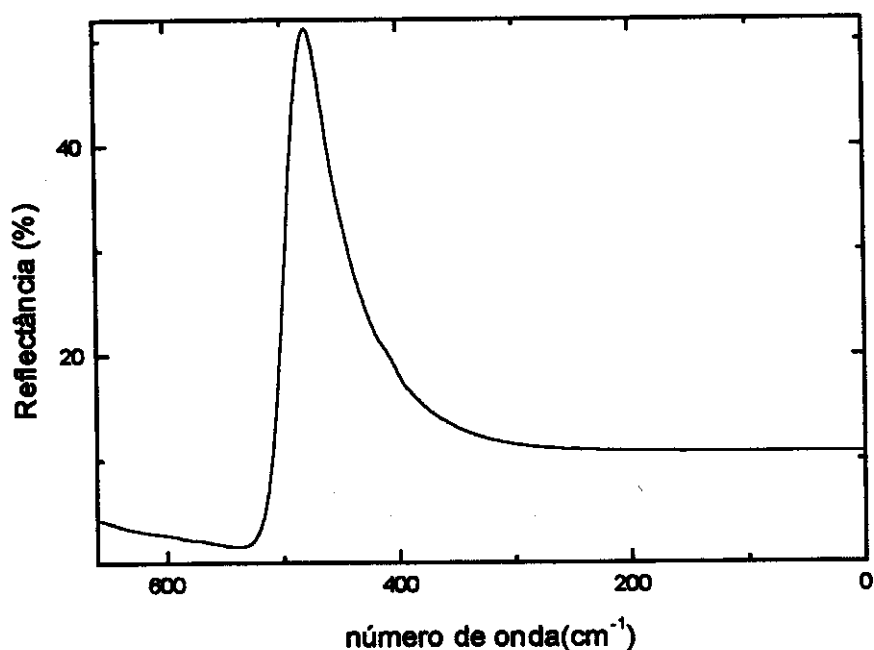


Figura 5.4.2- Região do espectro de reflectância da Sílica Vítreá obtida através de extrapolação (a partir de 400 a 0 cm^{-1})

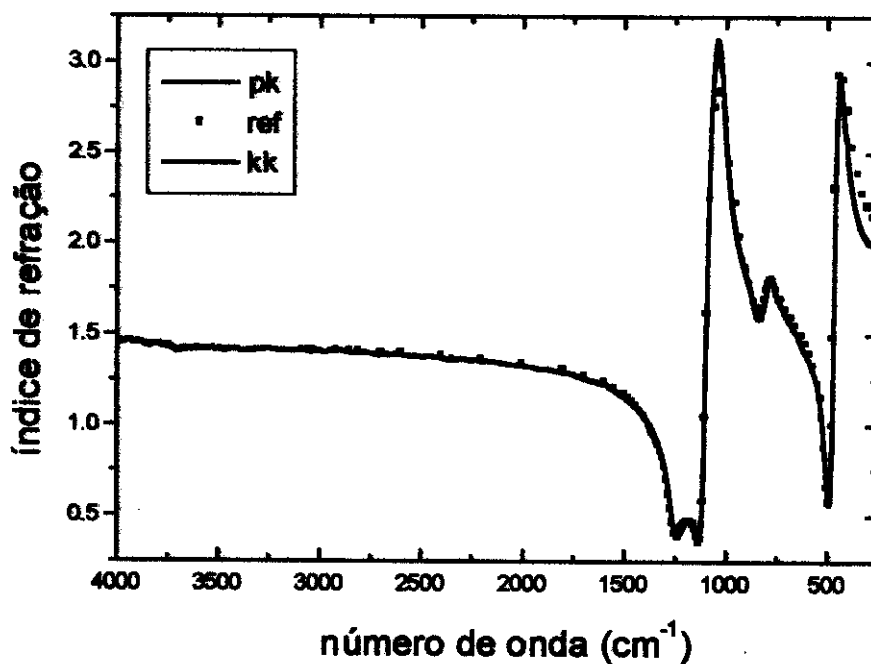


Figura 5.4.3 – Espectro do índice de refração calculado através do programa de P-K (—), do algoritmo de K-K (---) e aquele encontrado na referência 25 (···).

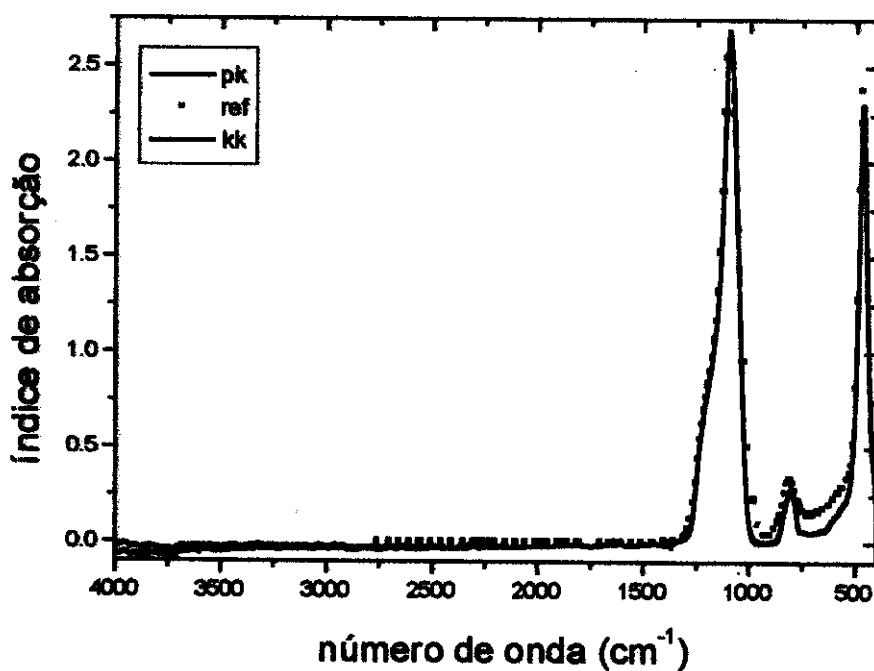


Figura 5.4.4 – Espectro do índice de absorção calculado através do algoritmo de P-K (—), do algoritmo de K-K (---) e aquele encontrado na referência 35 (···).

A partir das constantes ópticas obtidas, recalculou-se o espectro de reflectância, que se mostrou praticamente idêntico ao experimental, o que pode ser considerado um indício de que a extrapolação utilizada foi satisfatória. Com relação ao teste de auto-consistência mencionado na seção 2.2.1 e que pode ser aplicado somente ao programa de P-K, o resultado da primeira transformada de Fourier I_A não foi igual a zero, mas começa com valores crescentes com o tempo e decai a zero rapidamente. Os valores de I_A em função do tempo são apresentados na figura 5.4.5. Nota-se que tal função de resposta é bastante sensível à extrapolação e provavelmente só será possível obter $I_A=0$ para $t=0$ se a faixa espectral medida for ampliada rumo a números de onda mais altos.

Há, ainda, no programa de PK, uma segunda possibilidade de se verificar a confiabilidade dos dados de entrada, que é o fato de que a parte real da segunda transformada de Fourier deve devolver o espectro da função de entrada original, o que foi satisfatório para esse caso.

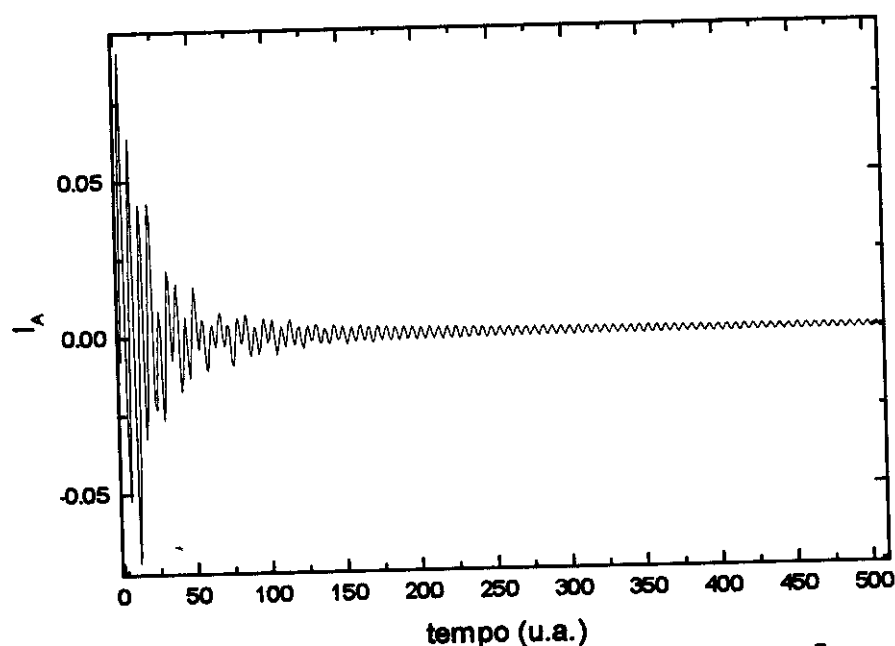


Figura 5.4.5- Resultado da primeira transformada de Fourier I_A em função do tempo.

Obtiveram-se valores negativos para o índice k na parte final do espectro devido provavelmente a dois motivos: o ruído e a descontinuidade no

espectro de reflectância a partir de 3740 cm^{-1} , região do espectro crucial para os métodos de extrapolação utilizados.

Mediu-se o tempo de cálculo ("cpu times") de cada programa num microcomputador PENTIUM-S com 166 MHz. Para esse espectro da sílica vítrea, o programa de K-K levou 130 s para fazer o cálculo, enquanto que o programa de P-K levou 0.5 s. Confirma-se, assim, que o programa de P-K é mais interessante que o de K-K por dois motivos principais: sua velocidade de cálculo é consideravelmente superior e ele oferece possibilidades extras de inspeção dos dados de entrada, conforme foi discutido.

6-CONCLUSÕES

O presente trabalho envolveu a construção em ambiente MatLab de dois programas da análise de Kramers-Krönig da reflectividade complexa. O primeiro deles foi desenvolvido a partir do método tradicional (programa de Kramers-Krönig), ou seja, via transformada de Hilbert e o segundo (programa de Peterson-Knight) via integrais aliadas de Fourier. Tanto um quanto outro permitiu a obtenção de constantes ópticas a partir de espectros de reflectância no infravermelho de maneira satisfatória, o que pôde ser comprovado através da comparação entre as constantes ópticas calculadas por eles e as analíticas.

O programa de Peterson-Knight mostra-se mais interessante que o de Kramers-Krönig por dois motivos principais:

-) apresenta um tempo de computação muito menor
- i) apresenta duas possibilidades de se averiguar a confiabilidade física dos dados de entrada, quais sejam: o resultado da primeira transformada de Fourier utilizada no método deve ser 0 no tempo inicial e a parte real da segunda transformada de Fourier deve devolver a função de entrada original. Tal averiguação é de grande relevância quando se quer obter constantes ópticas quantitativas e extrapolações especiais no espectro de reflectância original se fazem necessárias. Contudo, deve-se levar em conta o grande número de aproximações embutidas nos programas e sua influência nos métodos de averiguação.

O índice de absorção calculado pelos programas é suficiente para a identificação dos compostos ácido benzóico e anidrido ftálico. Entretanto, os valores obtidos não podem ser tomados como quantitativos devido a diferenças entre as densidades real e da pastilha preparada como amostra.

As constantes ópticas da sílica vítrea obtidas através dos programas construídos são bastante similares às obtidas na literatura tanto em formato quanto em valores absolutos, podendo ser tratadas com dados quantitativos.

7-PERSPECTIVAS

Com o presente trabalho, programas da análise de Kramers-Krönig da reflectividade complexa para materiais maciços, onde a reflectância observada é proveniente de uma única interface, foram construídos e avaliados. Entretanto, existem várias situações reais nas quais a utilização desse modelo não é viável. É o caso, por exemplo, de filmes finos depositados em substratos, onde a reflectância observada provém de duas interfaces distintas. Assim, dando continuidade ao presente trabalho, ele será estendido a sistemas estratificados, como por exemplo, filmes finos depositados em substratos, ambos de diversas naturezas. Tal estudo poderá ser feito tanto experimentalmente quanto através de simulação.

O presente estudo também pode ser utilizado como ponto de partida para a exploração das correlações entre as constantes ópticas e outras propriedades dos materiais como condutividade óptica, condutividade elétrica e polarizabilidade.

O confronto entre os espectros da absortividade calculada a partir do índice k obtido pelos programas construídos e os espectros da função de Kubelka-Munk obtidos a partir do espectro de reflectância difusa do ácido benzóico, por exemplo também pode ser considerado um estudo interessante. Não se encontrou na literatura nenhum modelo que explicasse as diferenças observadas entre os espectros.

8-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- R.T. Graf, J.L. Koenig, H. Ishida, Introduction to Optics and Infrared Spectroscopic Techniques, in H. Ishida, **Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers**, Polymer Science and Technology, Volume 36, Plenum Press, New York, 1987.
- 2- K. Yamamoto, H. Ishida, Optical Theory Applied to Infrared Spectroscopy, *Vib. Spectrosc.* 8, 1 (1994)
- 3- G. H. Meeten, Refraction and Extinction of Polymers, in G. H. Meeten, **Optical Properties of Polymers**, Elsevier Applied Science Publishers, Essex, 1986.
- 4- W. W. Wendlandt, H. G. Hecht, **Reflectance Spectroscopy**, Interscience Publishers, New York, 1966, chap. 1.
- 5- P. Lorrain, D. R. Corson, **Campos y Ondas Electromagnéticas**, Selecciones Científicas, Tercera Edición, Madrid, 1979, cap. 12
- 6- M. Born, E. Wolf, **Principles of Optics**, Sixth (Corrected) Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1980
- 7- F. Stern, Elementary Theory of the Optical Properties of Solids, *Solid State Physics* (Academic Press, London, 1963), vol. 15
- 8- D. Palik, **Handbook of Optical Constants of Solids**, Academic Press, New York, 1985
- 9- J. A. Bardwell, M. J. Dignam, Routine Determination of the Absorption and Dispersion Spectra of Solids with a Fourier-Transform Infrared Spectrometer, *Anal. Chim. Acta* 172, 101 (1985)

-
- 10-J. E. Bertie, R. N. Jones, Y. Apelblat, C. D. Keefe, *Infrared Intensities of Liquids XIII: Accurate Optical Constants and Molar Absorption Coefficients Between 6500 and 435 cm^{-1} of Toluene at 298 K, from Spectra Recorded in Several Laboratories*, *Appl. Spectrosc.* **48**, 127 (1994)
- 11-J. E. Bertie, C. D. Keefe, R. N. Jones, H. H. Mantsch, D. J. Moffatt, *Infrared Intensities of Liquids. Part VII: Progress Towards Calibration Standards*, *Appl. Spectrosc.* **45**, 1233 (1991)
- 12-J. S. Toll, *Phys. Rev.* **104**, 1760 (1956) in [4]
- 13-H. A. Kramers, *Atti del Congresso Internazionale dei Fisici, 11-20 Settembre 1927, Como-Pavia-Roma* (Publicado por Nicola Zanichelli, Bologna **2**, 545 (1928) in [4]
- 14-R. L. de Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* **12**, 547 (1926) in [4]
- 15-C. W. Peterson, B. W. Knight, *Causality Calculations in the Time Domain: an Efficient Alternative to the Kramers-Krönig Method*, *J. Opt. Soc. Am.* **63**, 1238 (1973)
- 16-B. Harbecke, *Application of Fourier's Allied Integrals to the Kramers-Krönig Transformation of Reflectance Data*, *Appl. Phys. A* **40**, 151 (1986)
- 17-F. W. King, *Analysis of Optical Data by the Conjugate Fourier Series Approach*, *J. Opt. Soc. Am.* **68**, 994 (1978)
- 18-W. H. Hansen, W. A. Abdou, *Causality Calculations in Reflectance Spectroscopy*, *J. Opt. Soc. Am.* **67**, 1537 (1977)
- 19-K. Yamamoto, A. Masui, *Complex Refractive Index Determination of Bulk Materials from Infrared Reflection Spectra*, *Appl. Spectrosc.* **49**, 639 (1995)

-
- 20- G. Anderman, A. Caron, D. A. Dows, Kramers-Krönig Dispersion Analysis of Infrared Reflectance Bands, *J. Opt. Soc. Am.* **55**, 1210 (1965)
- 21- R. G. J. Miller, B. C. Stace, *Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy*, Second Edition, Heyden and Son Ltd., London, 1972
- 22- K. Ohta, H. Ishida, Comparison Among Several Numerical Integration Methods for Kramers-Krönig Transformation, *Appl. Spectrosc.* **42**, 952 (1988)
- 23- Y. S. Yen, J. S. Wong, Infrared Reflectance Properties of Surface Thin Films, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7208 (1989)
- 24- H. R. Philipp, The Infrared Optical Properties of SiO_2 and SiO_2 Layers on Silicon, *J. Appl. Phys.* **50**(2), 1053 (1979)
- 25- H. R. Philipp, Chapter: Silicon Dioxide (SiO_2) (Glass), in [8].
- 26- M. Claybourn, P. Colomel, J. Chalmers, Characterization of Carbon-Filled Polymers by Specular Reflectance, *Appl. Spectrosc.* **45**, 279 (1991)
- 27- A. H. Abdullah, W. F. Sherman, Kramers-Krönig Type Analysis of Short Spectral Range Reflection Spectra, *Vib. Spectrosc.* **13**, 133 (1997)
- 28- W. King, Dispersion Relations and Sum Rules for the Normal Reflectance of Conductors and Insulators, *J. Chem. Phys.* **71**, 4726 (1979)
- 29- R.T. Graf, J. L. Koenig, H. Ishida, Optical Constant Determination of Thin Films in the Infrared, *Appl. Spectrosc.* **39**, 405 (1985)

-
- 30- E. Shiles, T. Sasaki, M. Inokuti, D.Y.Smith, Self-Consistency and Sum-Rules Tests in the Kramers-Krönig Analysis of Optical Data: Applications to Aluminum, *Phys. Rev. B* **22**, 1612 (1980)
- 31- J. A. Bardwell, M. J. Dignam, Extensions of the Kramers-Krönig Transformation that Cover a Wide Range of Practical Spectroscopic Applications, *J. Chem. Phys.* **83**, 5468 (1985)
- 32- V. Hopfe, P. Bussemer, E. Richter, P. Klobes, P- and S- Polarized FTIR Reflectance Spectroscopy at Oblique Incidence by Kramers-Krönig Transformation, *J. Phys D: Appl. Phys.* **25**, 288 (1992)
- 33- P. Grosse, V. Offerman, Analysis of Reflectance Data Using the Kramers-Krönig Relations, *Appl. Phys.* **A52**, 138 (1991)
- 34- V. Hopfe, E. H. Korfe, P. Klobes, W. Grähler, Optical Data of Rough-Surfaced Ceramics: Infrared Specular and Diffuse Reflectance versus Spectra Simulation, *Appl. Spectrosc.* **47**, 423 (1993)
- 35- M. L. Bortz, R. H. French, Quantitative, FFT-Based, Kramers-Krönig Analysis for Reflectance Data, *Appl. Spectrosc.* **43**, 1498 (1989)
- 36- K. Yamamoto, H. Ishida, Kramers-Krönig Analysis Applied to Reflection-Absorption Spectroscopy, *Vib. Spectrosc.* **15**, 27 (1997)
- 37- MatLab- Guia do Usuário, Makron Books do Brasil Editora Ltda, São Paulo, 1997
- 38- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, 1993, vol A23, pg.583.

APÊNDICE 1

O PROGRAMA DE KRAMERS-KRÖNIG

```

%calcula as constantes ópticas
function [cop] = kk3(arquivo)
R=[arquivo(:,2)];
L=[arquivo(:,1)];
[a,b]=size(R);
a=a-1;
dL=diff(L);
dlogR=diff(log(R));
for c=1:a
    clear F
    l = L(c) * ones(a+1,b);
    r = R(c) * ones(a+1,b);
    F(:,1) = (log(R)-log(r))./(L.^2-l.^2);
    F(c,1) = (1/(2*L(c)))*(dlogR(c)/dL(c));
    S(c)=(-1/(2*pi))*log(R(1)/R(c))*(log(abs(L(1)-L(c)))-log(L(c)+L(1)));
    H(c)=(1/(2*pi))*log(R(a)/R(c))*(log(L(a)-L(c))-log(L(a)+L(c)));
    ps(c)=((-L(c)/pi)*1*trapz(F(:,1))));
    n(c)=(1-R(c))./(1+R(c)-2*sqrt(R(c)).*cos(ps(c)));
    k(c)=(2*sqrt(R(c)).*sin(ps(c)))./(1+R(c)-2*sqrt(R(c)).*cos(ps(c)));
end
n=n';
k=k';
cop=[n,k];
plot(L,cop)

```

APÊNDICE 2

O PROGRAMA DE PETERSON-KNIGHT

```
%calcula as constantes ópticas via FFT
function [cop]=pkfft(arquivo)
[p,u]=size(arquivo);
R=[arquivo(:,2)]/100;
RR=[arquivo(:,2)]./[arquivo(p,2)];
LSR=[log(sqrt(RR))];
[x,u]=size(R);
T=linspace(0,(1/(2*pi*30000000000)),x);
t=T';
[a,b]=size(t);
IA=real(ifft(LSR,(2*x)));
IA=IA(1:x);
IA1=real(ifft(LSR(1),(2*x)));
IA1=IA1(1:x);
ps=-4*imag(fft(IA,(2*x)));
ps=(ps(1:x));
ps1=-2*imag(fft(IA1,(2*x)));
ps1=(ps1(1:x))';
ps=ps-ps1;
n=(1-R)./(1+R-2*sqrt(R).*cos(ps));
k=(2*sqrt(R).*sin(ps))./(1+R-2*sqrt(R).*cos(ps));
[cop]=[n,k];
subplot(2,2,1);
plot([arquivo(:,1)]),LSR);
subplot(2,2,2);
plot(t(1:200),IA(1:200));
subplot(2,2,3);
plot([arquivo(:,1)]),n);
subplot(2,2,4);
plot([arquivo(:,1)]),k);
```

APÊNDICE 3

O PROGRAMA DE SIMULAÇÃO DE ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA COM UM OSCILADOR

```
%simula um espectro de reflectância com um oscilador
function [file] = sim(FE,P)
L=(linspace(0,(FE-1),FE));
A=(L.^2)+(15*i*L)-(P^2);
F=2.56-(((0.02*(P^2))./ A));
n=real(sqrt(F));
k=imag(sqrt(F));
R=(((n-1).^2)+k.^2)./(((n+1).^2)+k.^2);
file=[L;R];
file=file';
plot(L,R)
```

APÊNDICE 4

O PROGRAMA DE SIMULAÇÃO DE ESPECTROS DE
REFLECTÂNCIA COM TRÊS OSCILADORES

```
%simula um espectro de reflectância com três osciladores
FE=4000;
P=300;
Q=700;
T=1100;
L=(linspace(0,(FE-1),FE));
A=(L.^2)+(15*i*L)-(P^2);
B=(L.^2)+(15*i*L)-(Q^2);
C=(L.^2)+(15*i*L)-(T^2);
F=2.56-(((M*(P^2))./A)+((0.1*(Q^2))./B)+((0.1*(T^2))./C));
n=real(sqrt(F));
ka=imag(sqrt(F));
R=(((n-1).^2)+ka.^2)./(((n+1).^2)+ka.^2);
```